

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДИОКСИДОВ (*o*-ФЕНИЛЕНОКСИМЕТИЛЕН)ДИФОСФИНОВ НА ИХ ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К U(VI), Th(IV) И РЗЭ(III) В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. А. Н. Туранов^{a,*}, В. К. Карапашев^δ, [А. Н. Яркевич^δ],
Д. В. Баулин^ε, В. Е. Баулин^ε

^a Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна.,

142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

^δ Институт проблем проблем технологий микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6

^ε Институт физиологически активных веществ РАН,

142432, Черноголовка Московской обл., Северный проезд, д. 1

^ε Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

* e-mail: turanov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 12.10.2020, после доработки 28.12.2020, принята к публикации 30.12.2020

Изучена экстракция микроколичеств U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами диоксидов (*o*-фениленоксиметилен)дифосфинов с фенильными и бутильными заместителями при атоме фосфора во фрагменте $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2$. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов. Рассмотрено влияние строения экстрагента, концентрации HNO_3 в водной фазе и природы органического растворителя на эффективность извлечения ионов РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в органическую фазу. Представленные данные показали, что фосфорильные группы в молекуле диоксида (*o*-фениленоксиметилен)дифосфина неэквивалентны. В отличие от заметного снижения эффективности экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов при замене фенильных радикалов на бутильные в фосфорильной группе $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$, непосредственно присоединенной к фениленовому кольцу, замена в молекуле диоксида фрагмента $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ на $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Bu}_2$ лишь незначительно снижает коэффициенты распределения РЗЭ(III) в таких средах. В то же время эффективность экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов при такой замене возрастает.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), РЗЭ(III), диоксиды (*o*-фениленоксиметилен)дифосфинов.

DOI: 10.31857/S0033831122010026

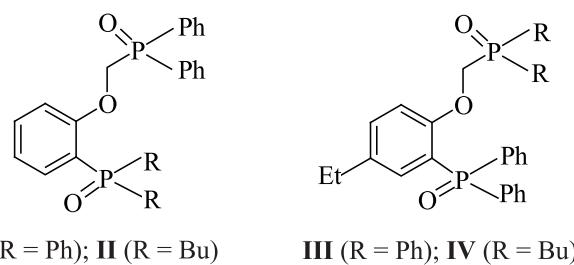
Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) из азотнокислых растворов, получаемых при переработке отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полидентатные нейтральные фосфороганические соединения [2, 3], среди которых наиболее детально изучены замещенные

диоксиды метилендифосфинов [4], оксиды (диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов (КМФО) [5] и их производные [6], *N*-дифенилфосфорил-*N'*-алкилмочевины [7], фосфорилированные каликсарены [8, 9], фосфорилированные пиридин-*N*-оксиды [10], а также ациклические аналоги краун-эфиров – поданды с амидными [11–13] или фосфорильными [14–16] концевыми группами.

Экстракционная способность и селективность фосфорилсодержащих подандов (ФП) существенно зависит от длины полиэфирной цепи, структуры мостика между эфирным атомом кислорода и РО-группой, а также природы заместителя при атомах фосфора [14–16]. В ряде случаев замена алкиленового мостика в молекулах диоксидов тетрафенилалкилendifосфинов на этиленгликоловые фрагменты приводит к повышению экстракционной способности соответствующих ФП по отношению к РЗЭ(III) [16]. Среди этих соединений диоксиды тетраарилзамещенных (*o*-фениленоксиметилен)дифосфинов обладают наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к ионам актинидов и РЗЭ(III) [16], превосходя таковую КМФО. В изученных ранее системах с диоксидами (*o*-фениленоксиметилен)дифосфинов I и II замена фенильных заместителей при фосфорильной группе, непосредственно соединенной с *o*-фениленовым фрагментом, на бутильные приводит к резкому снижению экстракционной способности соединения II по отношению к Am(III) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах [14]. Это связано с проявлением в системах с реагентами I и II эффекта аномального арильного упрочнения экстрагируемых комплексов (ЭААУ) [17], обнаруженного ранее в системах с диоксидами метилендифосфинов [4] и КМФО [5]. Не меньший интерес представляет выяснение особенностей влияния заместителей в фосфорильной группе, отделенной от *o*-фениленового фрагмента оксиметиленовым мостиком, на экстракционную способность реагентов в азотнокислых средах, так как ранее методом рентгеноструктурного анализа показано, что фосфорильные группы в молекуле диоксида III не эквивалентны [18, 19]. В настоящей работе изучено влияние природы заместителя при неэквивалентных фосфорильных группах диоксидов (*o*-фениленоксиметилен)дифосфинов на их экстракционную способность по отношению к U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах.

