

УДК 541.61

## ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНО- И БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)МОНО- И ДИКЕТОНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ И ЛАНТАНИДАМ

© 2022 г. А. М. Сафиулина<sup>а</sup>, \*, Н. Е. Борисова<sup>б</sup>, А. В. Лизунов<sup>а</sup>,  
Е. И. Горюнов<sup>с</sup>, И. Б. Горюнова<sup>с</sup>, Г. В. Бодрин<sup>с</sup>, В. К. Брель<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Акционерное общество “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара”, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: AMSafilina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 14.07.2021 г.

После доработки 21.10.2021 г.

Принята к публикации 27.10.2021 г.

Проведено моделирование экстракционных свойств по отношению к актинидам и лантанидам соединений класса фосфорилкетонов при варьировании количества функциональных фосфорильных и карбонильных групп в структуре органического лиганда. Представленные данные показали, что исследованные фосфорилкетоны I–III в качестве экстрагентов обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к лантанидам по сравнению с ТБФ, ТОФО и КМФО. 4,4-Бис(дифенилфосфорил)бутан-2-он III обладает высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к U(VI). Это соединение может успешно применяться для селективного извлечения и концентрирования U(VI) из азотнокислых растворов.

*Ключевые слова:* экстракция, лантаниды, актиниды, фосфорорганические соединения, фосфорилкетоны

DOI: 10.31857/S0044457X2204016X

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мировой науке и промышленности резко вырос интерес к группе лантанидов и других редких металлов. Развиваются новые технологии и создаются наукоемкие изделия, базирующиеся на материалах с редкими и редкоземельными металлами (РМ и РЗМ соответственно). Динамика роста потребления РМ обусловлена использованием их как в традиционных отраслях промышленности (металлургия, создание композиционных материалов, электротехника и электроника, ядерная энергетика), так и в новых высокотехнологичных производствах [1–5]. Рынок РЗМ представляет экономическую и геополитическую систему, в основе которой находится взаимодействие субъектов (компаний, корпораций, стран и правительств) на различных этапах технологической цепочки: разведка и добыча—переработка—высокотехнологическое производство—управление глобальной цепочкой поставок [6–8].

Дефицит редких металлов, а также рост цен вызвали необходимость разработки новых подхо-

дов к производству редкометалльных концентратов, включающих переработку низкорентабельных руд и техногенных отходов [9–11]. Традиционно в схемы при производстве концентратов металлов включают экстракционные переделы с выделением и концентрированием РЗМ из водных растворов [12–14]. При переработке сырья с низким содержанием ценных компонентов важен выбор органического экстрагента. Известные доступные на рынке фосфорорганические экстрагенты обладают низкой эффективностью [15–18], поэтому остается актуальным поиск новых высокоэффективных и доступных экстрагентов для извлечения и разделения РЗМ.

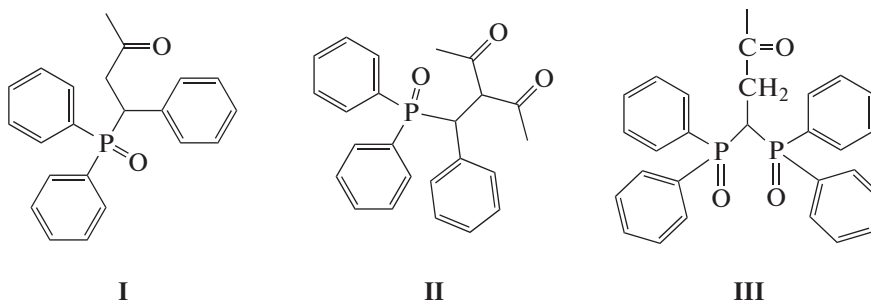
Ранее [19] на примере 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она установлено, что целенаправленная изомеризация алкильной части молекулы фосфорилалканонов приводит к существенному увеличению экстракционной способности по отношению к лантанидам. Такое структурное модифицирование приводит к снижению стерических затруднений при координации фосфориль-

ного кислорода молекулы лиганда и увеличению липофильности как самого экстрагента, так и экстрагируемых комплексов. С помощью 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она [20] были выделены суммарные концентраты тяжелых РЗМ, а также циркония и скандия из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата. С использованием 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она было достигнуто полное извлечение РЗМ в органическую фазу за три стадии исчерпывания из растворов вскрытия фосфогипса, тогда как при использовании коммерчески доступных экстрагентов полное извлечение РЗМ возможно лишь с большим количеством ступеней исчерпывания [21].

При моделировании экстракционных свойств по отношению к актинидам и лантанидам с целью поиска эффективных и селективных экстрагентов исследовано влияние строения линкера, соединяющего фосфорильную и карбонильную группы. Было показано, в частности, что фосфорилкетоны с алкиленовым линкером, содержащим в качестве заместителя гетероциклический фрагмент, более эффективно экстрагируют лантаниды, чем актиниды [22]. Исследовали также влияние природы заместителей у атома фосфора на экстракционную способность диорганилфосфорилалканонов по отношению к *f*-элементам [23]. Было установлено, что фосфорилкетоны, содержащие алкильные заместители в фосфорильном радикале, обладают большей эффективностью при экстракции лантанидов по сравнению с лигандами, имеющими фенильные заместители у атома фос-

фора [24]. Необходимо подчеркнуть, что исходные фосфорорганические соединения для получения диалкилфосфорилсодержащих алканонов представляют собой весьма дорогостоящие реагенты, что не может самым отрицательным образом не сказаться на экономической составляющей процесса синтеза соответствующих экстрагентов. Кроме того, многие *P,P*-диалкилфосфиноксиды, в том числе функционализированные, в отличие от *P,P*-дифенилфосфорильных аналогов, обладают гигроскопичностью, что создает серьезные неудобства для их промышленного или полупромышленного применения. Оба этих фактора в совокупности приводят к тому, что наибольший практический интерес в качестве экстрагентов будут представлять алканоны, содержащие именно дифенилфосфорильные фрагменты.

