

# Экстракция Am и PЗЭ из азотнокислых растворов этиловым эфиром бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновой кислоты

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

\* 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

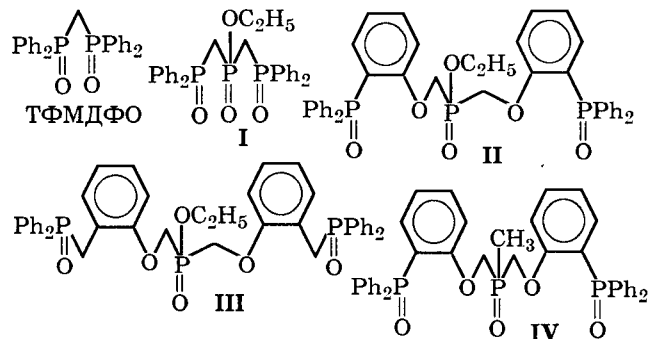
УДК 542.61:546.799.5+546.65/66

Изучена экстракция  $\text{HNO}_3$  и микроколичеств Am, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y из растворов  $\text{HNO}_3$  растворами этилового эфира бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновой кислоты в дихлорэтано. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов и рассчитаны эффективные константы экстракции  $\text{HNO}_3$  и Am. Увеличение числа фосфорильных групп в молекуле экстрагента приводит к увеличению экстракции Am(III) и PЗЭ из азотнокислых растворов.

Исследованию экстракционных свойств бидентатных нейтральных фосфорорганических соединений – диоксидов метилendifосфинов и оксидов карбамоилметилфосфинов – посвящено большое число работ [1–8], что связано с перспективами использования этих реагентов в радиохимической практике для извлечения трансплутониевых (ТПЭ), редкоземельных (PЗЭ) и других элементов из азотнокислых растворов [9, 10]. Молекулы этих соединений содержат две реакционные группы, соединенные метиленовым мостиком, что создает условия для образования 6-членных циклов при комплексообразовании с трехвалентными ТПЭ и PЗЭ. Прочность таких комплексов увеличивается при замене в молекуле экстрагента алкильных заместителей при атоме фосфора на арильные [1, 6]. Меньшее число работ посвящено экстракции ТПЭ и PЗЭ полидентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями [11]. Увеличение числа реакционных групп в молекулах поли(дифенилфосфинил)аренов [4], а также N-оксидов фосфорилированных метил- [12] и 2,6-диметилпиридинов [13, 14] или триазинов [15] приводит в ряде случаев к изменению селективности экстрагентов, но уменьшает экстракционную способность таких соединений по сравнению с диоксидом тетрафенилметилendifосфина. Повидимому, это связано с увеличением расстояния между фосфорильными группами в молекулах таких соединений [6, 11]. Представляет интерес рассмотреть изменение экстракционной способности экстрагентов при увеличении в их молекуле числа фосфорильных групп, соединенных метиленовыми фрагментами.

С этой целью в настоящей работе исследованы некоторые закономерности межфазного распределения PЗЭ и Am(III) между водными растворами  $\text{HNO}_3$  и растворами этилового эфира бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновой кислоты (I) в дихлорэтано. Для сравнения приведены данные по

экстракции соединениями II–IV, отличающимися от I структурой мостика, соединяющего фосфорильные группы, и природой заместителя при центральном атоме фосфора, а также диоксидом тетрафенилметилendifосфина (ТФМДФО). Структурные формулы исследованных реагентов приведены ниже.



## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  регистрировали на спектрометре Bruker СХР, стандарты – ТМС (внутренний) и 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (внешний). Температуры плавления измеряли укороченным термометром Аншутца.

Этиловый эфир бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновой кислоты (I). К 3.0 г (10.9 ммоль) O-триметилсилилдифенилфосфинита [16] добавляли 1.0 г (5.4 ммоль) O-этилди(хлорметил)фосфината [17]. Смесь нагревали до  $150^\circ\text{C}$  и выдерживали 8 ч. Охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 20 мл спирта, добавляли 2 мл 60%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ , кипятили 1 ч и разбавляли 100 мл воды. Смесь экстрагировали хлороформом ( $3 \times 25$  мл), экстракт промывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  ( $3 \times 20$  мл), водой ( $2 \times 20$  мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали в вакууме. После добавления эфира вещество кристаллизуется. Выход эфира

I 2.3 г (83%), т.пл. 210–212°C (спирт–вода), что соответствует данным работы [18].

