



УДК 541.62

А.М. Сафиуллина\*, Т.К. Дворянчикова, О.А. Синегрибова, Д.А. Татаринов\*\*,  
В.Ф. Миронов\*\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*\*Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Москва, Россия

## **ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДИАЛКИЛ(1,1-ДИМЕТИЛ-3-ОКСОБУТИЛ)ФОСФИНОКСИДА НА ЭКСТРАКЦИЮ УРАНА(VI) В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ**

The extraction of uranium(VI) by dialkyl(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)phosphine oxid from nitric media was investigated.

Изучена экстракция урана(VI) диалкил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксидом из азотнокислых сред.

Согласно номенклатуре М.И. Кабачника все фосфорилсодержащие экстрагенты относятся к гомологическому ряду фосфатов, фосфонатов, фосфинатов и фосфиноксидов [1]. Известно, что экстракционная способность в ряду фосфатов, фосфонатов, фосфинатов и фосфиноксидов растет с заменой более электроотрицательных алкоксилзамещенных радикалов у фосфатов на менее электроотрицательные алкильные. Соответственно, экстракционная способность увеличивается в ряду фосфат < фосфонат < фосфинат < фосфиноксид [2]. На экстракционную способность фосфиноксида также влияет электроотрицательность радикал-заместителей у атома фосфора, которые оказывают большое влияние на фосфорильную группу. Так, при замене более электроотрицательных арильных заместителей, чем менее – алкильных, экстракционная способность монодентатного экстрагента падает [2, 3].

С развитием атомной промышленности, а также с возникшей проблемой фракционирования радионуклидов на более и менее долгоживущие, в поле зрения исследователей попадают би- и полидентатные экстрагенты. Представления о влиянии электроотрицательности заместителей у донорной группы на экстракционную способность (ЭС) полидентатных экстрагентов изменились. Так, введение фенил-заместителей у атома фосфора значительно увеличивает ЭС, тогда как алкокси- и алкил-заместители – значительно снижает ЭС полидентатного экстрагента по отношению к урану(VI). Вследствие этого возник термин аномального арильного упрочнения (ААУ) [4].

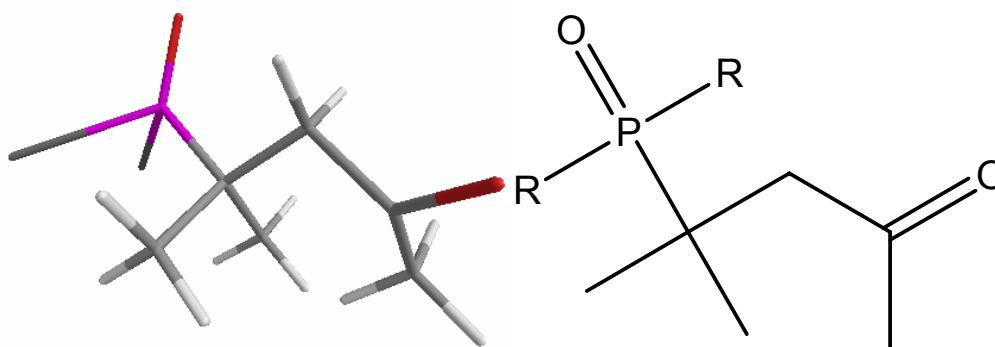
Целью настоящей работы является исследовать экстракцию урана(VI) диалкил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксидами из азотнокислых сред.

*Экспериментальная часть.* В работе использовали нитраты урана(VI) класса х.ч., азотную кислоту – ч.д.а., хлороформ – х.ч., с последующей перегонкой над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Рабочие растворы металлов готовили по точной навеске с концентрацией 0,001 моль/л в 0,01 моль/л азотной кислоты. Концентрацию растворов азотной кислоты уточняли потенциометрическим титрованием.



Растворы экстрагента готовили по точной навеске в хлороформе с концентрацией 0,01 моль/л. В пробирку с притертой пробкой вносили 1,5 мл раствора азотной кислоты, 0,5 мл раствора нитрата металла и 2 мл раствора экстрагента. Фазы контактировали при температуре  $20 \pm 1$  °С в течение 60 мин, что вполне достаточно для установления равновесия. Аналитический контроль металлов при экстракции осуществляли спектрофотометрически с арсеназоIII на спектрофотометре Cary 50Scan (Varian).

*Результаты и их обсуждение.* Изученный ряд диалкил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксидов представляет собой комплекс слоединений, где в структуру молекулы входит как фосфорильная группа, так и карбонильная.



| номер | радикалы  | соединение                                   |
|-------|-----------|--|
| (I)   | Дипропил- | дипропил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксид |
| (II)  | Дибутил-  | дибутил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксид  |
| (III) | Дипентил- | дипентил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксид |
| (IV)  | Дигексил- | дигексил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксид |
| (V)   | Диоктил   | диоктил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксид  |
| (VI)  | Дифенил-  | дифенил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксид  |

При экстракции урана(VI) наблюдается возрастание экстракционной способности (ЭС) с ростом концентрации азотной кислоты в водной фазе до 3,5 моль/л. Затем зависимость коэффициентов распределения урана(VI) в диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$  от 3,5 до 4 моль/л проходит через максимум и падает для соединений (I) – (IV). В случае (V) максимум  $D_U$  наблюдается уже при концентрациях  $\text{HNO}_3$  1,5 моль/л, с дальнейшим увеличением  $\text{HNO}_3$  в водной фазе коэффициенты распределения урана(VI) падают. Когда как для (VI) с ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе значения  $D_U$  падают до 1,5 моль/л и не изменяются во всем диапазоне концентраций азотной кислоты (рис. 1, таблица).