Моделирование экстракционных свойств органических и элементоорганических лигандов для эффективного и селективного выделения *f*-элементов в фазу растворителя возможно также путем варьирования количества функциональных групп, принимающих участие в комплексообразовании при экстракции металлов в другую фазу. В настоящей работе исследована экстракционная и комплексообразующая способность соединений класса фосфорилкетонов при варьировании количества функциональных дифенилфосфорильных и карбонильных групп в структуре фосфорорганического лиганда.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полифункционализированные лиганды II и III были синтезированы по разработанным нами ранее методикам [23, 24] соответственно.

Что касается монофосфорилированного кетона I, то поскольку известные методы синтеза этого соединения [25–28] не лишены ряда недостатков (применение труднодоступных и/или ограниченно стабильных исходных реагентов, не-

обходимость использования повышенных температур, относительно невысокая скорость реакций и т.п.), нами был разработан простой эффективный и технологичный подход к его получению, представляющий собой оригинальный “one-pot” вариант классической реакции фосфа-Михаэля, в котором в качестве исходного фосфорорганического соединения выступает коммерчески доступный дифенилхлорфосфин (ДФХФ) (схема 1).

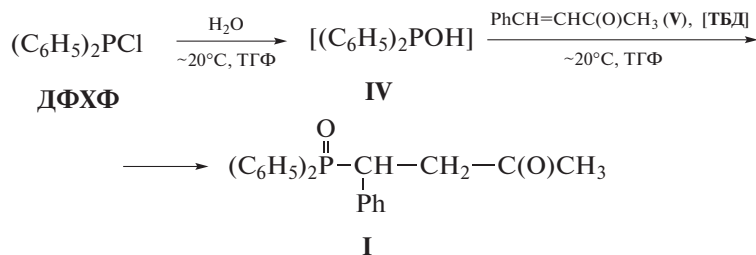


Схема 1.

На первой стадии этого процесса ДФХФ при обработке двукратным избытком воды в среде деоксигенированного ТГФ превращается в дифенилфосфинистую кислоту (IV), которая без дополнительной очистки взаимодействует с *транс*-4-фенилбут-3-ен-2-оном (V) в присутствии в качестве катализатора 10 мол. % 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ена (ТБД). Обе стадии процесса протекают с высокой скоростью уже при комнатной температуре, общее время процесса не превышает нескольких часов, а выход лиганда I достигает 86%.

Применявшийся в работе ДФХФ (Aldrich, 98%) непосредственно перед реакцией перегоняли в вакууме. *Транс*-4-фенилбут-3-ен-2-он V (Acros, 99%) использовали без дополнительной очистки. ТБД (Aldrich, 98%) сушили 2 ч при 80°C в вакууме (1 Торр) над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. ТГФ (Acros, 99.9%) деоксигенировали кипячением в течение 1 ч в токе аргона. Все операции проводили в атмосфере аргона.

**4-(Дифенилфосфорил)-4-фенилбут-2-он (I).** К раствору 0.2 г (11.1 ммоль) дистиллированной воды в 7 мл ТГФ прибавляли по каплям 1.089 г (4.94 ммоль) ДФХФ и перемешивали в течение 15 мин на магнитной мешалке при комнатной температуре. Растворитель, избыток воды и образовавшуюся HCl удаляли, выдерживая реакционную смесь сначала 0.5 ч в вакууме водоструйного насоса (~15 Торр) при 30–35°C, а затем 1.25 ч в вакууме механического насоса (~1 Торр) при 50–55°C. Остаток, содержащий кислоту IV, растворяли в 12 мл ТГФ. К полученному раствору добавляли по каплям раствор 0.722 г (4.94 ммоль) енона V и 68 мг (0.49 ммоль) ТБД в 10 мл ТГФ и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в 10 мл хлороформа. Полученный раствор фильтровали через 3 г нейтрального Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, носитель промывали 5 мл хлороформа, растворитель из объединенных фильтратов удаляли в вакууме, остаток растирали с гексаном. Полученный кристаллический продукт промывали дистиллированной водой (2 × 10 мл) и сушили на воздухе. Получено 1.48 г. Выход 86%.

$t_{\text{пл}} = 197.5\text{--}198.5^\circ\text{C}$ . Литературные данные:  $t_{\text{пл}} = 170^\circ\text{C}$  [25].