С этой целью исследованы некоторые закономерности межфазного распределения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) между водными растворами HNO_3 и растворами соединений III и IV в 1,2-дихлорэтане (Схема 1).

Схема 1.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окись ((2-(дифенилфосфорил)-4-этилфенокси)метил)дифенилфосфина III получали ранее описанным методом [19], синтез соединения IV приведен ниже.

Окись дибутил ((2-(дифенилфосфорил)-4-этилфенокси)метил) фосфина IV. К суспензии 1.39 г (4.32 ммоль) 2-дифенилфосфорил-4-этилфенола [20] в 35 мл сухого диоксана добавляли 1.40 г (4.33 ммоль) свежепрокаленного карбоната цезия, нагревали до 100°C, перемешивали 0.5 ч, затем добавляли 0.97 г (4.3 моль) дибутил(хлорметил)фосфиноксида [21]. Смесь перемешивали при кипении 20 ч и упаривали в вакууме. К остатку добавляли 20 мл воды, подкисляли концентрированной HCl до pH 1 и полученную смесь экстрагировали CHCl_3 (3×20 мл). Экстракт последовательно промывали разбавленной (1 : 2) HCl (3×20 мл), водой (2×20 мл) и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем марки L, элюент CHCl_3 и $\text{CHCl}_3-i\text{-PrOH}$ (10 : 1). Выделено 0.88 г соединения IV, выход 42%, т. пл. 140–142°C (диэтиловый эфир). Найдено, %: C 69.95, 70.19; H 7.61, 7.74; P 12.28, 12.39. $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{P}_2$. Вычислено, %: C 70.15; H 7.71; P 12.48. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.87 м (6H, $2\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.08 т (3H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Ar}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Гц); 1.41 м (12H, $2\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.49 к (2H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Ar}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Гц); 4.15 д (2H, OCH_2P , $^2J_{\text{H-P}} = 7.6$ Гц); 6.86 д (1H, $^2J_{\text{H-P}} = 7.6$ Гц, Ar–H); 6.98 м (1H, Ar–H); 7.50 м (7H, 1 Ar–H + 6H Ph–H); 7.64 м (4H, Ph–H). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ , м.д.: 29.36; 49.87.

Таблица 1. Эффективные константы экстракции HNO_3 растворами соединений I–IV в дихлорэтане

Соединение	K_1	K_2
I	2.70 [14]	0.23 [14]
II	8.03 [14]	1.03 [14]
III	2.80 ± 0.13	0.26 ± 0.02
IV	9.18 ± 0.43	1.52 ± 0.08

В качестве органического разбавителя использовали 1,2-дихлорэтан марки х.ч. без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов готовили по точным навескам.

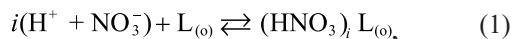
Распределение РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.1–7.0 моль/л HNO_3 . Водные растворы U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 . Исходная концентрация ионов металлов составляла 2×10^{-6} моль/л. Контакт фаз осуществляли при комнатной температуре на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения элементов (D) в экстракционных системах.

Концентрацию U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Elemental, США). Содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендиfosфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%.