**Этиловый эфир бис[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил]фосфиновой кислоты (II).** К 3.0 г (4.4 ммоль) бис[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил]фосфиновой кислоты [19] добавляли 35 мл триэтилортоформиата. Реакционную смесь кипятили 5 ч с одновременной отгонкой легкокипящих фракций (т.кип. <130°C), затем упаривали в вакууме. К остатку добавляли 100 мл воды, подкисляли концентрированной HCl до pH 1 и экстрагировали хлороформом (3 × 35 мл). Экстракт промывали разбавленной (1 : 1) HCl, водой (3 × 35 мл), высушивали сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем марки L. Элюент хлороформ и хлороформ–изопропанол (20 : 1). Выход эфира II 2.51 г (81%), т.пл. 208–209°C (бензол–гексан). Найдено, %: С 67.79, Н 5.25, Р 13.10.  $C_{40}H_{37}O_6P_3$ . Вычислено, %: С 67.99, Н 5.28, Р 13.15.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.10 т (3H,  $OCH_2CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.5 Гц), 3.90 м [6H,  $OCH_2CH_3$  +  $2ArCH_2P(O)$ ], 7.02 м (Ar–H), 7.54 м (24H, Ar–H). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_P$ , м.д.: 27.8, 38.1.

**Этиловый эфир бис[2-(дифенилфосфинилметил)феноксиметил]фосфиновой кислоты (III).** К суспензии 8.0 г (26.0 ммоль) *o*-дифенилфосфинилметилфенола [20] и 2.1 г (13.0 ммоль) ди(хлорметил)фосфиновой кислоты [17] в 70 мл сухого диоксиана добавляли 1.6 г (40.0 ммоль) NaOH. Реакционную смесь перемешивали при 100°C 17 ч и упаривали в вакууме. К остатку добавляли 100 мл воды, подкисляли концентрированной HCl до pH 1 и экстрагировали хлороформом (3 × 40 мл). Экстракт промывали разбавленной (1 : 1) HCl, водой (3 × 30 мл), высушивали сульфатом натрия и упаривали в вакууме. К остатку добавляли 30 мл триэтилортоформиата и нагревали реакционную смесь до 150°C, выдерживали 5 ч с одновременной отгонкой легкокипящих фракций (до 110°C), затем упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем марки L. Элюент хлороформ и хлороформ–изопропанол (20 : 1). Выход эфира III 6.69 г (69%), т.пл. 167–169°C (бензол–гексан). Найдено, %: С 68.49, Н 5.50, Р 12.30.  $C_{42}H_{41}O_6P_3$ . Вычислено, %: С 68.66, Н 5.62, Р 12.65.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.43 т (3H,  $OCH_2CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.5 Гц), 3.75 д [4H,  $2ArCH_2P(O)$ ,  $^2J_{HP}$  15 Гц], 4.30 м [2H,  $OCH_2CH_3$  + 4H,  $OCH_2P(O)$ ], 6.83–7.80 м (28H, Ar–H). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_P$ , м.д.: 30.3, 40.1.

**Оксид метилди[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил]фосфина (IV) и диоксид тетрафенилмети-**

**лендифосфина (ТФМДФО) синтезированы по методикам, описанным в работах [21, 22].**

Растворы экстрагентов в 1,2-дихлорэтано готовили по точным навескам. Распределение индикаторных количеств  $^{241}Am$  и микроколичеств Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu в экстракционных системах изучали на модельных растворах  $HNO_3$  переменной концентрации. Исходная концентрация каждого из РЗЭ составляла  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

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

Содержание РЗЭ 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, Великобритания) по методике, описанной ранее [23]. Коэффициенты распределения Am рассчитывали по данным измерения  $\gamma$ -активности аликвот равновесных органической и водной фаз. Концентрацию  $HNO_3$  в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием раствором KOH, в органической – таким же образом после реактрэкции  $HNO_3$  водой.