	C	H	P
Найдено, %:	75.74;	5.96;	8.81.
Для C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> P			
вычислено, %:	75.85;	6.08;	8.89.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ<sub>H</sub>, м.д.): 1.97 с (3H, CH<sub>3</sub>); 2.96 ддд (1H, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HA-H</sub> = 2.8 Гц, <sup>3</sup>J<sub>HA-P</sub> = 11.3 Гц, <sup>2</sup>J<sub>HA-HB</sub> = 18.0 Гц); 3.34 ддд (1H, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HB-H</sub> = 10.2 Гц, <sup>3</sup>J<sub>HB-P</sub> = 5.3 Гц, <sup>2</sup>J<sub>HB-HA</sub> = 18.0 Гц); 4.23 ддд (1H, CH<sub>P</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HA-H</sub> = 2.8 Гц, <sup>3</sup>J<sub>HB-H</sub> = 10.1 Гц, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 7.3 Гц); 7.12–7.20 м (3H, *m*- + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C); 7.24 дт (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Гц, <sup>4</sup>J<sub>H-P</sub> = 2.8 Гц); 7.29–7.36 м (3H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P); 7.42–7.48 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P); 7.52–7.60 м (3H, *m*- + *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P); 7.92–7.98 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (δ<sub>C</sub>, м.д.): 30.64 с (CH<sub>3</sub>); 41.10 д (CH, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 69.1 Гц); 43.56 с (CH<sub>2</sub>); 127.13 д (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C, <sup>5</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.2 Гц); 128.08 д (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 11.6 Гц); 128.35 д (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 1.6 Гц); 128.50 д (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 11.6 Гц); 129.73 д (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.4 Гц); 130.97 д (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 8.8 Гц); 131.32 д (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 8.3 Гц); 131.42 д (*unco*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 94.5 Гц); 131.44 д (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.8 Гц); 131.48 д (*unco*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 100.1 Гц); 132.04 д (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.8 Гц); 135.84 д (*unco*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.5 Гц); 205.38 д (C=O, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 12.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (δ<sub>P</sub>, м.д.): 33.63 с.

**Спектры ЯМР-<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** лиганда I регистрировали на приборе Bruker AV-600 (рабочая частота 600.22 МГц (<sup>1</sup>H) и 150.925 МГц (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H})), а спектры ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} – на приборе Bruker AV-400 (рабочая частота 161.98 МГц) в растворе CDCl<sub>3</sub> (*c* = 0.1 моль/л). Внутренний эталон для спектров ЯМР-<sup>1</sup>H – сигнал остаточных протонов дейтерированного растворителя, а для спектров ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} – сигнал ядер атомов углерода дейтерированного растворителя; внешний эталон для спектров ЯМР-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} – 85%-ная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР-<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} было про-

ведено с использованием корреляций COSY, HMQC и HMBC.

**Исследование экстракции металлов.** В работе использовали хлороформ (х. ч.), арсеназо III (ч. д. а.),  $\text{HNO}_3$  (ос. ч.), ГСО 8363-2003 закись-окись урана (аттестовано на содержание урана  $84.784 \pm \pm 0.016\%$ ),  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (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.),  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.),  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.), трибутилфосфат (99%, Sigma-Aldrich), триоктилфосфиноксид (99.9%, Sigma-Aldrich), дифенил(*N,N*-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксид (99.9%, Sigma-Aldrich). Растворы готовили объемно-весовым методом. Водные растворы готовили в бидистиллированной воде. Растворы нитратов исследуемых элементов готовили растворением навески соответствующего нитрата в 0.01 моль/л растворе  $\text{HNO}_3$ . Концентрацию растворов нитратов металлов (0.1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [29] с использованием спектрофотометра Lambda 365. Концентрацию растворов  $\text{HNO}_3$  определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л  $\text{NaOH}$  с использованием автоматического титратора T50 MettlerToledo с точностью  $\pm 0.01$  ед. pH. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам с pH 1.68, 4.01 и 9.21 (MettlerToledo) (значения при 20°C). Концентрацию раствора  $\text{NaOH}$  уточняли потенциометрическим титрованием с 0.1 моль/л  $\text{HCl}$  (фиксанал).

Исследование экстракции катионов металлов выполняли по следующей методике. В пробирку с завинчивающейся крышкой 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 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 [30]. Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Погрешность результатов составила ~20%, учитывая не исключенную и случайную составляющие. Доверительный интервал определяемых концентраций металлов в эксперименте составлял 0.002 ммоль/л.

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

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

Расчеты были выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН ([www.jssc.ru](http://www.jssc.ru)). Все расчеты проводили с использованием программы Природа [31, 32] (функционал PBE0 [33, 34]). Для всех систем было выполнено разложение электронной плотности во вспомогательном базисе. Геометрию всех соединений оптимизировали без ограничения на симметрию. Анализ колебательных спектров использовали для идентификации стационарных точек.

Изучение комплексов с *f*-элементами проводили с использованием базиса cc-pVDZ [32]. Геометрию лиганда и его комплексов с *f*-элементами оптимизировали без ограничений по спине системы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование экстракционных свойств фосфорилкетонов I–III с введением в основу соединения дополнительных координирующих центров практически не сказывается на эффективности и селективности экстракции La(III), Nd(III) и Ho(III) (рис. 1а–1в). Перечисленные лантаниды извлекаются в органическую фазу не более чем на 40% при 3.75 моль/л  $\text{HNO}_3$  и 0.01 моль/л органического лиганда в хлороформе. В то же время иттербий экстрагируется в органическую фазу соединениями II и III значительно лучше, чем при использовании лиганда I. В присутствии полифункционализированных фосфорилалканонов II и III Yb(III) извлекается из азотнокислого раствора (3.75 моль/л) в органическую фазу более чем на 50% в одну стадию, что заметно превосходит результат (~40%), полученный при применении монофосфорилированного моноэтана I в качестве экстрагента (рис. 1г). При этом следует отметить, что на экстракционной способности соединений II и III по отношению к иттербию практически не сказывается природа координирующих центров: как в присутствии одной карбонильной группы и двух фосфорильных (соединение III), так и при сочетании в молекуле лиганда двух карбонильных групп и одной фосфорильной (соединение II) коэффициенты распределения иттербия практически симпатны в зависимости от концентрации азотной кислоты (рис. 1г).