Концентрацию HNO_3 в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH , в органической фазе – таким же образом после реэкстракции HNO_3 водой. Параллельно определяли содержание HNO_3 в органической фазе при экстракции кислоты чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов HNO_3 с экстрагентом в органической фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс экстракции ионов металлов из азотно-кислых растворов нейтральными фосфорорганическими соединениями сопровождается взаимодействием HNO_3 с экстрагентом. Поэтому предварительно исследована экстракция HNO_3 растворами соединений III и IV. Данные по распределению HNO_3 между ее водными растворами и растворами соединений III и IV в дихлорэтане указывают на то, что при $[\text{HNO}_3] > 2$ моль/л отношение концентрации HNO_3 , связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе превышает 1. Полагая, что в органическую фазу переходят комплексы экстрагента (L) с одной и двумя молекулами азотной кислоты, процесс экстракции HNO_3 может быть описан уравнениями



где символами (o) обозначены компоненты органической фазы, $i = 1$ и 2 – число молекул HNO_3 в экстрагируемом сольвате. Эффективные константы экстракции HNO_3 (K_1 и K_2) выражаются как

$$K_i = [(\text{HNO}_3)_i \text{L}] / ([\text{L}]a^i), \quad (2)$$

где a – активность HNO_3 в равновесной водной фазе ($a = [\text{H}^+] [\text{NO}_3^-] \gamma_{\pm}^2$; $[\text{L}]$ – равновесная концентрация свободного экстрагента в органической фазе). Значения K_1 и K_2 , рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения

$$y / [\text{L}]_{(\text{исх})} = (K_1 a + 2K_2 a^2) / (1 + K_1 a + K_2 a^2), \quad (3)$$

где y – общая концентрация комплексов HNO_3 с экстрагентом в органической фазе, $[\text{L}]_{(\text{исх})}$ – исходная концентрация экстрагента, приведены в табл. 1. Там же для сравнения приведены значения K_1 и K_2 для соединений I и II. Соединения II и IV с бутильными заместителями при атомах фосфора проявляют более высокую экстракционную способность по отношению к HNO_3 , чем их фенилзамещенные аналоги I и III, что связано с увеличением донорной способности группы P=O по мере снижения электроотрицательности заместителей при атоме фосфора [22]. Это приводит к более заметному снижению концентрации свободного экстрагента II или IV в органической фазе, чем в системах с реагентами I и III.

При экстракции U(VI) и Th(IV) растворами соединений **III** и **IV** в дихлорэтане зависимости коэффициентов распределения U(VI) и Th(IV) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе характеризуются кривыми с максимумами (рис. 1). Это связано с высаливающим действием ионов NO₃⁻ и соэкстракцией HNO₃, приводящей к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе, и соответствует экстракции ионов U(VI) и Th(IV) в виде координационно-сольватированных нитратов. Смещение положения максимума на кривой зависимости D –[HNO₃] в область меньшей кислотности водной фазы при экстракции U(VI) и Th(IV) растворами бутилзамещенного диоксида **IV** соответствует увеличению основности этого соединения по сравнению с его фенилзамещенным аналогом **III**. В диапазоне концентрации HNO₃ 0.1–5 моль/л значения D_U и D_{Th} при экстракции диоксидом **IV** заметно выше, чем при экстракции соединением **III** (рис. 1). Стехиометрическое соотношение металлы : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные показали, что соединения **III** и **IV** экстрагируют U(VI) из азотнокислых растворов в форме в виде моно- и дисольватов (тангенс угла наклона зависимости lg D_U –lg[L] равен 1.48 ± 0.08) (см. Дополнительные материалы, рис. S1). В аналогичных условиях диоксиды **I** и **II** также экстрагируют U(VI) в виде моно- и дисольватов [23]. Ионы Th(IV) экстрагируются соединением **IV** из раствора 3 моль/л HNO₃ в основном в виде дисольватов (тангенс угла наклона зависимости lg D_{Th} –lg[L] равен 1.93 ± 0.08), а соединением **III** – в виде моно- и дисольватов (тангенс угла наклона зависимости lg D_{Th} –lg[L] равен 1.78 ± 0.08) (рис. S1). Такое различие в стехиометрии может быть связано с тем, что алкильные заместители (соединение **IV**) создают большие пространственные препятствия вращению фрагментов R₂P(O) вокруг связи C–P по сравнению с фенильными (соединение **III**) [24].

