

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ ПИРАЗИНАМИ

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

^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 элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

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

* e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023, после доработки 14.11.2023, принята к публикации 15.11.2023

Изучена экстракция U(VI), Th(IV), Am(III) и лантанидов(III) из растворов азотной кислоты растворами фосфорилированных пиразинов в органических растворителях. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента и концентрации HNO₃ в водной фазе на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. Установлено, что среди изученных соединений наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах обладает диоксид бис(дифенилфосфин)хиноксалина.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), америций(III), лантаниды(III), фосфорилированные пиразины.

DOI: 10.31857/S0033831123060059, **EDN:** NZEFZO

В процессах переработки отработанного ядерного топлива для концентрирования и разделения актинидов и лантанидов широко используются экстракционные методы [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах обладают полифункциональные фосфорорганические реагенты [2–5]. Опубликовано большое число работ, посвященных использованию амидов N-гетероциклических карбоновых и дикарбоновых кислот для разделения актинидов и лантанидов [6–10]. В последнее время возрос интерес к исследованию экстракционных свойств N,O-донорных лигандов, имеющих в своем составе фосфиноксидные фрагменты, закрепленные на N-гетероциклическом каркасе [11–13]. Например, 2,6-(дифенилфосфорил)пиридин, содержащий как «жесткие» P=O-донорные центры, так

и пиридиновый атом азота, который является «мягким» донором, показал высокую селективность при разделении пар Am/Eu и Am/Cm [11].

Ранее нами были исследованы экстракционные свойства 2,3-(дифенилфосфорил)пиридина в азотнокислых средах [14, 15]. Это соединение содержит две фосфорильные группы, присоединенные к N-гетероциклическому фрагменту. Известно, что диоксиды алкилендифосфинов обладают высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам. Природа мостика между двумя дифенилфосфорильными группами молекулы диоксидов дифосфинов существенно влияет на их экстракционную способность [16]. Диоксид тетрафенилэтилендифосфина экстрагирует актиниды и лантаниды из азотнокислых растворов значительно менее эффективно, чем диоксид тетрафенилме-

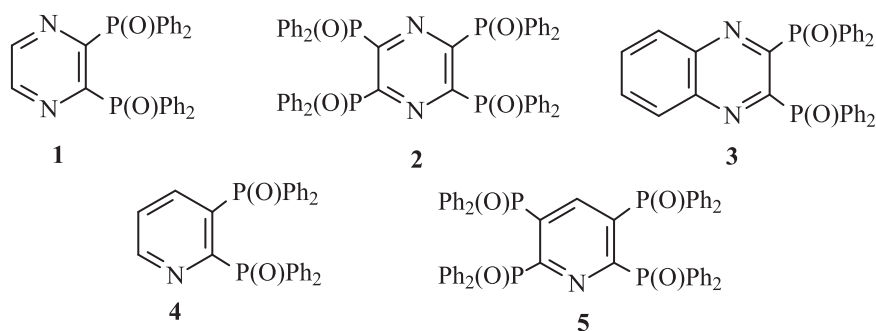


Схема 1.

тилендифосфина (ТФМДФО) [16]. Это связано с тем, что увеличение длины алкиленового мостика в молекуле ТФМДФО приводит к разрушению системы сопряженных связей, возникающих при образовании шестичленного хелатного цикла в результате комплексообразования ТФМДФО с ионами актинидов и лантанидов [16]. В то же время замена в молекуле диоксида этиленового мостика между фосфорильными группами на виниленовый приводит к восстановлению системы сопряженных связей, несмотря на образование семичленного цикла при комплексообразовании этого лиганда с ионами металлов [17–19]. Это приводит к значительному повышению коэффициентов распределения U(VI) и Am(III) при их экстракции из азотнокислых растворов [17–19]. По этой же причине замена этиленового мостика на *o*-фениленовый [20, 21] или пиридиновый [15] фрагменты приводит к резкому повышению коэффициентов распределения актинидов и лантанидов.

