

УДК 561

ПРОИЗВОДНЫЕ (2-КАРБАМОИЛЭТИЛ)ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДОВ: СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ И ЛАНТАНИДАМ

© 2024 г. А. М. Сафиулина^{a, b, *}, А. В. Лизунов^a, Е. И. Горюнов^c,
Г. В. Бодрин^c, И. Б. Горюнова^c, Т. В. Стрелкова^c, М. С. Григорьев^d,
В. К. Брель^c, И. Г. Тананаев^{e, f}

^aВысокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. академика А.А. Бочвара, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

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

^dИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^eФедеральный исследовательский центр “Кольский научный центр РАН”, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

^fИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,
Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: AMSafiulina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.

После доработки 08.08.2023 г.

Принята к публикации 04.09.2023 г.

Из коммерчески доступных реагентов — дифенилхлорфосфина и акриламидов синтезирована серия (2-карбамоилэтил)дифенилфосфиноксидов (КЭФО). Исследовано влияние на экстракционные свойства КЭФО по отношению к актинидам и лантанидам количества лигандирующих фрагментов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})$, природы олигоильного радикала, связывающего эти фрагменты, а также наличия в молекуле КЭФО дополнительных центров координации. Установлено, что наибольшей эффективностью при экстракции актинидов обладает N,N'-метилден-бис[3-(дифенилфосфорил)пропионамид] (III), в котором два дифенилфосфорилпропионильных радикала связаны жестким HNCH_2NH -линкером (степень извлечения U(VI) достигает ~73%, а Th(IV) — ~85%), в то время как в случае лантанидов, напротив, существенное преимущество имеет лиганд V, содержащий максимальное количество такого рода фосфорилкарбонильных радикалов, присоединенных к конформационно-нежесткой азотистой гетероциклической матрице, а также КЭФО (II), содержащий дополнительную $\text{C}=\text{O}$ -группу в алкильном радикале, присоединенном к атому азота карбамоильного фрагмента (при использовании этого соединения экстракция гадолиния близка к 92%). Полученные данные показывают, что на основе (2-карбамоилэтил)дифенилфосфиноксидной структуры могут быть созданы высокоэффективные и селективные экстрагенты как 4f-, так и 5f-элементов.

Ключевые слова: экстракция, актиниды, лантаниды, фосфорорганические соединения, (2-карбамоилэтил)дифенилфосфиноксиды

DOI: 10.31857/S0044457X24010124 EDN: ZZALGW

ВВЕДЕНИЕ

Анализ многолетних систематических исследований в области экстракции актинидов и лантанидов позволяет считать применяемые в качестве экстрагентов элементоорганические соединения с координирующим центром у атома фосфора наиболее эффективными для выделения этих f-элементов [1–5].

Преимуществом фосфорорганических экстрагентов является возможность варьировать координирующие свойства лигандов путем изменения их

структуры при замещении радикалов у атома фосфора, изменения длины и конформационной формы линкера, соединяющего лигандирующие группы молекулы. Кроме того, введение дополнительной координирующей как фосфорильной, так и карбонильной или карбамоильной группировки в структуру молекулы фосфорорганического экстрагента открывает новые возможности для повышения эффективности и селективности при выделении

целевых элементов из многокомпонентных растворов [6–9].

Например, введение дополнительной фосфорильной группы в структуру монодентатного фосфорорганического соединения приводит к образованию диоксидов дифосфинов, относящихся к классу бидентатных фосфорорганических соединений (БНФОС). Эти соединения были исследованы в качестве экстрагентов для выделения актинидов и лантанидов и показали высокую экстракционную способность. Было также изучено влияние на эффективность извлечения *f*-элементов с использованием симметричных и несимметричных диоксидов дифосфинов таких структурных факторов, как природа линкера, соединяющего две фосфорильные группы, и характер заместителей у атомов фосфора. Кроме того, был выявлен эффект аномального арильного упрочнения комплекса металл–лиганд при экстракции *f*-элементов, основанный на образовании шестичленного цикла при комплексообразовании и наличии у атома фосфора идентичных арильных фрагментов [10–14].

Несмотря на высокую экстракционную способность диоксидов дифосфинов по отношению к *f*-элементам, данные соединения, к сожалению, не нашли практического применения вследствие трудной доступности этих БНФОС, а также ограниченной растворимости как исходных лигандов, так и экстрагированных комплексов металл–лиганд в большинстве органических растворителей. При замене одной фосфорильной группы у диоксидов метилendifосфинов на карбамоильную $[-C(O)N<]$ синтез соответствующих БНФОС значительно упрощается, однако экстракционная способность продуктов синтеза – карбамоилметилфосфиноксидов (КМФО) по отношению к *f*-элементам, по сравнению с исходными диоксидами дифосфинов, несколько снижается [13–19].

При этом с практической точки зрения КМФО оказались более перспективными в технологии разделения *f*-элементов как из-за более простого синтеза этих БНФОС, так и вследствие лучшей совместимости данных лигандов и их комплексов с доступными органическими растворителями. Вместе с тем селективность большинства соединений класса КМФО при разделении актинидов и лантанидов оказывается недостаточной.

Введение дополнительных координирующих центров в структуру КМФО дает потенциальную возможность варьировать комплексообразующую способность и влиять на селективность при экстракции, что может обеспечить дополнительные преимуще-

ства при разделении актинидов и лантанидов. В частности, в работах [20–22] исследованы экстракционные свойства оригинальных фосфорилазотистых соединений общей формулы $Ph_2P(O)CH[CH_2C(O)N<]C(O)N<$, представляющих собой гибридные структуры, в молекуле которых одновременно присутствуют фрагменты функционально замещенных КМФО и их ближайших гомологов – (2-карбамоилэтил)фосфиноксидов (КЭФО).

