

# Экстракция Am(III) из азотнокислых растворов бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновой кислотой

© А. Н. Туранов\*, В. К. Карандашев\*\*, В. Е. Баулин\*\*\*, Н. К. Евсева\*

\* Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

\*\* Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка

\*\*\* Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка

Получено 30.12.2002

УДК 542.61:799.5

Исследована экстракция индикаторных количеств Am(III) из водных растворов HNO<sub>3</sub> растворами бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновой кислоты (I), бис[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил]фосфиновой кислоты (II), бис[2-(дифенилфосфинилметил)феноксиметил]фосфиновой кислоты (III) в дихлорэтане. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние природы органического разбавителя на экстракцию. Экстракционная способность реагентов по отношению к Am(III) возрастает в ряду III < II < I. По своей экстракционной способности кислота I превосходит на три порядка нейтральный бидентатный экстрагент тетрафенилметилendifосфиноксид (ТФМДФО). Обнаружен синергизм при экстракции америция смесями ТФМДФО и кислоты I.

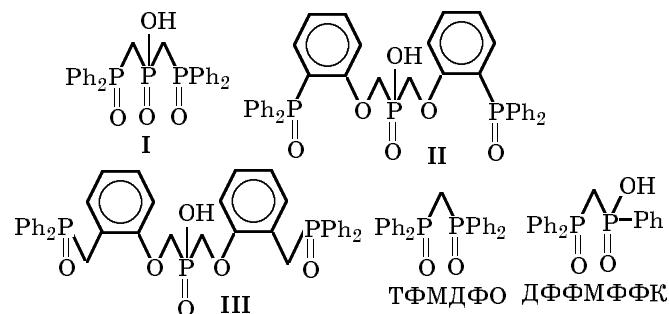
В последние годы опубликован ряд работ, посвященных исследованию экстракционных свойств алкилзамещенных алкилендифосфоновых кислот (RO)(O)P(OH)(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>P(O)OH(OR), R = октил, 2-этилгексил [1–7]. Было показано, что соединение с одной метиленовой группой между атомами фосфора – P,P'-ди(2-этилгексил)метилендифосфоновая кислота (Д2ЭГМДФК) – обладает чрезвычайно высокой экстракционной способностью по отношению к торью, урану, америцию в азотнокислых средах [1]. Как и при экстракции америция алкилендифосфиноксидами [8], увеличение длины алкиленовой цепочки приводит к уменьшению извлечения Am(III) алкилендифосфоновыми кислотами [2, 3]. Высокую экстракционную способность двухосновной Д2ЭГМДФК связывают с участием ее фосфорильных групп в координации с ионом металла в кислых средах [1]. По своей экстракционной способности Д2ЭГМДФК существенно превосходит поли-2-этилгексилфосфонитрильную кислоту, которая экстрагирует Am(III) из растворов HNO<sub>3</sub> умеренной концентрации [9, 10].

В предыдущем сообщении показано [11], что одноосновная (дифенилфосфинилметил)фенилфосфиновая кислота (ДФФМФФК) также эффективно экстрагирует америций и редкоземельные элементы из азотнокислых растворов. По эффективности экстракции Am(III) ДФФМФФК превосходит свой нейтральный аналог – диоксид ТФМДФО, хотя, судя по величине эффективной константы экстракции HNO<sub>3</sub>, обладает меньшей основностью [11].

Представляет интерес рассмотреть изменение экстракционной способности реагента при замещении в молекуле ДФФМФФК фенильного радикала при группе P(O)OH на фрагмент Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>.

С этой целью в настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности экстракции Am(III) из

растворов HNO<sub>3</sub> растворами замещенных фосфиновых кислот I–III, структурные формулы которых приведены ниже. Также сопоставлена экстракционная способность ТФМДФО, ДФФМФФК и соединения I по отношению к Am(III) в азотнокислых средах.



## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P регистрировали на спектрометре Bruker СХР, стандарты ТМС (внутренний) и 85%-ная Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> (внешний). Температуры плавления измеряли укороченным термометром Аншутца.

**Бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновая кислота (I).** К 2.3 г (4.5 ммоль) этилового эфира бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновой кислоты [12] в 25 мл сухого ацетонитрила добавляли 0.52 г (5.0 ммоль) NaBr и 0.54 г (5.0 ммоль) триметилхлорсилана. Реакционную смесь кипятили 8 ч, отфильтровывали осадок, растворитель упаривали в вакууме и к остатку добавляли 20 мл воды. Через 12 ч отфильтровывали осадок кислоты I. Выход 2.0 г (91%), т.пл. 256–258°C (спирт).

**Бис[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил]фосфиновая кислота (II).** К суспензии 2.94 г (10.0

ммоля) *o*-дифенилфосфинилфенола [13] и 0.82 г (5.0 ммоль) бис(хлорметил)фосфиновой кислоты [14] в 50 мл сухого диоксана добавляли 0.6 г (15.0 ммоль) мелкорастертого NaOH. Реакционную смесь перемешивали при кипении 20 ч и упаривали в вакууме. К остатку добавляли 100 мл разбавленной (1 : 2) HCl и смесь экстрагировали хлороформом (3 × 45 мл). Экстракт промывали водой (2 × 30 мл) и упаривали в вакууме. Остаток кристаллизовали из диоксана, высушивали в вакууме (110°C, 1 мм рт.ст., 4 ч). Выход кислоты II 2.5 г (75%). Найдено, %: С 67.01, Н 4.70, Р 13.55. C<sub>38</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 67.26, Н 4.90, Р 13.69. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 3.70 д [4H, 2ArCH<sub>2</sub>P(O), <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> 7.0 Гц], 4.08 м (1H + H<sub>2</sub>O), 6.70–7.95 м (28H, Ar–H). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (DMCO-d<sub>6</sub>), δ<sub>P</sub>, м.д.: 27.79, 32.25.

**Бис[2-(дифенилфосфинилметил)феноксиметил]фосфиновая кислота (III).** К раствору 3.0 г (4.3 ммоль) этилового эфира бис[2-(дифенилфосфинилметил)феноксиметил]фосфиновой кислоты [12] в 40 мл этанола добавляли 2.5 г (63 ммоль) NaOH. Реакционную смесь кипятили 8 ч и упаривали в вакууме. К остатку добавляли 40 мл разбавленной (1 : 1) HCl и смесь экстрагировали хлороформом (3 × 25 мл). Экстракт промывали водой (2 × 30 мл), высушивали сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Остаток высушивали (100°C, 1 мм рт.ст., 4 ч). Выход кислоты III 2.43 г (80%). Найдено, %: С 67.89, Н 5.10, Р 12.90. C<sub>40</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 67.99, Н 5.28, Р 13.15. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 3.75 д [4H, 2ArCH<sub>2</sub>P(O), <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> 15 Гц], 4.25 д [4H, ОСН<sub>2</sub>P(O), <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> 8.5 Гц], 6.80–7.95 м (28H, Ar–H). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>P</sub>, м.д.: 32.07, 32.85.

Диоксид тетрафенилметиленидифосфина (ТФМДФО) получен по методике [15].

В качестве органических разбавителей использовали нитробензол, 3-нитробензотрифторид (фторопол), 1,2-дихлорэтан, 1,2-дихлорбензол, хлористый метилен, хлороформ, толуол марки х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Распределение индикаторных количеств <sup>241</sup>Am, а также микроколичеств Eu, Sc, Y, Zr, In, Bi, Th и U изучали на модельных растворах HNO<sub>3</sub> с концентрацией 0.25–7 моль/л.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре 20 ± 2°C и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

**Таблица 1.** Коэффициенты распределения европия  $D_{Eu}$  при его экстракции из раствора 3 моль/л HNO<sub>3</sub> растворами 0.003 моль/л кислоты I в органических растворителях ( $C_{Eu}^{исх} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

Растворитель	lg $D_{Eu}$	Растворитель	lg $D_{Eu}$
Нитробензол	>2.5	Хлористый метилен	1.92
Фторопол	>2.5	Хлороформ	1.12
1,2-Дихлорэтан	2.4	Толуол	0.51
1,2-Дихлорбензол	2.3		