Иная картина наблюдается при экстракции урана(VI) в присутствии соединений I–III в органической фазе в качестве экстрагентов (рис. 2а) в условиях, идентичных условиям извлечения этими фосфорилалканами лантанидов. Лиганды, в молекуле которых присутствуют один дифенилфосфорильный заместитель и одна (соединение I) или две (соединение II) карбонильные группы, проявляют слабую экстракционную способность по отношению к U(VI). Уран(VI) в органическую

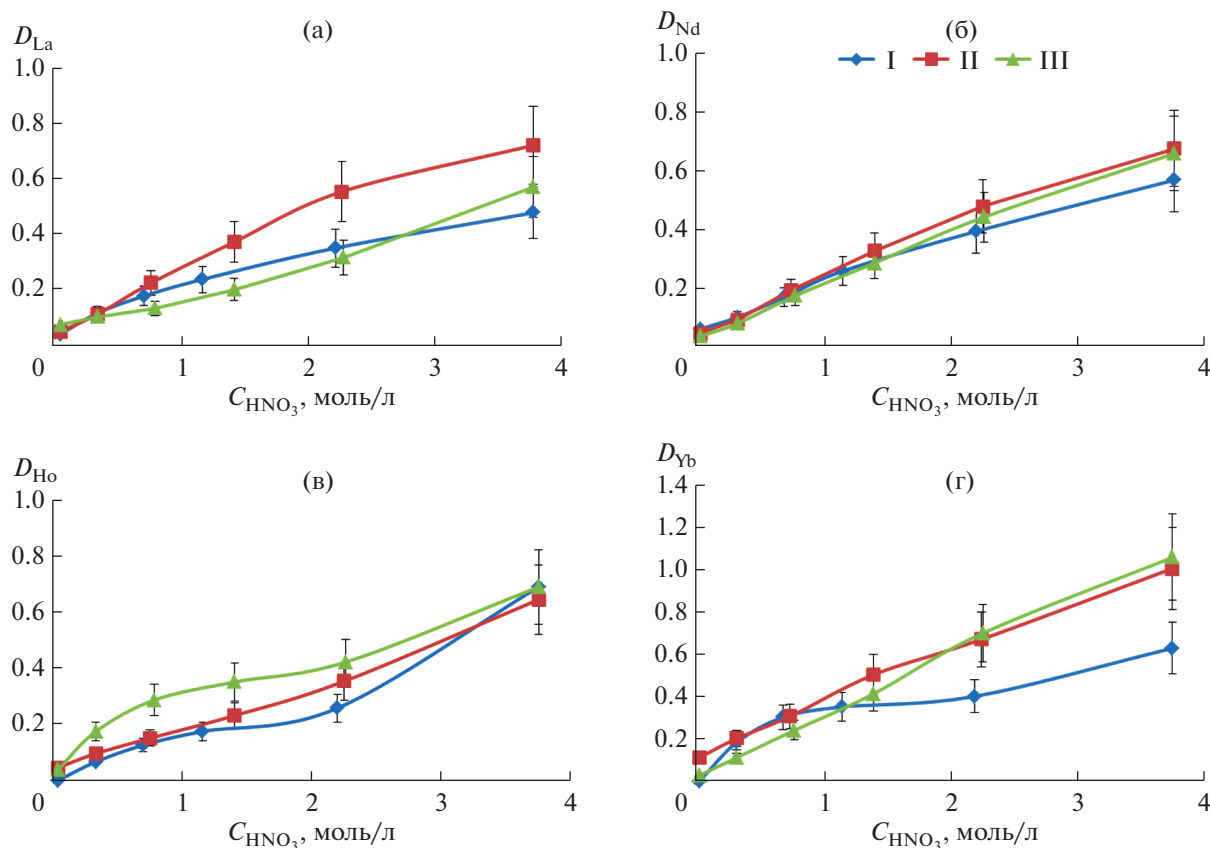


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения La(III) (а), Nd(III) (б), Ho(III) (в) и Yb(III) (г) от концентрации азотной кислоты при экстракции в присутствии лигандов I, II и III.

фазу в присутствии лигандов I и II извлекается не более чем на 25% из 3.75 моль/л азотнокислого раствора. В то же время экстрагент III обладает высокой способностью к комплексообразованию с U(VI), что и является определяющим фактором для достижения эффективной экстракции этого металла из азотнокислого раствора. В случае лиганда III уран(VI) извлекается на 90% уже из 1.4 моль/л  $\text{HNO}_3$ , а с дальнейшим ростом концентрации азотной кислоты U(VI) экстрагируется в хлороформ практически полностью в одну стадию. При этом необходимо отметить, что кривая зависимости коэффициента распределения U(VI) от концентрации азотной кислоты в водном растворе при экстракции в присутствии лиганда III проходит через максимум в области 2.26 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

Серия соединений I–III обладает сравнительно низкой экстракционной способностью по отношению к торью(IV) (рис. 2б). При использовании монодифенилфосфориллированных лигандов I и II в качестве экстрагентов торий(IV) извлекается не более чем на 10%, в то время как при экстракции тория(IV) 0.01 моль/л раствором III в хлороформе степень извлечения этого металла несколько повышается и достигает уже 40% при

концентрации азотной кислоты в водном растворе 3.75 моль/л.