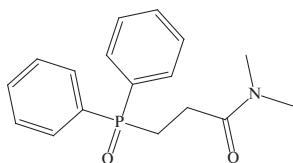
Что касается КЭФО, для которых, согласно данным квантово-химических расчетов, основность атомов кислорода обеих лигандирующих групп – фосфорильной и карбамоильной – должна быть несколько выше, чем у соответствующих КМФО, а образование в случае КЭФО хелатных семичленных комплексов с нитратами лантанидов энергетически предпочтительнее, чем шестичленных хелатов при использовании в качестве лигандов КМФО [23], то ранее упоминалось о синтезе и исследовании экстракционных характеристик лишь КЭФО, содержащих Р,Р-диалкил- [24, 25] и Р-арил-Р-алкилфосфорильные фрагменты [26, 27]. Необходимо отметить, что в обоих случаях речь шла о единичных представителях этих типов КЭФО, а экстракцию систематически исследовали в отношении только одного из *f*-элементов – америция(III). Более того, какая-либо информация об экстракционной способности по отношению к *f*-элементам Р,Р-диарилированных КЭФО в литературе отсутствует, в то время как соединения именно этого типа, прежде всего дифенильные производные, должны по аналогии с соответствующими КМФО [19] являться потенциально наиболее интересными с точки зрения использования на практике.

В настоящей работе с целью создания новых высокоэффективных и селективных экстрагентов для *f*-элементов осуществлен синтез ряда N-моно- и N,N-дизамещенных Р,Р-дифенилфосфорилсодержащих КЭФО (I–V), а также исследовано влияние структуры этих соединений на их экстракционные свойства по отношению к лантанидам и актинидам. При этом рассмотрено влияние на их экстракционную способность введения (по аналогии с КМФО) в молекулу лиганда дополнительных центров координации, количества лигандирующих $Ph_2P(O)CH_2CH_2C(O)-$ фрагментов, а также природы линкеров, разделяющих эти фрагменты.

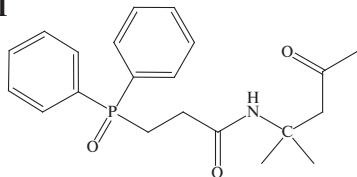
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Учитывая, что необходимым условием для максимально полной реализации на практике потенциала любых экстрагентов является наличие

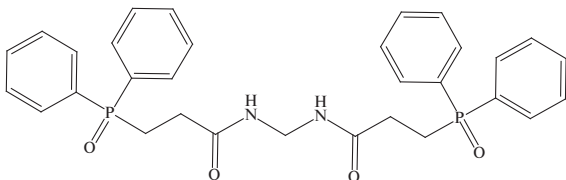
I



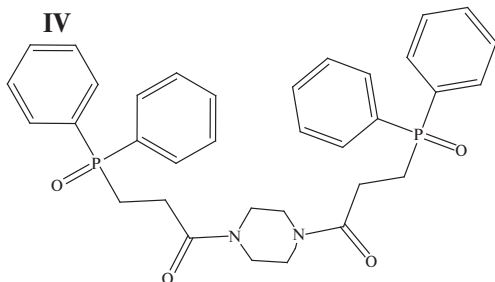
II



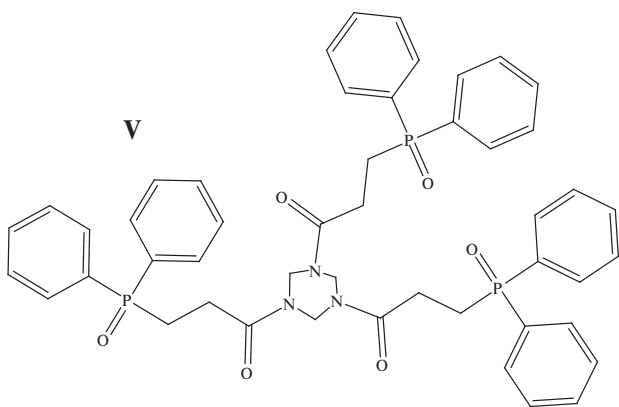
III



IV

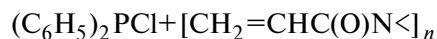


V

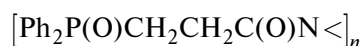
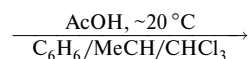


простых, эффективных и коммерчески привлекательных способов их получения, в рамках настоящей работы на примере лигандов I–V был создан первый отвечающий указанным критериям общий метод синтеза P,P-дифенилзамещенных КЭФО, который заключается во взаимодействии производимого в промышленных масштабах и достаточно дешевого дифенилхлорфосфина (ДФХФ) с амидами акриловой кислоты¹ в присутствии ледяной AcOH в среде под-

ходящих абсолютных органических растворителей (бензол, ацетонитрил, хлороформ) (схема 1).



ДФХФ

 $n = 1-3$

(I)–(V)

Схема 1

Все эти реакции протекают при комнатной температуре и позволяют получать с достаточно высоким выходом (~60–80%) как потенциально бидентатные P,P-дифенилфосфорилированные КЭФО, так и более сложные олигодентатные структуры, в том числе содержащие несколько лигандирующих фрагментов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}<$. Строение синтезированных соединений было подтверждено методом ЯМР-спектроскопии (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), а амидов I, III, IV – кроме того, при помощи РСА: депозиты CCDC 2268302–2268304 соответственно.

Методики синтеза лигандов I–V, их константы, результаты элементного анализа, данные спектров ЯМР и РСА приведены в Приложении.

Исследование экстракции металлов. В работе использовали хлороформ (х. ч.), арсеназо III (ч. д. а.), HNO_3 (ос. ч.), ГСО 8363-2003 закись-окись урана, аттестовано на содержание урана $84.784 \pm 0.016\%$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.). Растворы готовили объемно-весовым методом. Водные растворы готовили в бидистиллированной воде, растворы нитратов исследуемых элементов – растворением навески соответствующего нитрата в 0.01 моль/л растворе HNO_3 . Концентрацию растворов нитратов металлов (0.1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [28] с использованием спектрофотометра Cary 5000 Scan (Varian). Концентрацию растворов HNO_3 определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л раствором NaOH с использованием pH-метра/кондуктометра S470 SevenExcellence™ (MettlerToledo) с точностью ± 0.01 ед. pH.