Для сравнения экстракционной способности соединений **I**–**IV** по отношению к U(VI) и Th(IV), а также фактора разделения тория и урана ($\beta_{Th/U} = D_{Th}/D_U$) в табл. 2 представлены данные по экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов в сопоставимых условиях. Введение этильного заместителя в 4-е положение фениленового фрагмента диоксида **III** приводит к повышению растворимо-

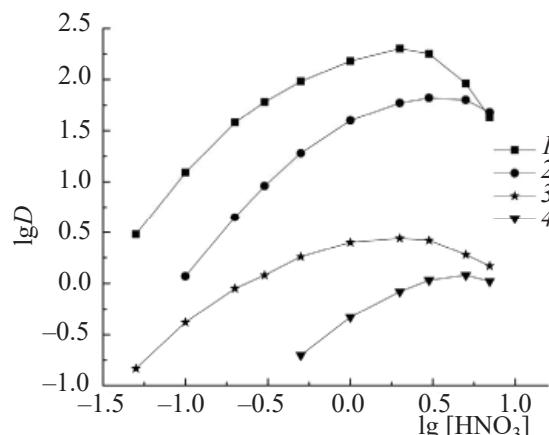


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1, 2) и U(VI) (3, 4) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.002 моль/л соединений **IV** (1, 3) и **III** (2, 4) в дихлорэтане.

сти реагента в органических растворителях и снижению перехода его в водную фазу по сравнению с соединением **I** [19], однако мало влияет на изменение его экстракционной способности по отношению к U(VI) и Th(IV). Эффективность экстракции U(VI) бутилзамещенными диоксидами **II** и **IV** несколько выше, чем их фенилзамещенными аналогами **I** и **III**. Однако такое увеличение значений D_U (в 1.3–2.4 раза) значительно меньше, чем при замене в молекуле мононодентатных фосфороганических экстрагентов двух фенильных радикалов на алкильные, когда константа экстракции урана увеличивалась в 300 раз [25].

При экстракции Th(IV) из азотнокислых растворов замена в молекуле диоксида **II** бутильных радикалов при атоме фосфора на фенильные приводит к заметному повышению D_{Th} для диоксида **I**: отношение $D_{Th}(\text{I})/D_{Th}(\text{II}) = 31$. Напротив, аналогичная замена радикалов при атоме фосфора, соединенного с фениленовым фрагментом оксиметиленовым мостиком, в молекуле диоксида **IV** приводит к некоторому снижению величины D_{Th} для диоксида **III**: $D_{Th}(\text{III})/D_{Th}(\text{IV}) = 0.37$. Соответственно, бутилза-

Таблица 2. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при их экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃ растворами 0.002 моль/л экстрагентов в дихлорэтане

Экстрагент	lg D_{Th}	lg D_U	$\beta_{Th/U}$
I [23]	1.81	0.05	57.5
II [23]	0.32	-0.16	3.02
III	1.82	0.03	61.6
IV	2.25	0.42	67.6

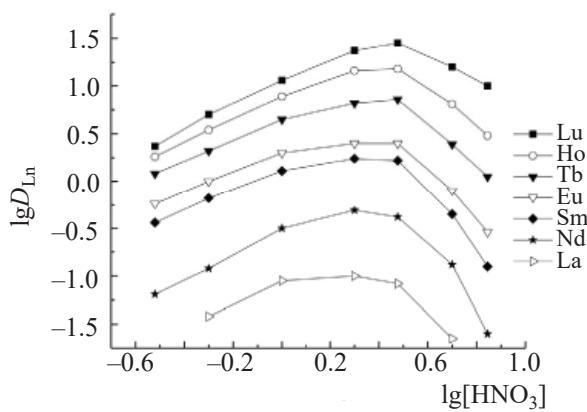


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения **III** в дихлорэтане.