Кроме того, необходимо отметить влияние алкильного радикала у атома фосфора на экстракцию урана(VI). С увеличением длины электронодонорной алкильной цепи растет ЭС, так при экстракции урана(VI) коэффициенты распределения ( $D_U$ ) при 3,515 моль/л  $\text{HNO}_3$  изменяются от 12,33 до 17,80 (табл. 1). Поэтому наиболее выгодная для комплексообразования с ме-



таллом структура является дигексил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксид. В то время как при замене гексильного радикала у атома фосфора на октильный приводит к снижению ЭС, несмотря на увеличение длины электронно-донорной алкильной цепи. По-видимому, это связано со стерическим эффектом, оказывающим влияние на фосфорильную группу.

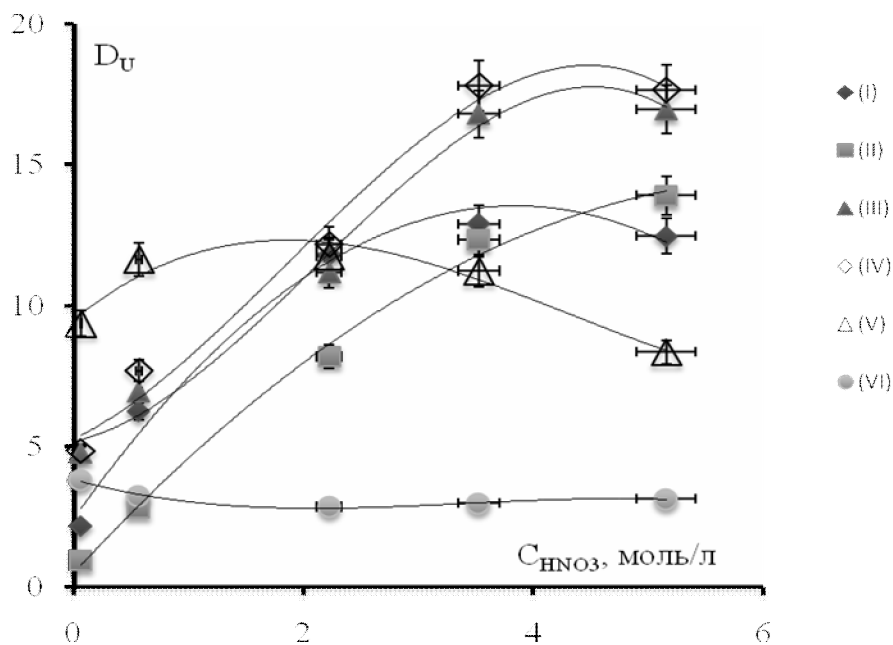


Рис. 1. Экстракция урана(VI) 0,01 моль/л растворами экстрагентов (I) – (VI) в хлороформе при различных концентрациях азотной кислоты.

Соответственно ЭС соединений увеличивается в ряду (I) < (II) < (III) < (IV) с ростом длины электроположительной алкильной цепи, так для ди-пропил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксида – 12,33, тогда как для дигексил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксида – 17,8.

Табл. Коэффициенты распределения урана(VI) при экстракции 0,01 моль/л растворами экстрагентов (I) – (VI) в хлороформе при различных концентрациях азотной кислоты

| $C_{HNO_3}$ , моль/л | $D_U$ |       |       |       |       |      |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|                      | (I)   | (II)  | (III) | (IV)  | (V)   | (VI) |
| 0,0528               | 0,93  | 2,16  | 4,75  | 4,83  | 9,36  | 3,79 |
| 0,557                | 2,82  | 6,23  | 6,94  | 7,67  | 11,63 | 3,24 |
| 2,212                | 8,18  | 11,81 | 11,17 | 12,17 | 11,75 | 2,85 |
| 3,515                | 12,33 | 12,88 | 16,80 | 17,80 | 11,22 | 2,97 |
| 5,147                | 13,90 | 12,46 | 16,95 | 17,65 | 8,34  | 3,12 |

Следует отметить, что введение в структуру сильно электроотрицательных фенильных радикалов вместо алкильных приводит к резкому сни-



жению ЭС, что говорит об отсутствии ААУ и монодентатности экстргентов, не смотря на наличие дополнительной карбонильной группы.