Исследование экстракции катионов металлов выполняли по следующей методике. В пробирку с притертой пробкой вносили 1.5 мл раствора азотной кислоты, концентрация которой варьировалась от 0.052 до 5.0 моль/л, 0.5 мл 0.1 ммоль/л раствора нитрата металла, 2 мл 0.01 моль/л раствора лиганда

¹ Акриламиды, применяемые в синтезе этих лигандов, также находятся в коммерческом доступе.

в хлороформе. Фазы перемешивали в течение 20 мин в ротаторе. Время установления равновесия экстракции проверяли, увеличивая время контакта фаз до 120 мин, коэффициенты распределения при этом не изменялись. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием. После разделения фаз концентрацию катионов металлов в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [28]. Для каждой концентрации проводили не менее пяти независимых опытов. Суммарная погрешность результатов составила ~20%, учитывая не исключенную и случайную составляющие. Соответственно, доверительный интервал определяемых концентраций металлов в эксперименте составил 0.002 ммоль/л.

Все эксперименты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Коэффициенты распределения при экстракции ($D = [M]_{\text{орг}}/[M]_{\text{водн}}$) определяли по разности при постоянных концентрациях экстрагента (0.01 моль/л в хлороформе) и исходных концентрациях металла в эксперименте (0.025 ммоль/л в водной фазе).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция урана(VI)

Экстракционная способность соединений I–V исследована с использованием растворов уранил-нитрата в качестве модельного объекта шестивалентных актинидов. Изучена экстракция урана(VI) из растворов азотной кислоты различной концентрации 0.01 моль/л растворами I–V в хлороформе (рис. 1). Зависимость коэффициентов распределения (D_U) от концентрации азотной кислоты носит симбатный характер для всех исследованных лигандов: наблю-

дается рост D_U с увеличением концентрации HNO_3 от 0 до 2 моль/л, при дальнейшем увеличении концентрации HNO_3 коэффициенты распределения практически не меняются. Эффективность извлечения в органическую фазу зависит от строения лиганда: коэффициенты распределения увеличиваются в ряду $\text{I} < \text{II} < \text{IV} < \text{V} < \text{III}$. При этом степень извлечения в одну стадию при использовании лигандов I и II находится в диапазоне от 24 до 30%, для лигандов IV и V составляет ~55%, а для соединения III достигает ~73% при соотношении фаз 1 : 1. Наблюдаемый характер зависимости коэффициента распределения от концентрации азотной кислоты для лигандов разного строения позволяет сделать следующие выводы: соединения I и II характеризуются близкой и сравнительно низкой экстракционной способностью вследствие наличия в молекулах этих лигандов лишь по одной фосфорильной группе. При этом количество присутствующих карбонильных групп мало влияет на эффективность комплексообразования, что вполне согласуется с полученными нами ранее результатами исследования экстракционной способности структурно близких к лигандам I и II β -дифенилфосфорилированных алканолов и алкандионов [29, 30]. Эффективность экстракции закономерно возрастает с введением в молекулы лигандов дополнительных фосфорильных групп (соединения III–V), при этом наибольшей эффективностью комплексообразования обладает лиганд III с двумя $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ -фрагментами, связанными коротким жестким метиленовым линкером, что создает наиболее благоприятные условия для формирования стабильной лигандирующей полости и, как следствие этого, обеспечивает наилучшие

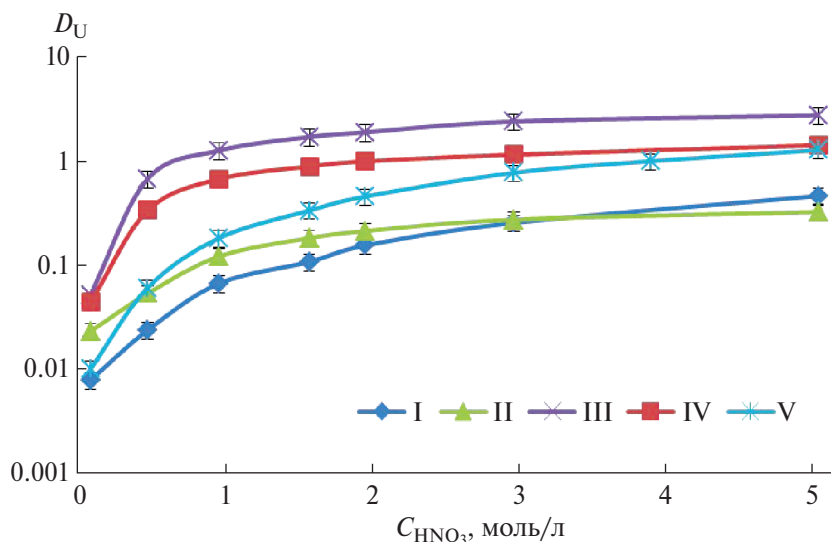


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения урана(VI) от концентрации азотной кислоты при экстракции 0.01 моль/л растворами соединений I–V в хлороформе при содержании 0.025 ммоль/л урана(VI) в исходном растворе.