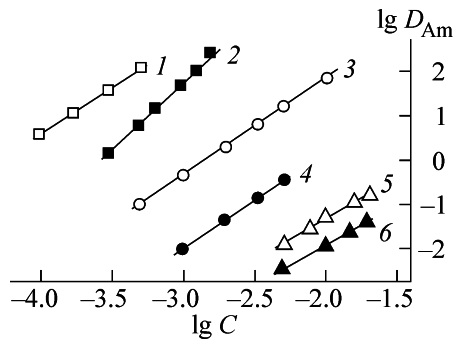
Коэффициенты распределения Am рассчитывали по данным измерения γ-активности аликвот равновесных органических и водных фаз. Содержание Eu, Sc, Y, Zr, In, Bi, Th и U в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS). Определение проводили с использованием масс-спектрометра PlasmaQuad (VG Elemental, Великобритания) по методике, описанной ранее [16].

Концентрацию HNO<sub>3</sub> в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором KOH.

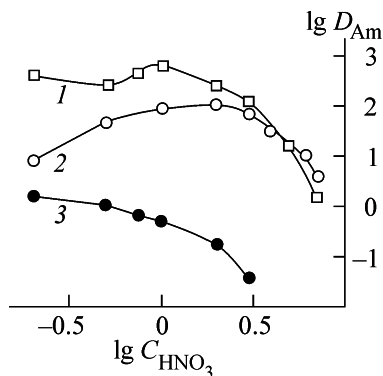
### Результаты и обсуждение

Предварительно рассмотрено влияние природы органического разбавителя на экстракцию европия из азотнокислых растворов соединением I. Извлечение Eu(III) в органическую фазу увеличивается с ростом полярности органического растворителя (табл. 1). Такое влияние разбавителя более характерно для экстракции РЗЭ и Am нейтральными бидентатными фосфорорганическими соединениями [17], чем для экстракции этих элементов диалкилфосфорными кислотами. Экстракция Eu последними возрастает в ряду хлороформ < нитробензол < хлористый метилен < толуол < гептан [18].

Сравнение величин коэффициентов распределения Am при экстракции из растворов 3 моль/л HNO<sub>3</sub> растворами ДФФМФФК [11] и кислоты I в дихлорэтаноле (рис. 1) показало, что экстракционная способность последней заметно выше. Можно предположить, что увеличение экстракции связано с увеличением числа фосфорильных групп в молекуле кислоты I. Наблюдается отличие в стехиометрии экстрагируемых комплексов: ДФФМФФК экстрагирует америций в виде комплексов с соотношением металл : реагент = 1 : 3 [11], тогда как для кислоты I это соотношение составляет 1 : 2 (рис. 1). В виде комплексов такой же стехиометрии америций экстрагируется из азотнокислых растворов кислотами II и III (рис. 1). Значения  $D_{Am}$  при экстракции кислотой I



**Рис. 1.** Зависимость коэффициентов распределения Am  $D_{Am}$  от концентрации  $C$  экстрагентов I (1), ДФФМФФК [11] (2), ТФМДФО (3), II (4), оксида метилди[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил]фосфина [20] (5) и III (6) в дихлорэтане из раствора 3 моль/л  $HNO_3$ .



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов распределения Am  $D_{Am}$  от концентрации  $HNO_3$  в водной фазе  $C_{HNO_3}$  при экстракции растворами соединений I (1), ТФМДФО (2) и II (3) в дихлорэтане. Концентрация экстрагентов, моль/л: I -  $5 \cdot 10^{-4}$ , II -  $2 \cdot 10^{-3}$ , ТФМДФО -  $1 \cdot 10^{-2}$ .