Характер взаимодействия экстрагента-лиганда носит монодентатный характер, несмотря на наличие в структуре молекулы диалкил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксида фосфорильной и кетонной групп. На монодентатный характер взаимодействия лиганда с металлом указывает в первую очередь то, что при увеличении длины цепи нормальных алкильных фрагментов, сопровождаемом повышением электронно-донорного характера этого заместителя, и как следствие, увеличением основности кислорода фосфорильной группы, происходит симбатное возрастание ЭС лиганда. Известно, что при замене в монодентатном фосфиноксиде алкильных радикалов на более электроотрицательные фенильные ЭС резко падает. При этом известны данные по экстракции лантанидов дифенил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксидами, где наблюдались низкие значения коэффициентов распределения. Это находится в полном соответствии с наблюдаемым нами ранее уменьшением ЭС лиганда при замене электроно-донорных алкильных групп на электроно-акцепторные фенильные радикалы [5]. Вполне вероятно, что основным фактором препятствующим участие в процессе комплексообразования кислорода карбоксильной группы является стericкие препятствия двух метильных заместителей у  $\alpha$ -атома углерода триоксабутильного фрагмента.

Заключительным этапом наших исследований было сравнение экстракционных свойств диалкил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксида с известным монодентатным экстрагентом – триоктилфосфиноксидом (ТОФО) (рис.2).

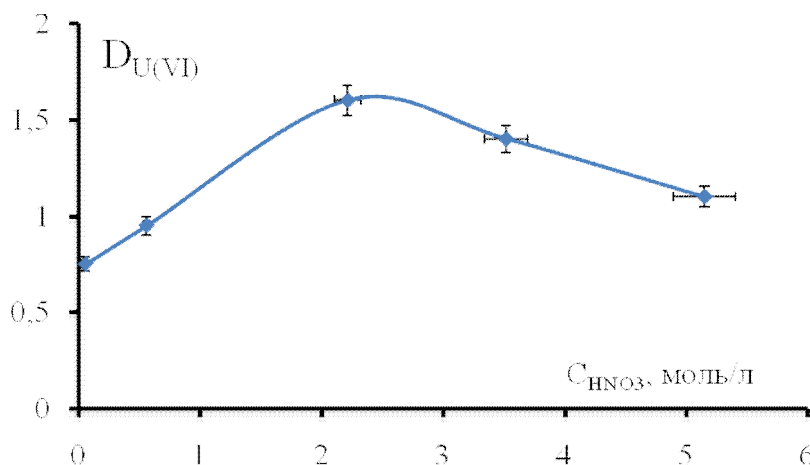


Рис. 2. Экстракция урана(VI) 0,01 моль/л раствором ТОФО в хлороформе при различных концентрациях азотной кислоты

Характер зависимости коэффициентов распределения урана(VI) от концентрации азотной кислоты при экстракции ТОФО аналогичен с диалкил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксидом. Кривая зависимости проходит через максимум. При этом необходимо отметить, что эффективность диалкил(1,1-диметил-3-оксобутил)фосфиноксидов превосходит на порядок.



Библиографические ссылки

1. Мaстрюкова Т.А. Экстракционные свойства нейтральных фосфорорганических соединений для фракционирования радиоактивных отходов./ Т.А. Мaстрюкова, О.И. Артюшин, И.Л. Одинец, И.Г. Тананаев // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева), 2005. Т. XLIX. №2. С. 86-96.
2. Розен А.М. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения и электроотрицательности групп-заместителей./ А.М. Розен, З.И. Николотова // Журнал неорганической химии, 1964. Т. 9. Вып. 7. С. 1725-1743.
3. Розен А.М. Аномальная зависимость прочности комплексов америция(III) и других Me(III) с диоксидами дифосфинов от их строения./ А.М. Розен, З.И. Николотова, Н.А. Карташева, К.С. Юдина // Доклады АН СССР, 1975. Т. 222. № 5. С. 1151-1154.
4. Розен А.М. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения./ А.М. Розен, Б.В. Крупнов // Успехи химии, 1996. Т. 65. № 11. С. 1052-1079.
5. Елистратова Ю.Г. Мицеллярная экстракция ионов лантанидов в кислых средах./ Ю.Г. Елистратова, А.Р. Мустафина, Д.А. Татаринoв, В.Ф. Миронов, А.И. Коновалов // Известия Академии наук. Серия химическая, 2009. № 11. С. 2156-2161

УДК 541.62

Е.О. Назаров\*, А.В. Бояринцев, А.М. Сафиулина\*, С.И. Степанов, А.М. Чекмарёв

\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

### **ЭКСТРАКЦИЯ Pu(VI) ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МЕТИЛТРИАЛКИЛАММОНИЯ**

It's shown that metiltrialkilammonium carbonate can be used for effective plutonium(VI) extraction from carbonate media.

Показано, что карбонат метилтриалкиламмония может быть использован в качестве эффективного экстрагента плутония(VI) из карбонатных сред.

В соответствии с разработанной концепцией переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных средах – КАРБЭКС-процессом – одной из основных его стадий является экстракционный аффинаж урана(VI) и плутония(VI) из карбонатных сред [1].

Известно, что для экстракции плутония из растворов минеральных кислот используют фосфорсодержащие экстрагенты, однако они не эффективны для его извлечения из карбонатных сред [2]. В карбонатных растворах