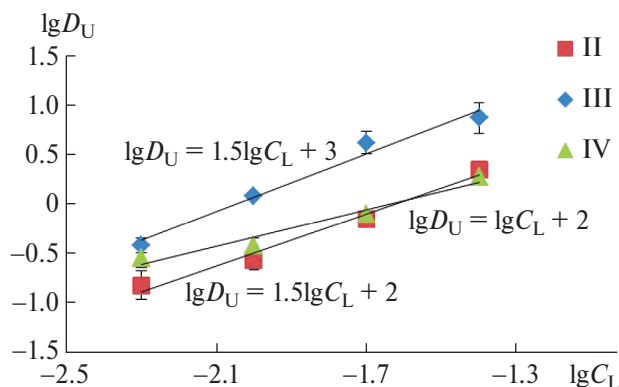
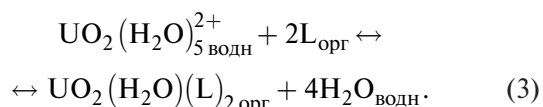
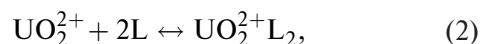
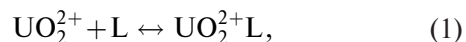


Рис. 2. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения U(VI) от концентрации лиганда C_L при экстракции соединениями II, III и IV из 1 моль/л HNO_3 в CHCl_3 (исходная концентрация нитрата уранила в водной фазе 0.025 ммоль/л).

экстракционные характеристики. При этом, хотя соединения IV и V также содержат в молекуле несколько такого рода фосфорилсодержащих фрагментов, пространственная удаленность этих фрагментов друг от друга (особенно в случае лиганда IV) и существенно менее жесткий характер соответствующих олигоазотсодержащих гетероциклических матриц несомненно затрудняют образование лигандирующего ансамбля и закономерно снижают относительную эффективность экстракции.

Методом сдвига экстракционного равновесия при варьировании концентрации лиганда были установлены составы комплексных соединений лигандов II–IV с катионом уранила. Так, для соединений II и III характерно образования как моно-, так и бислигандных комплексов (наблюдаемый угловой ко-

эффициент билогарифмической зависимости на рис. 2 близок к 1.5), в то время как в случае соединения IV в смеси присутствует преимущественно монолигандный комплекс и, возможно, гидратированная форма (см. уравнения (1)–(3)) [30].



Экстракция тория(IV)

Зависимость коэффициентов распределения (D_{Th}) от концентрации азотной кислоты аналогична описанной выше для экстракции нитрата уранила и носит симбатный характер для всех исследованных лигандов, кроме соединения I, в случае которого наблюдается максимум D_{Th} при концентрации HNO_3 0.5 моль/л (рис. 3). Подобный характер зависимости типичен для случая монодентатной координации металла с лигандом [13, 14, 31]. Как и в случае с U(VI), коэффициенты распределения Th(IV) увеличиваются в ряду $\text{I} < \text{II} < \text{IV} < \text{V} < \text{III}$, но зависимость D_{Th} от структуры лиганда имеет более ярко выраженный характер. Так, степень извлечения Th(IV) в одну стадию для соединений I и II ниже, чем для U(VI), и составляет < 10% при концентрации $\text{HNO}_3 > 0.5$ моль/л. Для соединений IV и V степень извлечения в тех же условиях эксперимента близка к таковой при экстракции U(VI), а для соединения III, вновь продемонстрировавшего наибольшую эф-

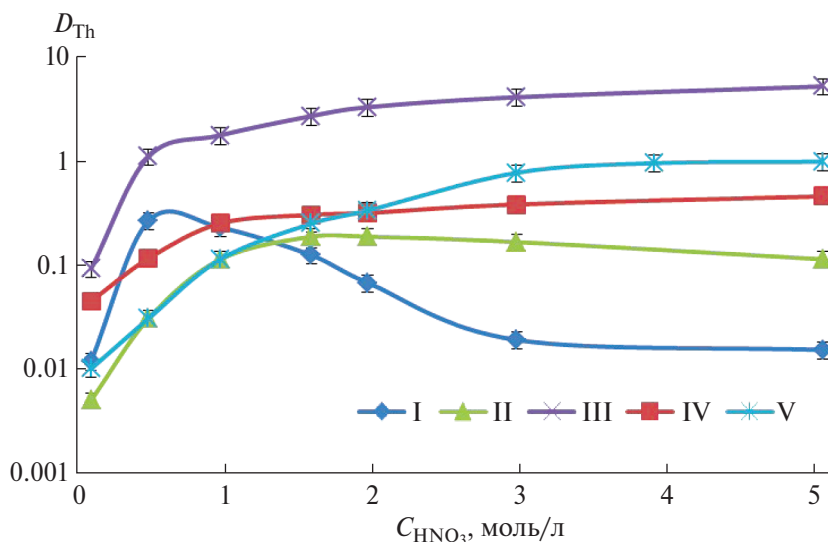


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения тория(IV) от концентрации азотной кислоты при экстракции 0.01 моль/л растворами соединений I–V в хлороформе при содержании 0.025 ммоль/л тория(IV) в исходном растворе.

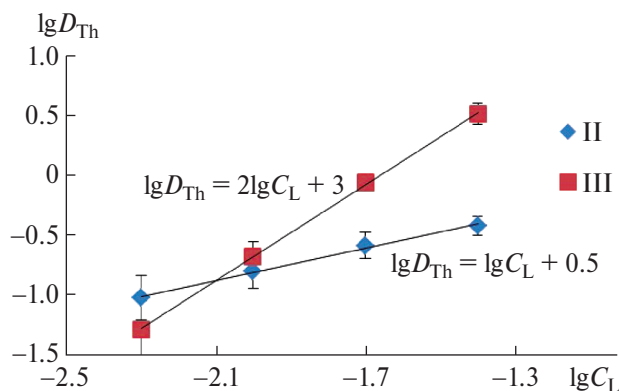
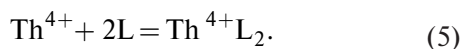
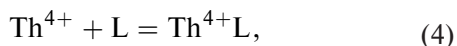


Рис. 4. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения Th(VI) от концентрации лиганда C_L при экстракции соединениями II и III из 1 моль/л HNO_3 в CHCl_3 (исходная концентрация нитрата тория в водной фазе 0.025 ммоль/л).