## Результаты и обсуждение

Поскольку экстракция Am и РЗЭ нейтральными фосфорорганическими соединениями из азотнокислых растворов сопровождается взаимодействием экстрагента с  $HNO_3$  и снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе, изучена экстракция  $HNO_3$  растворами реагента I в дихлорэтано. Из данных по распределению  $HNO_3$  (рис. 1) видно, что при  $C_{HNO_3} > 4.5$  моль/л одна молекула экстрагента связана более чем с двумя молекулами  $HNO_3$ , т.е. в ком-

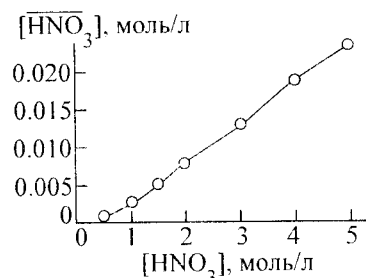
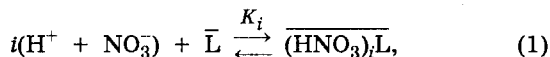


Рис. 1. Экстракция  $HNO_3$  раствором 0.01 моль/л экстрагента I в дихлорэтано.

плексообразовании участвуют все три группы P=O молекулы экстрагента (L). Исходя из этого процесс экстракции HNO<sub>3</sub> может быть описан уравнениями



где чертой сверху обозначены компоненты органической фазы,  $i = 1, 2, 3$  – число молекул HNO<sub>3</sub> в экстрагируемом комплексе.

Эффективные константы экстракции HNO<sub>3</sub> ( $K_i$ ), рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения

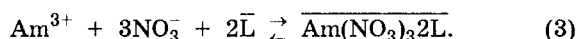
$$y = \frac{K_1 a + 2K_2 a^2 + 3K_3 a^3}{1 + K_1 a + 2K_2 a^2 + 3K_3 a^3} [\bar{\text{L}}]_0 \quad (2)$$

(где  $y$  – общая концентрация HNO<sub>3</sub> в органической фазе,  $[\bar{\text{L}}]_0$  – исходная концентрация экстрагента,  $a$  – активность HNO<sub>3</sub> в водной фазе), составляют  $K_1 = 0.60$ ,  $K_2 = 0.045$  и  $K_3 = 0.002$ . Некоторое снижение величин  $K_1$  и  $K_2$  для соединения I по сравнению с ТФМДФО [24] может быть связано с наличием этоксигруппы в молекуле соединения I.

Рассмотрено влияние концентрации HNO<sub>3</sub> в водной фазе на экстракцию Am растворами эфира I и ТФМДФО в дихлорэтане (рис. 2). Наблюдаемый для обоих этих реагентов экстремальный характер зависимости  $\lg D_{\text{Am}} - \lg [\text{HNO}_3]$  связан с высаливающим действием HNO<sub>3</sub> и связыванием экстрагента азотной кислотой [уравнение (1)], а также с изменением коэффициентов активности нитрата америция ( $\gamma_{\pm}$ ) в зависимости от  $C_{\text{HNO}_3}$ . Во всем исследованном диапазоне  $C_{\text{HNO}_3}$  значения  $D_{\text{Am}}$  при экстракции эфиром I выше, чем при экстракции ТФМДФО.

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах Am(III) и Eu(III) определено методом разбавления. Представленные на рис. 3 данные указывают на то, что соединение I экстрагирует Am и Eu преимущественно в виде дисольватов. В виде таких же комплексов Am экстрагируется растворами соединений II–IV, а также ТФМДФО [6] в дихлорэтане.

Исходя из полученных данных процесс экстракции америция соединениями I–IV может быть описан уравнением



Эффективная константа экстракции Am реагентом I, рассчитанная по уравнению

$$K_2^{\text{Am}} = D_{\text{Am}} (1 + K_1 a + 2K_2 a^2 + 3K_3 a^3)^2 [\text{NO}_3^-]^{-3} [\text{L}_0]^{-2} \gamma_{\pm}^{-4} \quad (4)$$

с учетом связывания экстрагента азотной кислотой, составляет  $\lg K_2^{\text{Am}} = 9.43 \pm 0.1$ . Для ТФМДФО

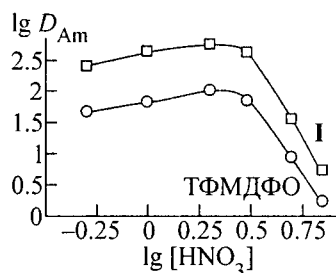


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения Am  $D_{\text{Am}}$  от равновесной концентрации HNO<sub>3</sub> в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л ТФМДФО и эфира I в дихлорэтане.