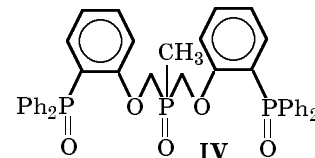
в  $10^3$  раз выше, чем при экстракции ТФМДФО (рис. 1). Это может быть связано с образованием в процессе экстракции 6-членного хелатного комплекса с участием аниона бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновой кислоты. Возможные причины высокой устойчивости комплексов актиноидов и лантаноидов с метандифосфоновыми кислотами в азотнокислых растворах рассмотрены в работе [19].

Увеличение расстояния между группами OH и P(O)Ph<sub>2</sub> в молекулах кислот II и III препятству-

**Таблица 2.** Экстракция элементов ( $lg D$ ) из раствора 2 моль/л  $HNO_3$  соединениями IV (0.01 моль/л в дихлорэтане [21]) и II (0.005 моль/л в дихлорэтане)

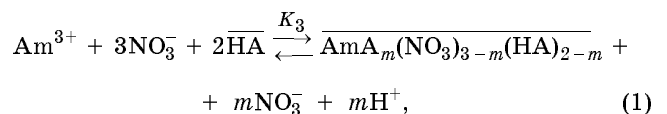
Элемент	IV	II	Элемент	IV	II
Th	2.37	>2.5	Bi	-0.39	0.57
U	1.42	2.25	Y	-0.46	0.96
Zr	0.90	>2.0	In	<-1.5	1.64
Sc	0.87	>2.0			

ет образованию хелатных циклов и приводит к снижению экстракции америция этими реагентами (рис. 1). Можно отметить, что нейтральные аналоги кислот II и III экстрагируют Am и РЗЭ из азотнокислых растворов в значительно меньшей степени, что видно из данных по экстракции Am кислотой II и оксидом метилди[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил]фосфина IV [20] (рис. 1, кривые 4 и 5). Подобное увеличение экстракции кислотными реагентами наблюдается и при извлечении других элементов из азотнокислых растворов (табл. 2).



Увеличение концентрации  $HNO_3$  в водной фазе от 0.2 до 0.5 моль/л сопровождается уменьшением  $D_{Am}$  при экстракции раствором кислоты I (рис. 2), как и при извлечении Am другими фосфорорганическими кислотами [22]. В интервале  $C_{HNO_3}$  от 0.5 до 7 моль/л зависимость  $D_{Am}$  от  $C_{HNO_3}$  характеризуется кривой с максимумом при  $C_{HNO_3} = 1$  моль/л, так же как и при экстракции ДФФМФФК [11], ДЭГМДФК [1] и ТФМДФО (рис. 2). Для кислоты II в исследованном интервале  $C_{HNO_3}$  наблюдается уменьшение  $D_{Am}$  с увеличением  $C_{HNO_3}$ , особенно заметно выраженное при  $C_{HNO_3} > 2$  моль/л.

Учитывая сходство характера зависимости  $D_{Am}$  от  $C_{HNO_3}$  при экстракции реагентами I и ТФМДФО и значительно большую экстракционную способность I, можно предположить, что при  $C_{HNO_3} > 0.5$  моль/л Am экстрагируется кислотой I из азотнокислых растворов по обменно-сольватному механизму [22]. В этом случае равновесие процесса экстракции Am кислотой I (HA) можно представить уравнением



а зависимость  $D_{Am}$  от концентраций компонентов в равновесных фазах выразить как

$$D_{Am} = K_2[HA]^2[NO_3^-]^{3-m}/[H^+]^m \quad (2)$$

(где чертой сверху обозначены компоненты органической фазы).

При постоянной концентрации ионов  $NO_3^-$  в водной фазе увеличение  $[H^+]$  приводит к уменьшению  $D_{Am}$  (рис. 3), а тангенс угла наклона зави-

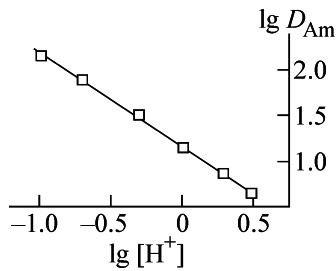


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Am  $D_{Am}$  от концентрации ионов  $H^+$  в водной фазе  $[H^+]$  при экстракции раствором  $10^{-4}$  моль/л кислоты I в дихлорэтано.  $C_{NO_3^-} = 3$  моль/л ( $HNO_3 + NH_4NO_3$ ).