Для выяснения комплексообразующей способности соединений I–III было проведено квантово-химическое моделирование структур органических реагентов и выполнены расчеты в рамках поверхности потенциальной энергии изолированной молекулы.

Все реагенты способны выступать в качестве хелатирующих лигандов в комплексах с ионами металлов. В зависимости от строения реагенты I–III обладают различными возможностями для хелатной координации ионов металлов. Реагент типа I способен образовывать только один тип хелатного комплекса, содержащего семичленный хелатный цикл при одновременной координации СО- и РО-групп. Лиганды типа II и III способны образовывать и другой тип хелатных комплексов, содержащих в структуре шестичленные металлоциклы за счет связывания иона металла с двумя СО- или двумя РО-группами соответственно. В табл. 1 приведены значения энергии комплексообразования для трех лигандов с ионами уранила. Как и ожидалось, координация фосфиноксидной группы энергетически более выгодна, чем карбо-

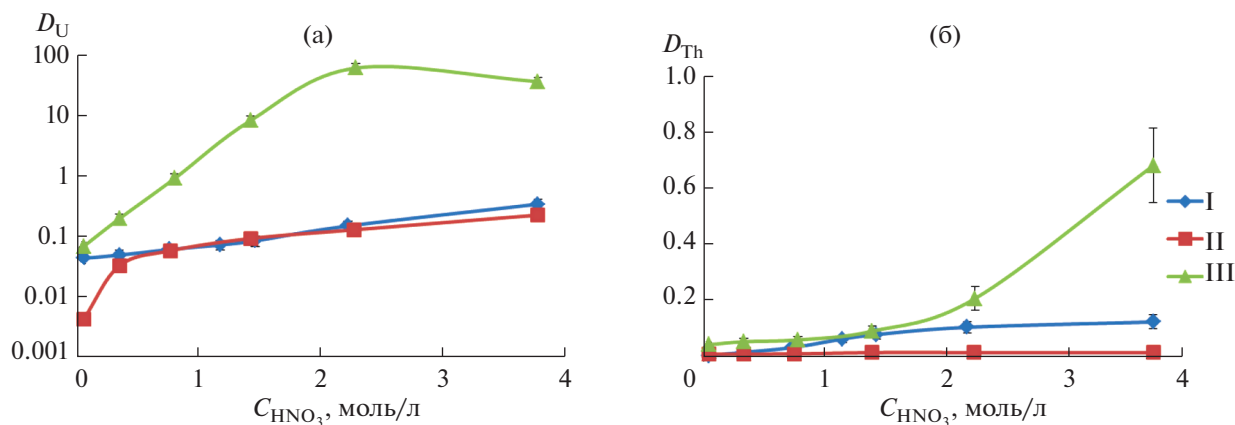


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения U(VI) (а) и Th(IV) (б) от концентрации азотной кислоты при экстракции в присутствии лигандов I, II и III.

нильной группы, все изомерные комплексы реагентов II и III, включающие в координацию наибольшее число РО-групп, являются глобальными минимумами поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Соответствующие изомеры, включающие в координацию только карбонильные группы (II) или одну карбонильную группу (III), находятся выше по энергии на 19.39 и 15.74 ккал/моль. Эта же тенденция сохраняется при рассмотрении гидратированного комплекса (соответствующие изомеры находятся выше по энергии на 22.72 и 14.28 ккал/моль). В результате реагент III проявляет отличную от аналогов координацию, что приводит к изменению его экстракционных свойств по отношению к ионам металлов, в частности, уранила. Анализ этих энергий комплексообразования также показывает для реагента III более высокий выигрыш в энергии по сравнению с двумя другими реагентами как при координации с самим уранил-катионом (уравнение (1)), так и с его гидратированной формой (уравнение (2), табл. 1). При этом выигрыши в энергии при образовании комплексов с ионом уранила для реагентов I и II оказались близки для реакции как по уравнению (1), так и по уравнению (2):



Оптимизированная геометрия комплексов уранила с реагентами I–III представлена на рис. 3 и 4, данные по межатомным расстояниям суммированы в табл. 2. При координации иона металла с группами O=P происходит значительное сокращение расстояний U–O по сравнению с координацией с карбонильным атомом кислорода. Заметно также удлинение расстояний U–O(P) в ряду лигандов I < II < III для трех изомеров с координацией металла по СОРО-типу. При этом в парах изомерных комплексов для лигандов II и III происходит укорачивание соответствующих связей U–O(P/C) при переходе от семичленных металлоциклов с СОРО-типом координации к шестичленным с СОСО- или РОРО-типом координации соответственно.