Цель данной работы – исследование влияния строения фосфорилированных пиразинов на эффективность экстракции актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов. Для этого рассмотрено межфазное распределение U(VI), Th(IV), Am(III) и Ln(III) между растворами HNO₃ и органической фазой, содержащей соединения 1–3. Эффективность экстракции ионов металлов этими экстрагентами сопоставлена с данными по экстракции фосфорилированными пиридинами 4 и 5 [15] (Схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений 1–3 описан в работе [22]. В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, нитробензол и хлороформ мар-

ки х.ч. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Распределение Ln(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали в интервале концентрации HNO₃ 0.3–7.0 моль/л. 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 х.ч.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притёртыми пробками при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объёмов 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 2 (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 10%. 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.

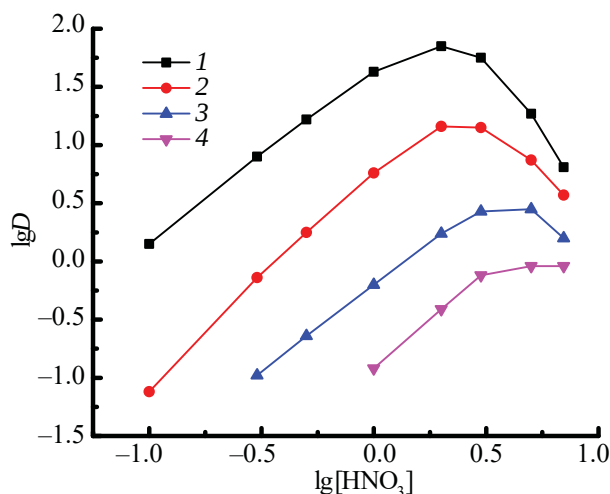


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U (1, 3) и Th (2, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.0002 моль/л соединений 3 (1, 3) и 2 (2, 4) в дихлорэтано.

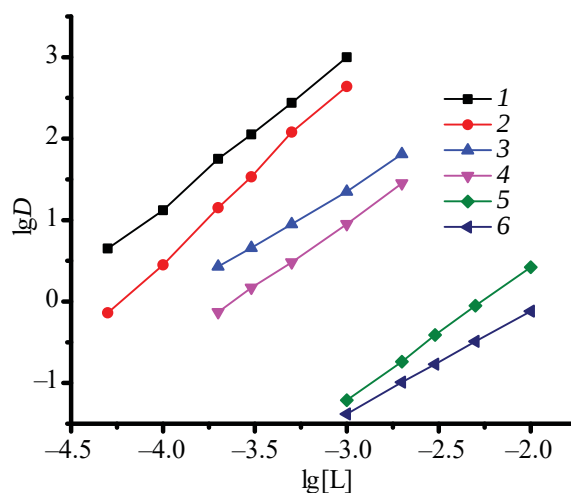


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения U (1, 3, 6) и Th (2, 4, 5) от концентрации соединений 1 (5, 6), 2 (3, 4) и 3 (1, 2) в дихлорэтано при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

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 1 и 3 в дихлорэтано (рис. 1). Наблюдаемая при этом зависимость D – $[\text{HNO}_3]$ 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.

Сопоставление данных по экстракции U(VI) и Th(IV) реагентами 1–5 (табл. 1) показало, что соединения 1 и 2 с пиразиновыми фрагментами между P(O)-группами экстрагируют эти ионы значительно менее эффективно, чем диоксиды 4 и 5 с пиридиновыми группами. Из рассмотренных фосфорилированных пиразинов экстрагент 3, в молекуле которого две P=O-группы связаны хиноксалиновым циклом, извлекает U(VI) и Th(IV) в органическую фазу наиболее эффективно. Отметим, что соединения 2–5 экстрагируют U(VI) более эффективно, чем Th(IV), тогда как при экстракции диоксидом 1, а также ТФМДФО $D_{\text{Th}} > D_{\text{U}}$.