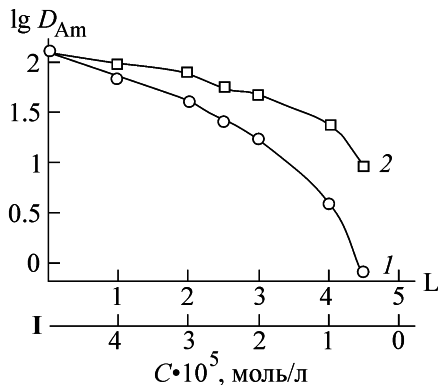


Рис. 4. Экстракция Am из раствора 3 моль/л  $HNO_3$  кислотой I (1) и ее изомольными смесями с ТФМДФО (2) в дихлорэтано.

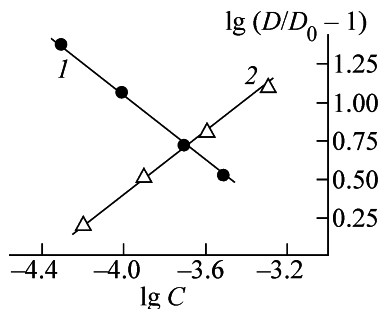


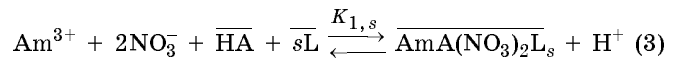
Рис. 5. Влияние концентрации кислоты I (1) и ТФМДФО (2) на экстракцию Am смесями экстрагентов из раствора 3 моль/л  $HNO_3$ . Концентрация в органической фазе, моль/л: ТФМДФО -  $5 \cdot 10^{-4}$  (1), I -  $5 \cdot 10^{-5}$  (2).

симости  $\lg D_{Am} - \lg [H^+]$ , равный 1, соответствует числу анионов кислоты I ( $m$ ), входящих в состав экстрагируемого комплекса. С учетом этого можно предположить, что в данных условиях Am переходит в органическую фазу в виде сольватированного комплекса  $AmA(NO_3)_2 \cdot nHA$ , устойчивость которого определяется образованием 6-членного хелатного цикла с участием аниона  $A^-$ , а сольватация комплекса недиссоциированной молекулой HA обеспечивает ему достаточную гидрофобность.

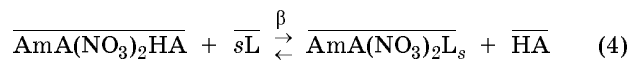
Можно предположить, что повышение экстракционной способности кислоты I по сравнению с

ДФФМФФК связано с большей устойчивостью хелатного комплекса  $[AmA]^{2+}$ , например, за счет увеличения числа фосфорильных групп в молекуле I, участвующих в комплексообразовании.

Поскольку молекула HA, участвующая в сольватации хелатного комплекса Am, является менее гидрофобной и, вероятно, менее основной, чем нейтральный диоксид ТФМДФО, можно предположить, что введение диоксида в органическую фазу приведет к увеличению экстракции Am. Действительно, при экстракции Am кислотой I и ТФМДФО (L) наблюдается эффект синергизма (рис. 4), который может быть связан с вытеснением молекулами диоксида недиссоциированной молекулы I из координационной сферы сольватированного хелата и образованием комплекса типа  $AmA(NO_3)_2L_s$ . Образование такого комплекса можно описать уравнением межфазной реакции



или уравнением реакции обмена в органической фазе



с константой равновесия

$$\beta = K_{1,s}/K_2. \quad (5)$$

Зависимость  $D_{Am}$  от концентрации кислоты I и ТФМДФО в органической фазе при экстракции смесями экстрагентов из раствора с постоянной концентрацией  $HNO_3$  и при условии, что экстракция Am самим ТФМДФО пренебрежимо мала ( $D_{Am} < 0.1$ , когда  $C_L < 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л), можно описать уравнением

$$D = K_2[\overline{HA}]^2[NO_3^-] + K_{1,s}[\overline{HA}][\overline{L}]^s[NO_3^-] = D_0 + K_{1,s}[\overline{HA}][\overline{L}]^s[NO_3^-] \quad (6)$$