эффективность экстракции, степень извлечения достигает $\sim 85\%$, что, напротив, несколько выше, по сравнению с U(VI). Рассматривая влияние строения лиганда на эффективность экстракции, можно отметить, что, как и в случае с U(VI), наличие в молекуле дифенилфосфорилированных КЭФО дополнительных карбонильных групп мало влияет на эффективность комплексообразования и экстракции, а интегральную эффективность экстракции определяет количество фрагментов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, их взаимное расположение и конформационная жесткость линкера. Можно обоснованно предположить, что эта тенденция будет общей для шести- и четырехвалентных актинидов.

Как и в случае с U(VI), составы образующихся при экстракции Th(IV) комплексных соединений для лигандов II и III были установлены методом сдвига равновесия при варьировании концентрации лиганда (рис. 4). Соединение II образует преимущественно монолигандный комплекс, в то время как соединение III — бис-лигандный (см. уравнения (4), (5)).



Экстракция лантанидов

Для изучения экстракции лантанидов были использованы те же методики, что и для исследования экстракции урана и тория. Зависимость коэффициентов распределения D_{Ln} от концентрации азотной кислоты, представленная на рис. 5, имеет сходный с актинидами характер в части возрастания и последующего выхода на плато коэффициентов распределения экстрагируемых металлов с ростом концен-

трации азотной кислоты только для лиганда III и в меньшей степени для лиганда IV (рис. 5в и 5г). Для лигандов I, II и V характер зависимости отличается от вышеописанного (рис. 5а, 5б и 5д соответственно), в частности, в случае двух последних соединений при экстракции ими гадолиния(III) наблюдается резкий (особенно заметный у КЭФО II) рост величины D_{Ln} с повышением концентрации HNO_3 , в результате чего степень извлечения этого лантанида из 5 моль/л азотной кислоты в одну стадию достигает 92%. Экстракция лантанидов иттриевой подгруппы в целом протекает более эффективно, чем цериевой, для всех исследованных лигандов. Как известно, эффективность экстракции лантанидов нейтральными фосфорорганическими соединениями следует известному правилу изменения прочности координационных комплексов лантанидов (“гадолиниевый угол”) [32]: $(\text{La} > \text{Nd}) < (\text{Ho} < \text{Yb})$, хотя для исследованных КЭФО селективность в отношении пар тяжелых и легких лантанидов невелика, а заметную селективность проявляет только лиганд II. Так, коэффициенты разделения в парах $\text{Ho}(\text{III})/\text{Nd}(\text{III})$ и $\text{Yb}(\text{III})/\text{La}(\text{III})$ равны соответственно 3.2 и 4.6 при концентрации азотной кислоты 5 моль/л, что позволяет рассматривать данный лиганд как перспективный экстрагент для группового разделения лантанидов.

Особо обращает на себя внимание тот факт, что лиганды, продемонстрировавшие наивысшую экстракционную способность по отношению к актинидам (соединения III и IV), обнаруживают низкую эффективность при экстракции лантанидов и, наоборот, лиганд II², содержащий в молекуле одну фосфорильную группу в сочетании с двумя карбонильными, проявляет высокую экстракционную способность по отношению к лантанидам (особенно к Gd, Ho и Yb), что вполне согласуется с ранее опубликованными данными по экстракции лантанидов дифенилфосфорилированными производными моно- и дикетонов алифатического ряда [29, 30]. Особый интерес представляет лиганд V, демонстрирующий существенную экстракционную способность для актинидов и одновременно показывающий достаточно высокие результаты при экстракции всех

² Именно это соединение, содержащее дополнительный центр координации — кетогруппу, показало наивысшую экстракционную способность по отношению к Gd(III). Необходимо отметить, что ранее существенный положительный эффект, оказываемый на экстракционные характеристики лигандов дополнительным координирующим центром, наблюдали и для других типов фосфоразотистых соединений — фосфиламинов и фосфорилмочевин [33–35].