Комплексы нитрата тория с изучаемыми реагентами имеют отличный от уранила тип координации лиганда, вероятно, из-за присутствия четырех нитрат-анионов. Координационное число тория равно 11, при этом один из двух лигандов координирован бидентатно, а второй – монодентатно (он связан с ионом металла только атомом кислорода фосфиноксидной группы). Хотя для комплексов тория сохраняется большая относительная стабильность изомеров с координацией с фосфиноксидными группами, для реагента III глобальному минимуму ППЭ соответствует изомер с СОРО-типом координации хелатного лиганда (соответствующий изомер с РОРО-типом

Таблица 1. Свободные энергии Гиббса (ккал/моль) реакции комплексообразования реагентов I–III с ионом уранила

Уравнение	I		II		III	
	СОРО	СОРО	СОСО	СОСО	СОРО	РОРО
(1)	–306.3	–329.87	–290.81	–290.81	–315.12	–343.02
(2)	–90.34	–105.75	–81.27	–81.27	–118.30	–128.24



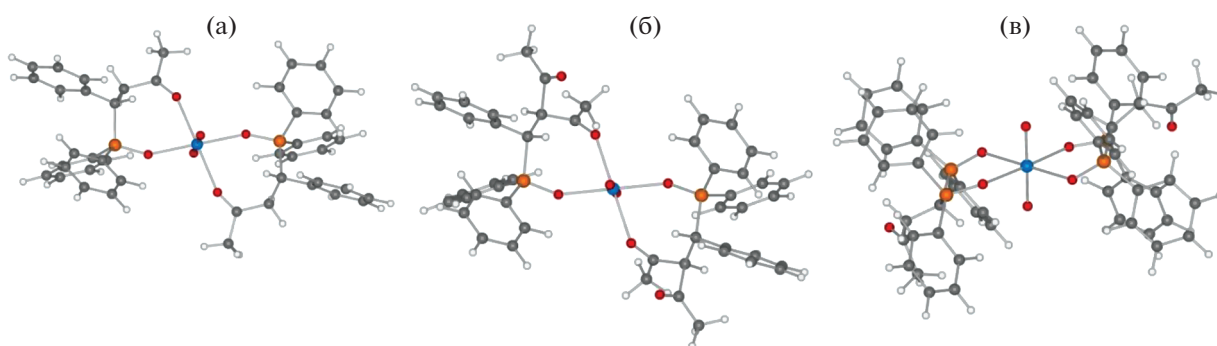


Рис. 3. Структуры минимумов ППЭ для комплексов реагентов I (а), II (б) и III (в) с уранил-катионом.

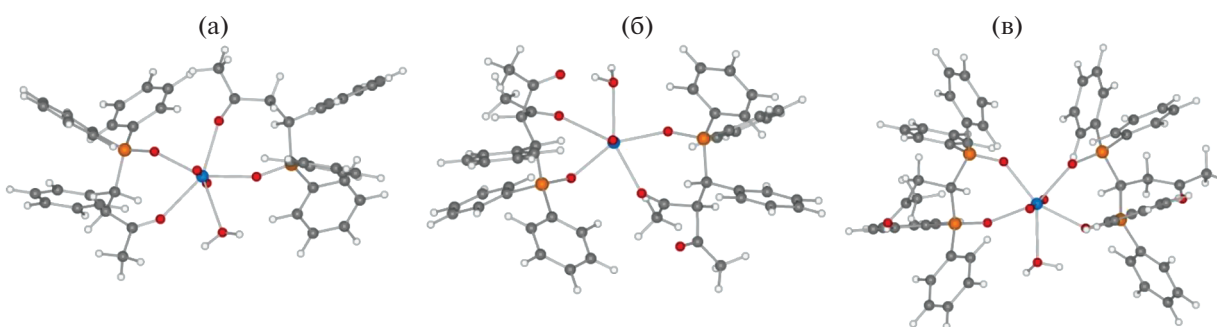
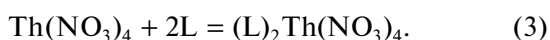


Рис. 4. Структуры минимумов ППЭ для гидратированных комплексов реагентов I (а), II (б) и III (в) с уранил-катионом.

координации на 5.11 ккал/моль выше по энергии). Свободные энергии Гиббса реакции комплексообразования по уравнению (3) (табл. 3) близки для реагентов II и III и примерно в 2.5 раза превышают таковую для реагента I.



Геометрия комплексов представлена на рис. 5, межатомные расстояния в ближайшей координационной сфере тория – в табл. 4. Длины связей Th–O(P) в ряду комплексов одинакового типа изменяются незначительно в последовательности I < II < III, как и в случае комплексов с уранилием. Длины связей Th–O(C) остаются практи-

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в ближней координационной сфере иона уранила для комплексов с реагентами I, II и III

Тип координации	I		II		III	
	COPO	COPO	COPO	COCO	COPO	POPO
$[\text{L}_2\text{UO}_2]^{2+}$						
U–O=C	2.382	2.366	2.218, 2.446	2.385		
	2.382	2.365	2.432, 2.227	2.386		
U–O=P	2.263	2.274		2.260	2.312, 2.321	
	2.264	2.273		2.260	2.270, 2.338	
$[\text{L}_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$						
U–O=C	2.436	2.566	2.237, 2.529	2.422		
	2.528	2.408	2.275, 2.458	2.448		
U–O=P	2.297	2.317		2.341	2.357, 2.342	
	2.295	2.294		2.283	2.384, 2.361	
U–OH <sub>2</sub>	2.566	3.262	2.580	2.576	2.565	

**Таблица 3.** Свободные энергии Гиббса (ккал/моль) реакции комплексообразования реагентов I–III с нитратом тория

Уравнение	I		II		III	
	СОРО	СОРО	СОСО	СОРО	РОРО	
(3)	-12.65	-24.45	-1.21	-33.65	-29.15	

чески неизменными для всех СОРО-изомерных комплексов.