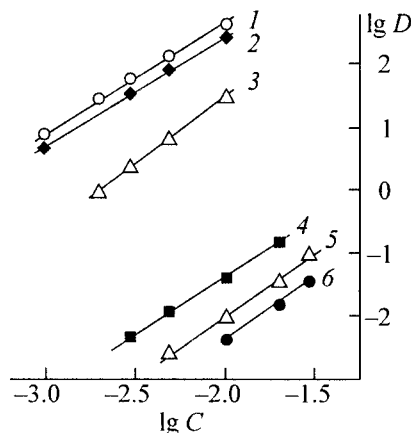


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Am (1, 4–6) и Eu (2, 3) от концентрации экстрагентов I (1, 2), II (5), III (6), IV (4) и ТФМДФО (3) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л HNO<sub>3</sub>.

$\lg K_2^{\text{Am}} = 8.8$  [6], т.е. экстракционная способность реагента I, содержащего три фосфорильные группы, соединенных метиленовыми мостиками, увеличивается по сравнению с бидентатным ТФМДФО. Причиной этого может быть участие всех трех фосфорильных групп в комплексообразовании, хотя вопрос о строении такого сольвата требует дополнительного изучения.

Реагенты II–IV экстрагируют Am из раствора 3 моль/л HNO<sub>3</sub> в значительно меньшей степени, чем I (рис. 3). Это может быть связано с увеличением значений констант экстракции HNO<sub>3</sub> для реагентов с феноксиметиленовым фрагментом между группами PO [21], что приводит к подавлению экстракции Am(III).

Замена в молекуле соединения II этоксигруппы при центральном атоме фосфора на менее электроотрицательный метильный радикал (соединение IV) приводит к увеличению  $D_{\text{Am}}$ . Увеличение расстояния между фосфорильными группами в молекуле соединения III сопровождается снижением экстракции Am(III) по сравнению с экстракцией соединением II.

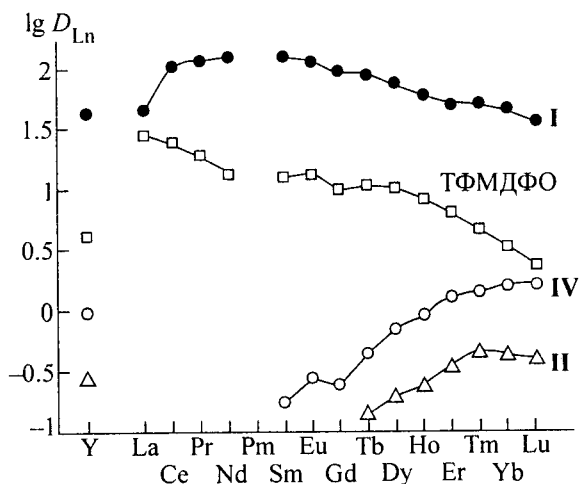


Рис. 4. Экстракция РЗЭ и иттрия из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами 0.01 моль/л реагентов I, II, IV и ТФМДФО в дихлорэтаноле.

Мы сопоставили изменение величины  $D_{Ln}$  в ряду РЗЭ при экстракции растворами ТФМДФО, I, II и IV в дихлорэтаноле из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащего сумму РЗЭ (рис. 4). В системе с ТФМДФО наблюдается уменьшение  $D_{Ln}$  с увеличением порядкового номера элемента ( $Z$ ). Такой же порядок изменения экстракции в ряду РЗЭ наблюдался для диоксида тетратолилметилдифосфина [25] или оксидов карбамоилметилфосфинов [8, 26]. При экстракции РЗЭ реагентом I величины  $D_{Ln}$  возрастают от La до Sm, а затем уменьшаются с увеличением  $Z$ . При этом экстракция РЗЭ этим реагентом выше, чем ТФМДФО. Для реагентов с феноксиметиленовыми фрагментами между фосфорильными группами (соединения II и IV) наблюдается тенденция к возрастанию  $D_{Ln}$  с увеличением  $Z$ . Такой же характер изменения  $D_{Ln}$  в ряду РЗЭ отмечался для аналогов соединения IV с двумя фосфорильными группами [27], а также для дигликолямидов [28] при экстракции из азотнокислых растворов. Отличительной особенностью реагентов II–IV является то, что они экстрагируют РЗЭ из азотнокислых растворов в большей степени, чем  $\text{Am(III)}$ . При этом коэффициент разделения  $\beta_{Ln/Am}$  возрастает в ряду РЗЭ с увеличением  $Z$ .