мещенный диоксид **IV** экстрагирует $\text{Th}(\text{IV})$ значительно более эффективно, чем бутилзамещенный диоксид **II**: $D_{\text{Th}}(\text{IV})/D_{\text{Th}}(\text{II}) = 85$. Следовательно, положение бутильных радикалов при атоме фосфора в молекуле диоксидов **II** и **IV** существенно влияет на эффективность экстракции и величину $\beta_{\text{Th}/\text{U}}$ (табл. 2).

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения РЗЭ(III) при экстракции растворами соединений **III** и **IV** в дихлорэтане (рис. 2, 3). Для этих двух реагентов получены зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ с максимумом, что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой, а также изменением коэффициентов активности нитратов РЗЭ(III) в зависимости от концентрации HNO_3 . Положение максимума смещается в область более высокой кислотности водной фазы по мере увеличения атомного номера (Z) РЗЭ, что связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z . Это приводит к увеличению коэффициента разделения Lu/La , $\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$, с ростом концентрации HNO_3 (рис. 2, 3). Аналогичный характер зависимостей $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ отмечался при экстракции РЗЭ(III) растворами соединений **I** и **II** в виде координационно–сольватированных нитратов [15].

Стехиометрическое соотношение металлов : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные

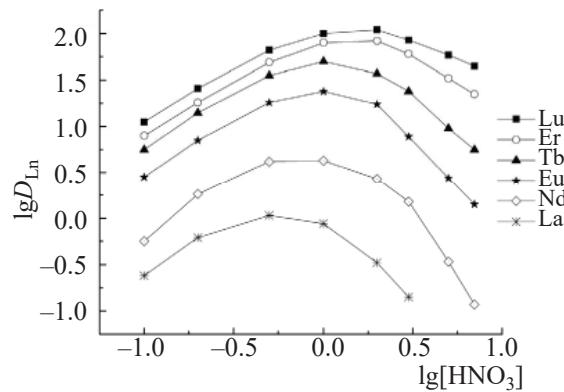
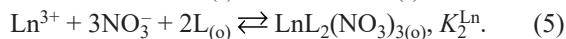


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.1 моль/л соединения **IV** в дихлорэтане.

(см. Дополнительные материалы, рис. S2, S3) показали, что РЗЭ(III) экстрагируются этими соединениями в виде смесиmono- и дисольватов. В виде комплексов такой же стехиометрии РЗЭ(III) экстрагируются растворами соединений **I** и **II** в дихлорэтане [15]. Исходя из полученных данных, процесс экстракции ионов РЗЭ(III) из растворов HNO_3 умеренной концентрации соединениями **III** и **IV** в дихлорэтане может быть описан уравнениями:



Эффективные константы экстракции РЗЭ(III) (K_1^{Ln} и K_2^{Ln}) рассчитаны нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения

$$D_{\text{Ln}} = [\text{NO}_3^-]^3 \gamma_{\pm}^4 (K_1^{\text{Ln}} [\text{L}]_{\alpha} f^{-1} + K_2^{\text{Ln}} [\text{L}]_{\alpha}^2 f^{-2}), \quad (6)$$

где γ_{\pm} – коэффициент активности соответствующего нитрата РЗЭ(III) [26], f – поправка на связывание экстрагента азотной кислотой ($f = 1 + K_1 a + K_2 a^2$), приведены в табл. 3. Там же для сравнения приведены значения K_2^{Ln} для соединений **I** и **II**.

При экстракции РЗЭ(III) соединениями **I–IV** из растворов с умеренной концентрацией HNO_3 наблюдается тенденция увеличения эффективности экстракции РЗЭ(III) с увеличением Z . Это связано с увеличением устойчивости комплексов РЗЭ(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z .