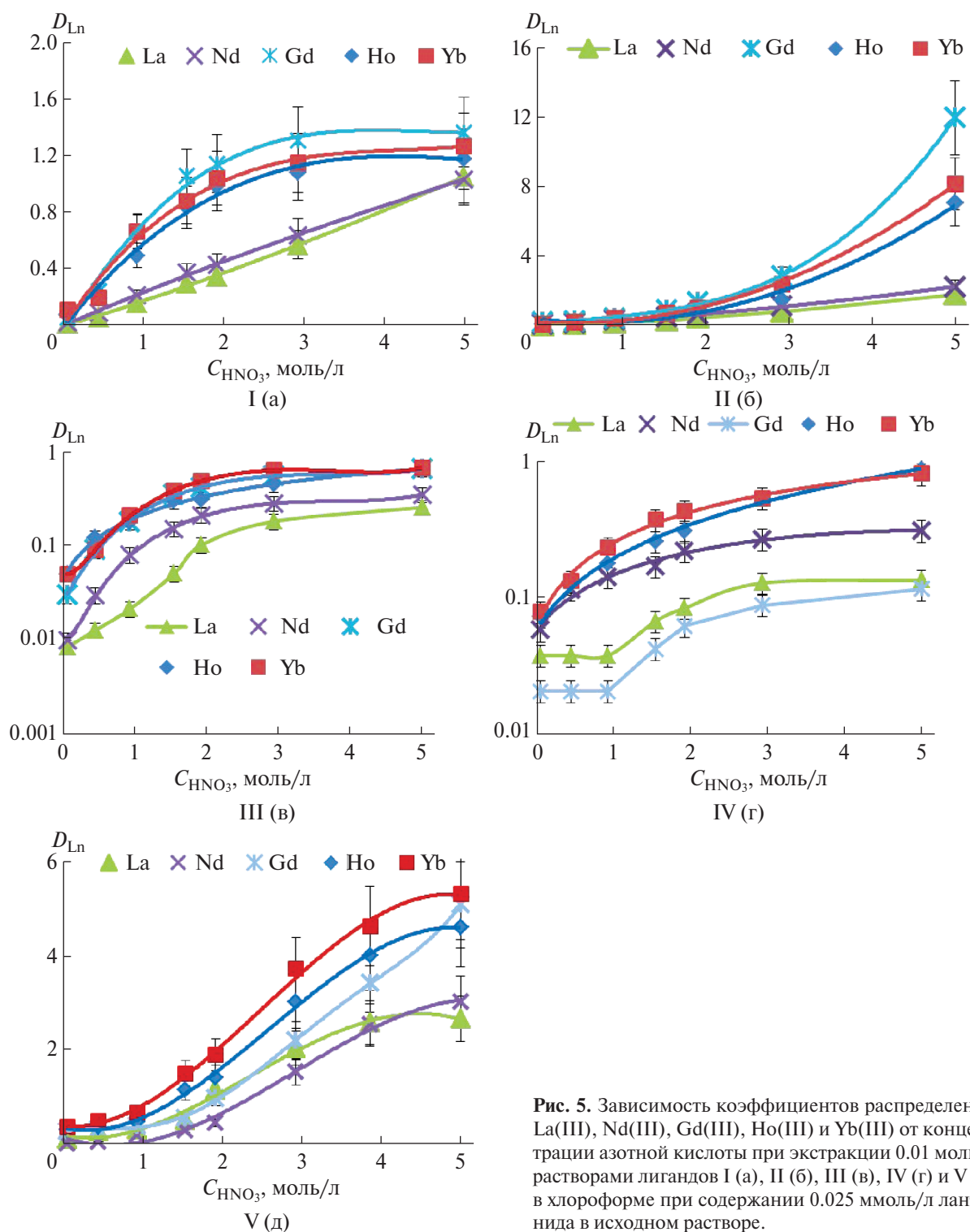


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) и Yb(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции 0.01 моль/л растворами лигандов I (а), II (б), III (в), IV (г) и V (д) в хлороформе при содержании 0.025 ммоль/л лантанида в исходном растворе.

пяти исследованных лантанидов. Проявляемая этим соединением относительно высокая эффективность комплексообразования для катионов f -элементов различных типов, по всей вероятности, может быть связана с тем, что именно у этого соединения количество комплексообразующих фрагментов

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, приходящихся на единицу молекулы лиганда, является максимальным.

Методом сдвига экстракционного равновесия при изменении концентрации экстрагентов II и V установлены составы комплексных соединений с Gd(III) и Nd(III) в растворе 1 моль/л HNO_3 . Для

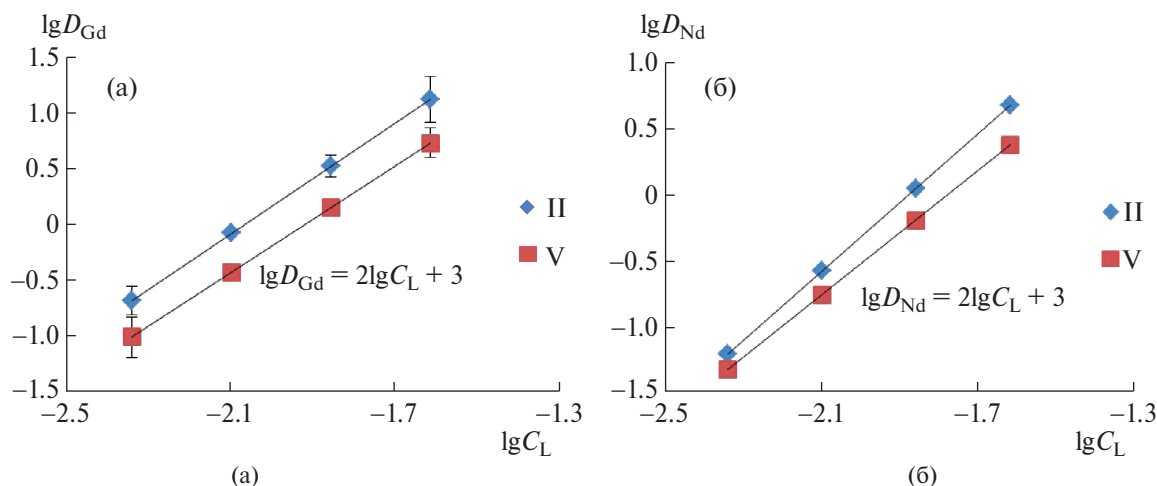


Рис. 6. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения Gd(III) (а) и Nd(III) (б) от концентрации лиганда C_L при экстракции соединениями II и V из 1 моль/л HNO_3 в $CHCl_3$ (исходная концентрация Ln(III) в водной фазе 0.025 ммоль/л).

этих КЭФО характерно образование *бис*-лигандных комплексов: угловой коэффициент линейной зависимости в билогарифмических координатах на рис. 6а и 6б близок к 2. Образование такого рода комплексов вполне согласуется с результатами ранее выполненных исследований комплексообразования лантанидов с родственными бидентатными функционализированными фосфиноксидами $R_2P(O)CH_2C(O)R'$ [36] и $R_2P(O)CH_2C(O)NR'_2$ [3, 37, 38], а также с фосфорилмочевинами $R_2P(O)NHC(O)NHR'$ [39], где было показано, что лантаниды экстрагируются в виде катионных и нейтральных комплексов $[Ln(L)_n(NO_3)_2]^+(NO_3)^-$ и $[Ln(L)_n(NO_3)_3]^0$ при $n=2$. При этом в области малых концентраций HNO_3 лантаниды экстрагируются преимущественно в виде нейтральных комплексов состава $[Ln(L)_n(NO_3)_3]^0$, а с увеличением концентрации кислоты растет содержание комплексов состава $[Ln(L)_n(NO_3)_2]^+(NO_3)^-$, соответственно, возрастают и коэффициенты распределения при экстракции лантанидов [13], что также вполне согласуется с полученными экспериментальными данными.