Для лучшей иллюстрации вышеописанных результатов проведен сравнительный эксперимент в идентичных условиях по экстракции исследуемых лантанидов и актинидов с использованием известных коммерчески доступных экстрагентов: трибутилфосфата (ТБФ), триоктилфосфиноксида (ТОФО) и дифенил(N,N-дибутилкарбамоил-метил)фосфиноксида (КМФО). Согласно коэффициентам распределения металлов при экстракции, приведенным в табл. 5, наблюдается тенденция роста экстракционной способности исследуемых фосфорилкетонов по отношению к лантану, неодиму, гольмию и иттербию по сравнению с ТБФ, ТОФО и КМФО. При этом экстракционное поведение тория практически не изменяется, за исключением фосфорилкетона III. Яркое различие в экстракционной способности наблюдается по отношению к иону уранила при экстракции фосфорилкетонами I–III. Значение коэффициента распределения урана(VI) при экстракции из азотнокислых растворов на три порядка выше по сравнению с другими элементами, что позволяет использовать фосфорилкетон III для селективного выделения урана(VI) с высокими факторами разделения (табл. 6).

Известно, что на экстракционную способность органического лиганда влияет не только его координирующая способность по отношению к металлу, но и гидрофобно-липофильный баланс в экстракционной системе экстрагент–раствори-

тель. Введение дополнительных кислородсодержащих группировок снижает растворимость лиганда в органических растворителях, а введение разветвленных алкильных радикалов, наоборот, повышает растворимость экстрагента и экстрагируемых комплексов с металлом [30]. Растворимость лигандов I, II и III при температуре 20°C составляет 1.25, 0.25 и 0.15 моль/л соответственно, что в целом подтверждает отмеченную выше закономерность влияния структуры на свойства экстракционной системы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные показали, что исследованные фосфорилкетоны I–III в качестве экстрагентов обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к лантанидам по сравнению с коммерчески доступными известными экстрагентами. При этом следует отметить, что *бис*(дифенилфосфорил)бутан-2-он III обладает высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к U(VI). Это соединение может успешно применяться для селективного извлечения и концентрирования U(VI) из азотнокислых растворов.

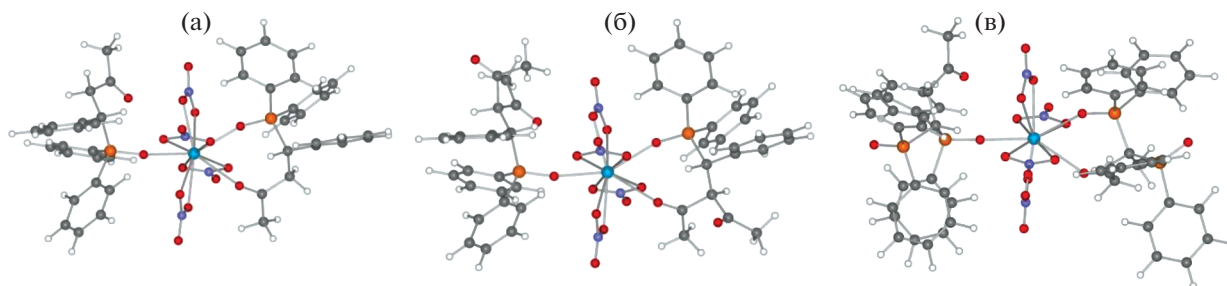
## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование полученных веществ проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования (спектрометры ЯМР) Центра исследования строения молекул Института элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Расчеты поддержаны грантом РФФИ (№ 16-13-10451) и выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН ([www.jssc.ru](http://www.jssc.ru)).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.



**Рис. 5.** Структуры минимумов ППЭ для комплексов реагентов I (а), II (б) и III (в) с нитратом тория.



**Таблица 4.** Межатомные расстояния (Å) в ближней координационной сфере иона тория для комплексов нитрата тория с реагентами I, II и III

Тип координации	I		II		III	
	СОРО	СОРО	СОСО	СОРО	РОРО	
Th–O=C	2.688	2.689	2.625, 2.621	2.687		
	4.322	7.606	2.412, 4.867	4.099		
Th–O=P	2.487	2.492		2.495	2.523, 2.522	
	2.362	2.369		2.373	2.384, 4.749	

**Таблица 5.** Коэффициенты распределения исследуемых лантанидов и актинидов при экстракции 0.01 моль/л растворами соединений в хлороформе из 3.75 моль/л азотнокислого раствора

Соединение	Коэффициент распределения (D)					
	La(III)	Nd(III)	Ho(III)	Yb(III)	U(VI)	Th(IV)
I	0.48	0.56	0.69	0.64	0.35	0.13
II	0.72	0.67	0.64	1.0	0.23	0.02
III	0.58	0.65	0.69	1.05	37.2	0.69
ТБФ	0.15	0.35	0.42	0.62	2.02	0.19
ТОФО	0.39	0.53	0.41	0.67	0.9	0.04
КМФО	0.44	0.33	0.36	0.44	0.6	0.08