Методом сдвига равновесия показано, что соединения 1–3 экстрагируют U(VI) из азотнокислых растворов в виде моно- и дисольватов (тангенс угла наклона зависимостей $\lg D_{\text{U}}$ – $\lg [\text{L}]$ составляет 1.26 ± 0.1 , 1.37 ± 0.11 и 1.74 ± 0.1 для соединений 1, 2 и 3

соответственно) (рис. 2). Соединение 3 экстрагирует Th(IV) в виде ди- и трисольватов, а соединения 1 и 2 – в виде моно- и дисольватов (тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Th}}$ – $\lg [\text{L}]$ составляет 1.64 ± 0.1 , 1.57 ± 0.11 и 2.25 ± 0.1 для соединений 1, 2 и 3 соответственно).

Сопоставление данных по экстракции ионов Ln(III) из азотнокислых растворов реагентами 1–4 (рис. 3) показало, что соединение 1 с пиразиновым фрагментом между P(O)-группами экстрагирует ионы Ln(III) значительно менее эффективно, чем соединение 4 с пиридиновым фрагментом. Увеличение числа фосфорильных групп в молекуле соединения 2 по сравнению с соединением 1 приводит к увеличению его экстракционной способности по отношению к легким и тяжелым лантанидам(III). При экстракции Eu(III)–Tb(III) значения D_{Ln} несколько больше в системе с 1, чем с 2.

Таблица 1. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединений 1–5 в дихлорэтано из раствора 3 моль/л HNO_3

Соединение, концентрация (моль/л)	$\lg D_{\text{U}}$	$\lg D_{\text{Th}}$
1, 0.01	–0.12	0.42
2, 0.001	1.35	0.95
3, 0.001	3.0	2.64
4, 0.001 [15]	3.15	2.25
5, 0.001 [15]	3.0	1.81

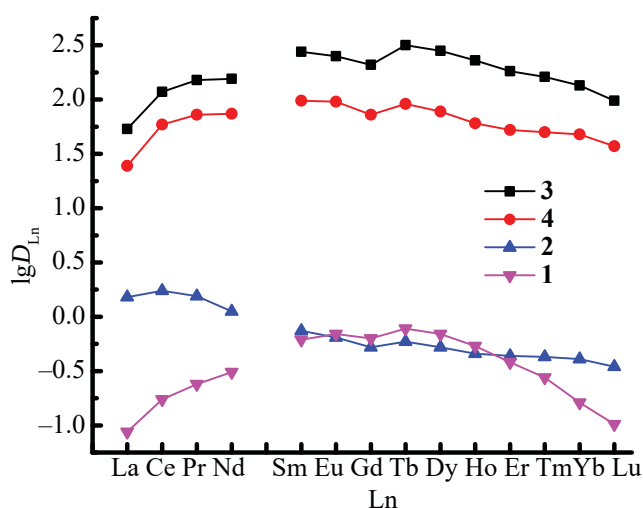


Рис. 3. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.05 моль/л соединений 1–4 в дихлорэтано из растворов 3 моль/л HNO_3 .

Соединение **3**, в молекуле которого две $\text{P}=\text{O}$ -группы связаны хиноксалиновым циклом, экстрагирует Ln(III) наиболее эффективно. Ранее методами ИК, ЯМР ^{31}P спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что в комплексах Ce(III) и Nd(III) координация лиганда **3** осуществляется только за счет $\text{P}=\text{O}$ -групп по хелатному типу [23].

При изучении влияния концентрации HNO_3 в водной фазе на экстракцию Ln(III) и Am(III) раствором соединения **3** в дихлорэтано получены зависимости $D-[\text{HNO}_3]$ с максимумом (рис. 4). Положе-