Представленные данные показали, что увеличение от 2 до 3 числа фосфорильных групп, соединенных в молекуле экстрагента метиленовым мостиком, приводит к увеличению экстракции Am и РЗЭ из азотнокислых растворов. Замена метиленового мостика на феноксиметиленовый сопровождается снижением экстракции этих элементов из растворов  $\text{HNO}_3$ .

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

### Список литературы

- [1] Mroček J. E., Bunks C. V. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27, N 3. P. 589–601.
- [2] Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А., Юдина К. С. // ДАН СССР. 1975. Т. 222. С. 1151–1154.
- [3] Кабачник М. И., Койро О. Э., Медведь Т. Я. и др. // ДАН СССР. 1975. Т. 222. С. 1346–1349.
- [4] Chmutova M. K., Kochetkova N. E., Myasoedov B. F. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. Vol. 42. P. 897–903.
- [5] Myasoedov B. F., Chmutova M. K., Kochetkova N. E. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4, N 1. P. 61–81.
- [6] Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А. // Радиохимия. 1986. Т. 28, N 3. С. 407–432.
- [7] Horwitz E. P., Kalina D. G., Kaplan L. et al. // Sep. Sci. Technol. 1982. Vol. 17, N 10. P. 1261–1279.
- [8] Horwitz E. P., Martin K. A., Diamond H., Kaplan L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4, N 3. P. 449–494.
- [9] Розен А. М., Волк В. И., Вахрушин А. Ю. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, N 3. С. 205–211.
- [10] ЧмUTOва М. К., Литвина М. Н., Прибылова Г. А. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, N 4. С. 331–335.
- [11] Розен А. М., Крупнов Б. В. // Успехи химии. 1996. Т. 65, N 11. С. 1052–1079.
- [12] Бодрин Г. В., Иванова Л. А., Матросов Е. И. и др. // Радиохимия. 1992. Т. 34, N 2. С. 65–72.
- [13] Bond E. M., Engelhardt U., Deere T. P. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1997. Vol. 15, N 3. P. 381–392.
- [14] Bond E. M., Engelhardt U., Deere T. P. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. Vol. 16, N 4. P. 967–983.
- [15] ЧмUTOва М. К., Матросов Е. И., Иванова Л. А. и др. // Радиохимия. 1993. Т. 35, N 1. С. 70–79.
- [16] Бондаренко Н. А., Цветков Е. А. // ЖОХ. 1989. Т. 59, N 7. С. 1533–1538.
- [17] Иванов Б. Е., Пантелеева А. Р., Шагидулин Р. Р., Шермергорн И. М. // ЖОХ. 1967. Т. 37, N 8. С. 1856–1862.
- [18] Медведь Т. Я., Поликарпов Ю. М., Писарева С. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. N 9. С. 2062–2070.
- [19] Цветков Е. Н., Сюндюкова В. Х., Баулин В. Е. // ЖОХ. 1987. Т. 57, N 11. С. 2456–2461.
- [20] Евреинов В. И., Баулин В. Е., Вострокнутова З. Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. N 9. С. 1990–1997.
- [21] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. // Радиохимия. 2002. Т. 44, N 1. С. 26–33.
- [22] Чаузов В. А., Студнев В. Н., Изюмцова М. Г., Фокин А. В. // ЖОХ. 1987. Т. 57, N 1. С. 54–58.
- [23] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е., Цветков Е. Н. // ЖНХ. 1995. Т. 40, N 11. С. 1926–1930.
- [24] Розен А. М., Беркман З. А., Бертина Л. Э. и др. // Радиохимия. 1976. Т. 18, N 4. С. 493–501.
- [25] Yaita T., Tachimori S. // Radiochim. Acta. 1996. Vol. 73. P. 27–36.
- [26] Литвина М. Н., ЧмUTOва М. К., Мясоедов Б. Ф., Кабачник М. И. // Радиохимия. 1996. Т. 38, N 6. С. 525–530.
- [27] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. // Радиохимия. 2001. Т. 43, N 1. С. 66–71.
- [28] Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 91–103.