(где  $D_0$  - коэффициент распределения Am в отсутствие ТФМДФО) или в логарифмической форме как

$$\lg(D/D_0 - 1) = \lg \beta + s \lg[\overline{L}] - \lg[\overline{HA}]. \quad (7)$$

Стехиометрическое соотношение Am : I : ТФМДФО в комплексе, экстрагируемом смесью экстрагентов, определенное методом сдвига равновесия (рис. 5), составляет 1 : 1 : 1.

Представленные данные показали, что экстракционная способность бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновой кислоты по отношению к Am(III) в азотнокислых средах существенно превышает таковую для (дифенилфосфинилметил)фенилфос-

финовой кислоты и диоксида тетрафенилметиленидифосфина. Эффективность извлечения  $Am$  из азотнокислых растворов повышается при экстракции смесями кислоты I и ТФМДФО.

Авторы выражают благодарность Т. А. Орловой и А. Е. Лежневу за помощь в проведении измерений методом ICP-MS.

### Список литературы

- [1] Chiarizia R., Horwitz E. P., Rickert P. G., Herlinger A. W. // Solvent Extr. Ion Exch. 1996. Vol. 14, N 5. P. 773–792.
- [2] Chiarizia R., Herlinger A. W., Horwitz E. P. // Solvent Extr. Ion Exch. 1997. Vol. 15, N 3. P. 417–431.
- [3] Herlinger A. W., Ferraro J. R., Chiarizia R., Horwitz E. P. // Polyhedron. 1997. Vol. 16, N 11. P. 1843–1854.
- [4] Chiarizia R., Herlinger A. W., Cheng Y. D. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. Vol. 16, N 2. P. 505–526.
- [5] Chiarizia R., McAlister D. R., Herlinger A. W. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 3. P. 415–440.
- [6] Otu E. O., Chiarizia R. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 5. P. 885–904.
- [7] Otu E. O., Chiarizia R. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 6. P. 1017–1036.
- [8] Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А., Юдина К. С. // ДАН СССР. 1975. Т. 222, N 5. С. 1151–1154.
- [9] Розен А. М., Волк В. И., Николотова З. И. и др. // Радиохимия. 1981. Т. 23, N 6. С. 805–809.
- [10] Розен А. М., Волк В. И., Вахрушин А. Ю. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, N 3. С. 205–211.
- [11] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Яркевич А. Н. // Радиохимия. 2002. Т. 44, N 6. С. 512–516.
- [12] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. // Радиохимия. 2004. Т. 46, N 1. С. 41–44.
- [13] Цветков Е. Н., Баулин В. Е., Сяндюкова В. Х. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. N 1. С. 147–150.
- [14] Иванов Б. Е., Пантелеева А. Р., Шагидулин Р. Р., Шермергорн И. М. // ЖОХ. 1967. Т. 37, N 8. С. 1856–1862.
- [15] Чаузов В. А., Студнев В. Н., Износткова М. Г., Фокин А. В. // ЖОХ. 1987. Т. 57, N 1. С. 54–58.
- [16] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е., Цветков Е. Н. // ЖНХ. 1995. Т. 40, N 11. С. 1926–1930.
- [17] Розен А. М., Никифоров А. С., Николотова З. И., Карташева Н. А. // ДАН СССР. 1986. Т. 286, N 3. С. 667–670.
- [18] Kolarik Z. // Pure Appl. Chem. 1982. Vol. 54, N 12. P. 2593–2674.
- [19] Nash K. L. // J. Alloys Comp. 1997. Vol. 249. P. 33–40.
- [20] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. // Радиохимия. 2002. Т. 44, N 1. С. 26–33.
- [21] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. // ЖНХ. 1999. Т. 44, N 10. С. 1752–1760.
- [22] Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А. и др. // Радиохимия. 1974. Т. 16, N 5. С. 686–695.