**Таблица 6.** Факторы разделения урана(VI), лантанидов и тория при экстракции из 3.75 моль/л азотнокислого раствора фосфорилкетонном III

Элемент	U/La	U/Nd	U/Ho	U/Yb	U/Th
Фактор разделения	64.1	57.2	53.9	35.4	53.9

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Moss R., Tzimas E., Willis P. et al. // Critical metals in the path towards the decarbonisation of the EU energy sector: assessing rare metals as supply-chain bottlenecks in low-carbon energy technologies. Luxembourg: Publication Office of the European Union, 2013. 242 p.
- Крюков В.А., Яценко В.А., Крюков Я.В. // Горная промышленность. 2020. № 5. С. 68. <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2020-5-68-84>
- Zepf V. Rare Earth Elements. Springer Theses. 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35458-8>
- Romanova O.A., Sirotin D.V. // KnE Materials Science. 2019. V. 5. № 1. P. 15. <https://doi.org/10.18502/kms.v5i1.3949>
- Schulz K.J., DeYoung J.H. Jr., Seal R.R. II, Bradley D.C. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802. 2017. 797 p. <https://doi.org/10.3133/pp1802>
- Paulick H., Machacek E. // Resources Policy. 2017. V. 52. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.02.002>
- Machacek E., Richter J.L., Lane R. // Resources. 2017. V. 6(4). P. 59. <https://doi.org/10.3390/resources6040059>
- Samsonov N.Yu. // Prostranstvennaya Ekonomika – Spatial Economics. 2018. № 3. P. 43. <https://doi.org/10.14530/se.2018.3.043-066>
- Yahorava V., Lakay E., Clark W., Strauss J. Hydrothermal Modification of Phosphogypsum to Improve Subsequent Recovery of Rare Earths. Extraction 2018. P. 2415. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8\\_204](https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_204)
- Moalla R., Gargouri M., Khmiri F. et al. // Environ. Engineer. Res. 2018. V. 23. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.4491/eer.2017.055>
- Jarosinski A., Kowalczyk J., Mazanek Cz. // J. Alloys Compd. 1993. V. 200. № 1–2. P. 147. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90485-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90485-6)
- Krea M., Khalaf H. // Hydrometallurgy. 2000. V. 58. № 3. P. 215. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00129-8)
- Soukeur A., Szymczyk A., Berbar Y., Amara M. // Separation and Purification Technology. 2021. V. 256. 117857. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117857>
- Hammache Z., Berbar Y., Bensaadi S. et al. // J. African Earth Sci. 2020. V. 171. P. 103937. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103937>
- 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>
16. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 2. [Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 2. P. 95.]  
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004384>
17. Tatarinov D.A., Mironov V.F., Kostin A.A. et al. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 2011. V. 186. № 4. P. 694.  
<https://doi.org/10.1080/10426507.2010.515955>
18. Matveev P., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N., Petrov V. // Solvent Extr. Ion Exch. 2021. V. 39. P. 679.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1856998>
19. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Лизунов А.В. и др. // Докл. АН. 2015. Т. 460. № 6. С. 673. [Safiulina A.M., Matveeva A.G., Lizunov A.V. et al. // Dokl. Chem. 2015. V. 460. Part 2. P. 57.]  
<https://doi.org/10.1134/S001250081502007X>
20. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Евтушенко А.В. и др. // Журн. общей химии. 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 1551. [Safiulina A.M., Matveeva A.G., Evtushenko A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 9. P. 2128.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070363215090170>
21. Матвеева А.Г., Ту А.М., Сафиулина А.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 6. С. 1309. [Matveeva A.G., Tu A.M., Safiulina A.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 6. P. 1309.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0184-0>
22. Матвеева А.Г., Горюнов Е.И., Ту А.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 11. С. 2493. [Matveeva A.G., Goryunov E.I., Tu A.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 11. P. 2493.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0767-4>
23. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 12. P. 5172.  
<https://doi.org/10.1039/C5DT04963F>
24. Амбарцумян А.А., Свиридова Л.А., Ворожцов Н.И. и др. // Докл. АН. 2013. Т. 448. № 4. С. 413. [Ambartsumyan A.A., Sviridova L.A., Vorozhtsov N.I. et al. // Dokl. Chem. 2013. V. 448. Part 2. P. 35.]  
<https://doi.org/10.1134/S0012500813020018>
25. Semenzin D., Etemad-Moghadam G., Albouy D. et al. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 8. P. 2414.  
<https://doi.org/10.1021JO9622441>
26. Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б. и др. // Докл. АН. 2012. Т. 447. № 4. С. 401. [Bodrin G.V., Goryunov E.I., Goryunova I.B. et al. // Dokl. Chem. 2012. V. 447. Part 2. P. 269.]  
<https://doi.org/10.1134/S0012500812120014>
27. Zhao R., Huang X., Wang M. et al. // J. Org. Chem. 2020. V. 85. № 12. P. 8185.  
<https://doi.org/10.1021acs.joc.0c00328>
28. Huang Z., Liu W., Li S. et al. // Synlett. 2020. V. 31. № 13. P. 1295. <https://doi.org/10.1055s-0040-1707852>
29. Рейхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
30. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
31. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
32. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–2. P. 151.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2)
33. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
34. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 7. P. 1396.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>