Экстракционная способность тетрафенилзамещенных диоксидов **I** и **III** по отношению к РЗЭ(III)

Таблица 3. Эффективные константы экстракции РЗЭ(III) из растворов HNO_3 растворами соединений **I–IV** в дихлорэтане

$\text{Ln}(\text{III})$	$\lg K_1^{\text{Ln}}(\text{III})$	$\lg K_2^{\text{Ln}}(\text{III})$	$\lg K_1^{\text{Ln}}(\text{IV})$	$\lg K_2^{\text{Ln}}(\text{IV})$	$\lg K_2^{\text{Ln}}(\text{I})$ [15]	$\lg K_2^{\text{Ln}}(\text{II})$ [15]
La(III)	2.52	6.67	2.48	6.11	6.96	5.01
Ce(III)	2.87	7.01	3.04	6.67	7.16	5.10
Pr(III)	3.06	7.22	3.27	6.91	7.40	5.25
Nd(III)	3.20	7.35	3.48	7.12	7.68	5.49
Sm(III)	3.75	7.95	4.03	7.67	7.86	5.66
Eu(III)	3.92	8.09	4.13	7.77	8.01	5.76
Gd(III)	3.93	8.08	3.99	7.63	4.94	5.56
Tb(III)	4.32	8.45	4.55	8.19	8.38	5.80
Dy(III)	4.39	8.54	4.64	8.28	8.49	5.84
Ho(III)	4.42	8.55	4.63	8.26	5.01	5.84
Er(III)	4.41	8.56	4.64	8.27	8.66	5.91
Tm(III)	4.45	8.60	4.68	8.32	8.64	5.86
Yb(III)	4.46	8.61	4.70	8.33	8.62	5.81
Lu(III)	4.47	8.62	4.68	8.31	8.62	5.68

выше, чем их дибутилзамещенных аналогов **II** и **IV**. При этом замена фенильных радикалов при атоме фосфора, непосредственно присоединенного к фениленовому кольцу, на бутильные радикалы приводит к значительно большему снижению значений K_1^{Ln} и K_2^{Ln} , чем при замене в молекуле диоксида **III** фрагмента $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ на $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Bu}_2$ (диоксид **IV**). Соответственно, величина ЭААУ, выражаемая как отношение констант экстракции комплексов металлов одинаковой стехиометрии, при экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов диоксидами **I** и **II** ($K_2^{\text{Eu}}(\text{I})/K_2^{\text{Eu}}(\text{II}) = 178$ [15]) значительно выше, чем в системе с диоксидами **III** и **IV** ($K_2^{\text{Eu}}(\text{III})/K_2^{\text{Eu}}(\text{IV}) = 2.09$). По-видимому, фосфорильная группа фрагмента $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ (R = фенил, бутил) молекул диоксидов **III** и **IV** менее чувствительна к изменению характера заместителя при атоме фосфора, чем фосфорильная группа $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$, непосредственно соединенная с фениленовым фрагментом в экстрагентах **I** и **II**.

Представленные данные показали, что фосфорильные группы в молекуле диоксида (*o*-фениленоксиметилен)дифосфина неэквивалентны. Замена в молекуле диоксида **III** фрагмента $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ на $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Bu}_2$ приводит к увеличению эффективности экстракции U(VI) и Th(IV) диоксидом **IV** из азотнокислых растворов и снижению коэффициентов распределения РЗЭ(III) в таких средах. Эффект аномального арильного упрочнения экстрагируемых комплексов в системе с диоксидами **III**