На рис. 7 представлены количественные характеристики экстракции актинилов и лантанидов КЭФО I–V и эталонным дифенил[(N,N-дибутилкарбамоил)метил]фосфиноксидом (КМФО) из 5 моль/л HNO_3 . Как видно из представленных данных, экстракционная способность КЭФО существенно выше, чем эталонного КМФО, для всех исследованных *f*-элементов, при этом в ходе экстракции актинилов наивысшие значения коэффициентов распределения были получены для соединения III, а при экстракции лантанидов — для соединений II и V. Тот факт, что наблюдаются крити-

ческие различия в эффективности экстракции 4*f*- и 5*f*-элементов одними и теми же экстрагентами, относящимися к классу (2-карбамоилэтил)дифенилфосфиноксидов, по-видимому, свидетельствует о различном характере механизмов комплексообразования для актинилов и лантанидов в исследованных экстракционных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан универсальный метод получения (2-карбамоилэтил)-дифенилфосфиноксидов, делающий в равной степени доступными как относительно простые потенциально бидентатные, так и более сложные олигодентатные представители этого типа соединений. Исследование экстракционной способности синтезированных соединений по отношению к актинидам и лантанидам показало, что такие лиганды являются эффективными экстрагентами как 4*f*-, так и 5*f*-элементов: степень извлечения за одну стадию в случае актинилов достигает ~85%, а для лантанидов доходит до ~92%. Выявлены основные элементы структуры Р,Р-дифенилфосфорилированных КЭФО, наличие которых в молекулах лиганда обеспечивает достижение соответствующими соединениями высокой эффективности экстракции по отношению либо к актинидам, либо к лантанидам. Простота и технологичность разработанного метода синтеза лигандов данного типа и продемонстрированная ими эффективность и селективность экстракции *f*-элементов позволяют сделать вывод о перспективности применения соответствующих, а также структурно близких им соединений для экстракционного концентрирования актинилов и лантанидов

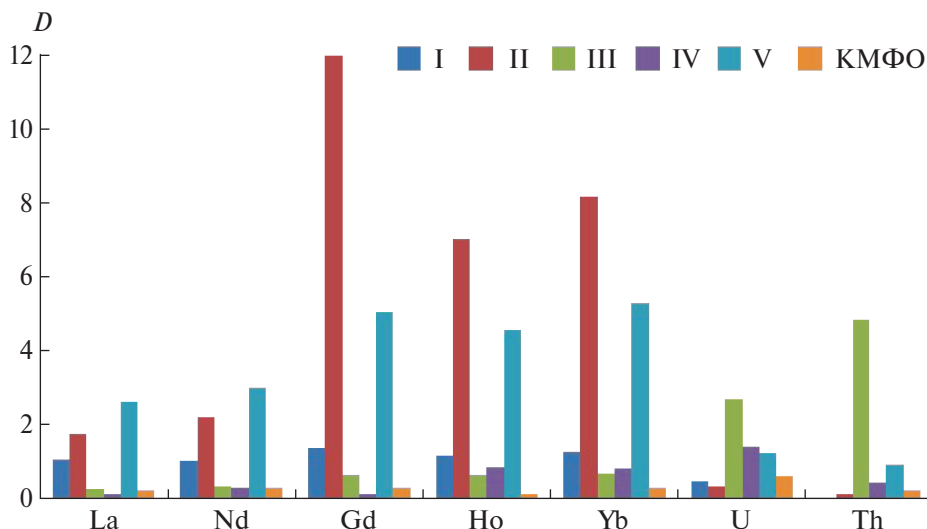


Рис. 7. Коэффициенты распределения *f*-элементов при экстракции 0.01 моль/л растворами КЭФО I–V и КМФО в хлороформе из 5 моль/л HNO_3 .

из азотнокислых растворов и решения иных технологических и аналитических задач.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ с использованием научного оборудования (ЯМР-спектрометры) Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00329).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 257. [Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2016. V. 58. № 3. P. 257. <https://doi.org/10.1134/S1066362216030061>]
2. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 23. P. 7229. <https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
3. Wang C.-Z., Shi W.-Q., Lan J.-H. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 19. P. 10904. <https://doi.org/10.1021/ic400895d>
4. Wang C.-Zh., Lan J.-H., Zhao Yu.-L. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 1. P. 196. <https://doi.org/10.1021/ic301592f>
5. Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P. et al. // Polyhedron. 2018. V. 142. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.12.025>
6. Gorden A.E.V., DeVore II M.A., Maynard B.A. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 7. P. 3445. <https://doi.org/10.1021/ic300887p>
7. Schurhammer R., Erhart V., Troxler L., Wipff G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1999. № 11. P. 2423. <https://doi.org/10.1039/A906720E>
8. Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Дятлова Н.М. и др. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1161. [Kabachnik M.I., Medved' T.Ya., Dyailova N.M. et al. // Russ. Chem. Rev. 1968. V. 37. № 7. P. 503. <https://doi.org/10.1070/RC1968v037n07ABEH001662>]
9. Мاستрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинаев И.Л., Тананаев И.Г. // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2005. Т. 49. № 2. С. 86.
10. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 5. С. 1151.
11. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Радиохимия. 1975. Т. 17. № 2. С. 237.
12. Кабачник М.И., Мясоедов Б.Ф., Мاستрюкова Т.А., Чмутаева М.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 11. С. 2624.
13. Розен А.М. // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 1996. Т. 40. № 6. С. 42.
14. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052. [Rozen A.M., Krupnov B.V. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 11. P. 973. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>]

15. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 2. С. 95. [Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 2. P. 95. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004384>]
16. Matveev P., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N., Petrov V. // Solvent Extr. Ion Exch. 2021. V. 39. № 7. P. 679. <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1856998>
17. Медведь Т.Я., Чмутова М.К., Нестерова Н.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 9. С. 2112.
18. Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Koiro O.E. et al. // J. Radioanal. Chem. 1983. V. 80. № 1–2. P. 63. <https://doi.org/10.1007/BF02517648>
19. Myasoeedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. V. 4. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1080/07366298608917853>
20. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. и др. // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 6. С. 506. [Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkovich A.N. et al. // Radiochemistry. 2002. V. 44. № 6. P. 559.]
21. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. и др. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 5. С. 427. [Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkovich A.N. et al. // Radiochemistry. 2004. V. 46. № 5. P. 461. <https://doi.org/10.1007/s11137-005-0010-0>]
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 4. С. 336. [Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkovich A.N. // Radiochemistry. 2016. V. 58. № 4. P. 338. <https://doi.org/10.1134/s106636221604007x>]
23. Coupez B., Boehme C., Wipff G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 23. P. 5716. <https://doi.org/10.1039b207177k>
24. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. V. 4. № 3. P. 449. <https://doi.org/10.1080/07366298608917877>
25. Gatrone R.C., Kaplan L., Horwitz E.P. // Solvent Extr. Ion Exch. 1987. V. 5. № 6. P. 1075. <https://doi.org/10.1080/07366298708918611>
26. Gatrone R.C., Horwitz E.P., Rickert P.G., Diamond H. // Solvent Extr. Ion Exch. 1989. V. 7. № 5. P. 793. <https://doi.org/10.1080/07360298908962338>
27. Chiarizia R., Horwitz E.P. // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. V. 10. № 1. P. 108. <http://dx.doi.org/10.1080/07366299208918094>
28. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
29. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 12. P. 5162. <https://doi.org/10.1039/c5dt04963f>
30. Сафиулина А.М., Борисова Н.Е., Лизунов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 513. [Safiulina A.M., Borisova N.E., Lizunov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 524. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2204016X>]
31. Матвеева А.Г., Григорьев М.С., Дворянчикова Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 397. [Matveeva A.G., Grigoriev M.S., Dvoryanchikova T.K. et al. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 2. P. 399. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0056-z>]
32. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966. 493 с.
33. Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Матвеева А.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 1. С. 115. [Safiulina A.M., Sinegribova O.A., Matveeva A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 1. P. 108. <https://doi.org/10.1134/S0036023612010196>
34. Сафиулина А.М., Лизунов А.В., Алыпов И.В. и др. // Аналитика. 2022. Т. 12. № 5. С. 340. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.5.340.350>
35. Сафиулина А.М., Борисова Н.Е., Лизунов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1283. [Safiulina A.M., Borisova N.E., Lizunov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 9. P. 1416. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22090100>]
36. Babecki R., Platt A.W.G., Russell D.R. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 171. № 1. P. 25. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84658-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84658-7)
37. Bowen S.M., Duesler E.N., Paine R.T. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 61. P. 155. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)89134-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89134-3)
38. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Нелюбина Ю.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 9. С. 1856. [Sharova E.V., Artyushin O.I., Nelyubina Yu.V. et al. // Russ. Chemic. Bull. 2008. V. 57. № 9. P. 1890. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0255-9>]
39. Матросов Е.И., Горюнов Е.И., Баулина Т.В. и др. // Докл. АН. 2010. Т. 432. № 2. С. 191. [Matrosov E.I., Goryunov E.I., Baulina T.V. et al. // Dokl. Chem. 2010. V. 432. Part 1. P. 136. <https://doi.org/10.1134/S0012500810050058>]

DERIVATIVES OF (2-CARBAMOYL ETHYL)DIPHENYLPHOSPHINE OXIDES: SYNTHESIS AND EXTRACTION PROPERTIES WITH RESPECT TO ACTINIDES AND LANTHANIDES

A. M. Safiulina^{a, b *}, A. V. Lizunov^a, E. I. Goryunov^c, G. V. Bodrin^c,
I. B. Goryunov^c, T. V. Strelkova^c, M. S. Grigor'ev^d, V. K. Brel'^c, I. G. Tananaev^f

^aBochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, 123098 Russia

^bMendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

^cNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

^dFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia

^eFederal Research Center "Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Apatity, 184209 Russia

^fTananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials,
RAS, Apatity, 184209 Russia

*e-mail: AMSafiulina@bochvar.ru

A series of (2-carbamoyl ethyl)diphenylphosphine oxides (KFO) has been synthesized from commercially available reagents — diphenyl chlorophosphine and acrylamides. The influence of the number of ligand fragments of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})$, the nature of the oligoyl radical binding these fragments, as well as the presence of additional coordination centers in the KEFO molecule on the extraction properties of KEFO with respect to actinides and lanthanides was investigated. It was found that N,N'-methylene-bis[3-(diphenylphosphoryl)] has the greatest efficiency in the extraction of actinidespropionamide] (III), in which two diphenylphosphorylpropionyl radicals are bound by a rigid HNCH_2NH linker (the degree of extraction of U(VI) reaches ~73%, and Th(IV) — ~85%), while in the case of lanthanides, on the contrary, ligand V, containing the maximum amount of this kind of phosphoryl carbonyl radicals attached to a conformationally non-rigid nitrogenous heterocyclic matrix, as well as KEFO (II), containing an additional C=O group in an alkyl radical attached to a nitrogen atom, has significant advantages carbamoyl fragment (when using this compound, gadolinium extraction is close to 92%). The obtained data show that highly effective and selective extractants of both 4f and 5f elements can be created on the basis of (2-carbamoyl ethyl)diphenylphosphine oxide structure.

Keywords: extraction, actinides, lanthanides, organophosphorus compounds, (2-carbamoyl ethyl)diphenylphosphine oxides