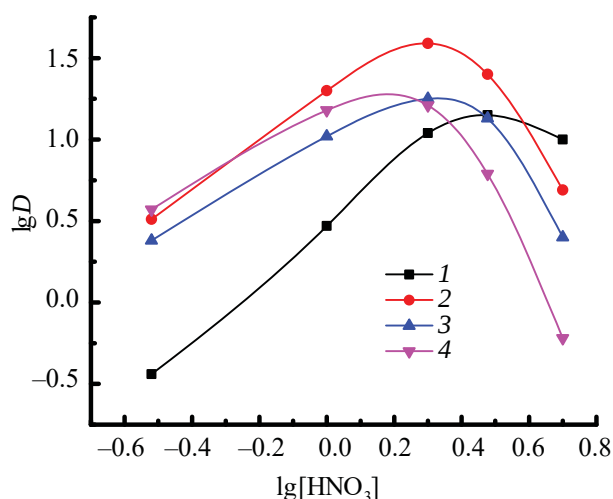


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Lu(III) (1), Eu(III) (2), La(III) (4) и Am(III) (3) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.02 моль/л соединения **3** в дихлорэтано.

ние максимума на кривой зависимости $D-[\text{HNO}_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы по мере увеличения атомного номера лантанида от La(III) к Lu(III). Во всем исследованном диапазоне концентрации HNO_3 Am(III) экстрагируется соединением **3** менее эффективно, чем Eu(III) (рис. 4). При экстракции Am(III) и Ln(III) из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.02 моль/л соединения **3** в дихлорэтано коэффициент разделения Am(III) и Eu(III) составляет 0.48. Ранее было

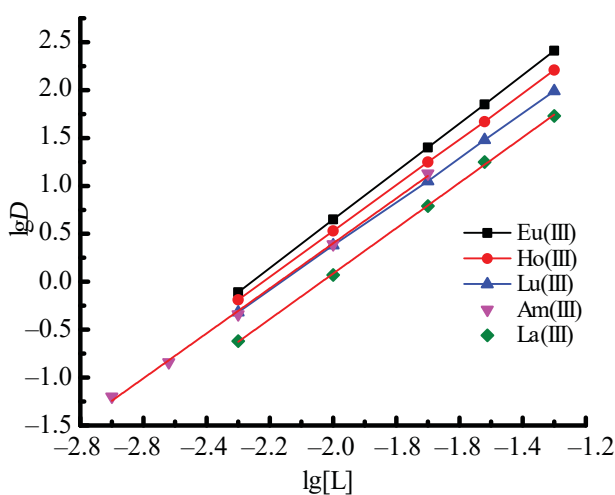


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) и Am(III) от концентрации соединения **3** в дихлорэтано при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 .

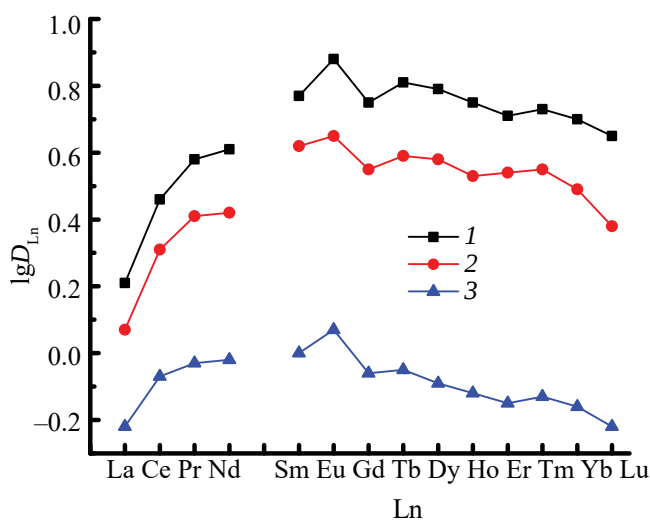


Рис. 6. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения **3** в нитробензоле (1), дихлорэтано (2) и хлороформе (3) из растворов 3 моль/л HNO_3 .

показано, что соединение **4** также экстрагирует Am(III) из растворов HNO_3 менее эффективно, чем Eu(III) [15].

Стехиометрическое соотношение Ln(III), Am(III): экстрагент **3** в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 5) показали, что соединение **3** в дихлорэтане экстрагирует Ln(III) и Am(III) из азотнокислых растворов в форме ди- и трисольватов.