и **IV** проявляется в значительно меньшей степени, чем в системе с диоксидами **I** и **II**, в которых замена бутильных радикалов на фенильные происходит в фосфорильной группе, непосредственно соединенной с фениленовым фрагментом.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Института проблем технологий микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института физиологически активных веществ РАН (тема № 0090-2019-0008) и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-24069).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительная материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831122010026 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N.* // Mendelev Commun. 2015. Vol. 25, N 5. P. 319.
2. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 943. [Alyapyshev M Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. <https://doi.org/10.1070/RCR4588>]
3. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 7229.
4. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 3. С. 407.
5. *Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 4. С. 331.
6. *Sartain H.T., McGraw S.N., Lawrence C.L.* // Inorg. Chim. Acta. 2015. Vol. 426. P. 126.
7. *Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Баулина Т.В., Петровский П.В., Матросов Е.И., Лысенко К.А., Григорьев М.С., Сафиуллина А.М., Моргалюк В.П., Летюшов А.А., Тананаев И.Г., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф.* // Росс. хим. журн. 2010. Т. 54, № 3. С. 45.
8. *Смирнов И.В., Караван М.Д., Ефремова Т.И., Бабаин В.А., Мирошниченко С.И., Черенок С.А., Кальченко В.И.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 5. С. 423.
9. *Kamenik J., Sebesta F., John J., Bohmer V., Rudzevich V., Gruner B.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304. P. 313. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3543-x>
10. *Ouizem S., Rosrio-Amorin D., Dickie D.A., Paine R.T., de Bettencourt-Dias A., Hay B.P., Podair J., Delmau L.H.* // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. P. 8368. <https://doi.org/10.1039/C3DT53611D>
11. *Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33. P. 625. <https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1087209>
12. *Campbell E., Holfeltz V.E., Hall G.B., Nash K.L., Lumetta G.J., Levitskaia T.G.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2018. Vol. 36. P. 331.
13. *Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A., Ali S. M., Singhadeb A., Huskens J., Verboom W.* // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. P. 11355. <https://doi.org/10.1039/C7DT03831C>
14. *Туранов А.Н., Карадашев В.К., Евсеева Н.К., Баулин В.Е., Ушакова А.П.* // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 3. С. 219.
15. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1999. Vol. 17. P. 1423. <https://doi.org/10.1080/0736629908934656>
16. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Yarkevich A.N., Safronova Z.V.* // Solvent. Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27. P. 551.
17. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Юдина К.С.* // ДАН СССР. 1975. Т. 222, № 5. С. 1151.
18. *Демин С.В., Нефедов С.Е. Баулин В.Е., Демина Л.И., Цивадзе А.Ю.* // Координац. химия. 2013. Т. 39, № 4. С. 223.
19. *Демин С.В., Жилов В.И., Нефедов С.Е. Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.* // ЖХХ. 2012. Т. 57, № 6. С. 970. [Demin S.V., Nefedov S.E., Zhilov V.I. Baulin V.E., Tsivadze A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57, N 6. P. 897–902. <https://doi.org/10.1134/S0036023612060095>]
20. *Shubaev S., Kotova O., Utochnikova V., Vaschenko A., Puntus L., Baulin V., Kuzmina N., Tzivadze A.* // Inorg. Chem. Comm. 2012. Vol. 20. P. 73–76. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.02.020>
21. *Еvreinov В.И., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Харитонов А.В., Бондаренко Н.А., Цветков Е.Н.* // ЖОХ. 1999. Т.69, № 7. С. 1088–1092. [Evreinov V.I., Safronova Z.V., Yarkevich A.N., Kharitonov A.V., Bondarenko N.A., Tsvetkov E.N. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69, N 7. P. 1047].
22. *Розен А.М., Беркман З.А., Бертина Л.Э., Денисов Д.А., Зарубин А.И., Коссых В.Г., Николотова З.И., Писарева С.А., Юдина К.С.* // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 4. С. 493.
23. *Туранов А.Н., Карадашев В.К., Федосеев А.М., Радыгина Н.И., Баулин В.Е.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 2. С. 158.
24. *Цветков Е.Н., Еvreinov В.И., Бондаренко Н.А., Сафронова З.В.* // ЖОХ. 1996. Т. 66, № 7. С. 1081.
25. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // ЖХХ. 1979. Т. 24, № 6. С. 1642.
26. *Власов В.С., Розен А.М.* // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 1. С. 146.