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность экстракции Ln(III) соединением **3** из азотнокислых растворов. Значения D_{Ln} возрастают в ряду хлороформ < дихлорэтан < нитробензол по мере увеличения их полярности и сольватирующей способности (рис. 6). Следует отметить, что в системе с соединением **3** величина D_{Eu} увеличивается при переходе от дихлорэтана к нитробензолу в 1.9 раза, тогда как такой переход в системе с ТФМДФО сопровождается увеличением D_{Eu} в 33.6 раза [24].

Представленные данные показали, что экстракционная способность фосфорилированных пиразинов по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах ниже, чем у фосфорилированных пиридинов и бензолов. Возможной причиной этого является изменение электроноакцепторных свойств гетероароматического фрагмента между фосфорильными группами молекул этих соединений. В отличие от 2,6-(дифенилфосфорил)пиридина соединения **1–3** не проявляют заметной селективности при экстракции Am(III) и Eu(III). Наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к рассмотренным ионам обладает диоксид бис(дифенилфосфин)хиноксалина. Этот экстрагент может найти применение для эффективного извлечения актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2023 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИФХЭ РАН и ИНЭОС РАН. Синтез исследуемых соединений выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00329).

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.
<https://doi.org/10.1039/C9QO00242A>
5. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. N 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>
6. *Бабаин В.А., Аляпышев М.Ю., Смирнов И.В.* // *Радиохимия.* 2006. Т. 48. С. 369.
7. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Ткаченко Л.И.* // *Радиохимия.* 2014. Т. 56. С. 481.
8. *Ustynyuk Yu.A., Gloriov 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.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2014.915666>
9. *Alyapyshev M., Babain V., Borisova N., Eliseev I., Kirsanov D., Kostin A., Legin A., Reshetova M., Smirnova Z.* // *Polyhedron.* 2010. Vol. 29. P. 1998.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.03.021>
10. *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.
<https://doi.org/10.1039/C6RA08946A>
11. *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>
12. *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>
13. *Konopkina E.A., Matveev P.I., Kharcheva A.V., Sumyanova T.B., Rozdeev A.S., Novichkov D.A.,*

- Trigub A.L., Kalle P., Kirsanova A.A., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Borisova N.E. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2023. Vol. 41. P. 627.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2023.2214175>
14. 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>
 15. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Костикова Г.В., Федосеев А.М., Брель В.К. // *Радиохимия.* 2023. Т. 65, № 6. С. 526–531.
 16. Розен А.М., Крупнов Б.В. // *Успехи химии.* 1996. Т. 65, № 11. С. 1052; Rozen A.M., Krupnov B.V. // *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65, № 11. P. 973.
<https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
 17. Беркман З.А., Бертина Л.Э., Кабачник М.И., Косых В.Г., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Розен А.М., Юдина К.С. // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 2. С. 210.
 18. 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.
 19. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // *Радиохимия.* 1983. Т. 25, № 5. С. 609.
 20. 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. P. 1479.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222080163>
 21. Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Brel V.K. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2020. Vol. 38. P. 166.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1708001>
 22. Smirnova E.V., Artyushin O.I., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // *Mendeleev Commun.* 2022. Vol. 32. P. 664.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.032>
 23. Матросов Е.И., Старикова З.А., Ходак А.А., Нифантьев Э.Е. // *ЖНХ.* 2003. Т. 48. С. 2008.
 24. Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Киселева Р.Н., Нестерова Н.П., Поликарпов Ю.М., Кабачник М.И. // *Радиохимия.* 1993. Т. 35, № 1. С. 50.

Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solutions with Phosphorylated Pyrazines

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

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

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

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

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

* e-mail: v_brel@mail.ru

The extraction of U(VI), Th(IV), Am(III), and lanthanides(III) from nitric acid solutions with solutions of phosphorylated pyrazines in organic solvents has been studied. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and 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 was considered. It has been established that among the studied compounds, bis(diphenylphosphine)quinoxaline dioxide has the highest extraction ability with respect to actinides and lanthanides in nitric acid media.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), americium(III), lanthanides(III), phosphorylated pyrazines.