

Научная статья
УДК 542.61
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.043

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ КИСЛОТНЫЕ ПОДАНДЫ: ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ И ЛАНТАНИДАМ

Алфия Минеровна Сафиулина¹, Владимир Евгеньевич Баулин², Сергей Михайлович Аксенов³, Аслан Юсупович Цивадзе⁴, Иван Гундарович Тананаев⁵

¹Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара, Москва, Россия

²Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии, Черноголовка, Россия

^{2, 4, 5}Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

^{3, 5}Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

Автор, ответственный за переписку: Алфия Минеровна Сафиулина, amsafiulina@bochvar.ru

Аннотация

Определены оптимальные условия экстракционного извлечения U(VI), Th(IV) и La(III) из азотнокислых сред фосфорилированными кислотными подандами варьированием длины полиэфирной цепочки, связывающей ароматические фрагменты, выявлен наиболее эффективный поданд — 1,5-бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]-3-оксапентан с диэтиленгликолевой цепочкой $-(OCH_2CH_2)_2O-$. Методами физико-химического анализа исследован состав, предполагаемое строение экстрагируемых комплексов U(VI) и Nd(III) с 1,5-бис[о-(дигидроксифосфорил)фенокси]-3-оксапентаном.

Ключевые слова:

экстракция; азотнокислые растворы, дифосфоновые кислоты, фосфорилподанды кислотного типа, концентрирование U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III), разделение U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III)

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственных заданий Института физической химии и электрохимии Российской академии наук и Института физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также в рамках научной темы Геологического института Кольского научного центра Российской академии наук №AAAA-A19-119100290149-1.

Для цитирования:

Фосфорилированные кислотные поданды: экстракционные и комплексообразующие свойства по отношению к актинидам и лантанидам / А. М. Сафиулина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 228–232. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.043

Original article

PHOSPHORYLATED ACID PODANDS: EXTRACTION AND COMPLEXING PROPERTIES WITH RESPECT TO ACTINIDES AND LANTHANIDES

Alfiya M. Safiulina¹, Vladimir E. Baulin², Sergey M. Aksenov³, Aslan Yu. Tsivadze⁴, Ivan G. Tananaev⁵

¹A. A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials (VNIINM), Moscow, Russia

²Institute of Physiologically Active Substances of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

^{2, 4, 5}A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia

^{3, 5}Federal Research Center, Kola Science Center, RAS, Apatity, Russia

Corresponding author: Alfiya M. Safiulina, amsafiulina@bochvar.ru

Abstract

The optimal conditions for the extraction of U(VI), Th(IV), and La(III) from nitric acid media by phosphorylated acidic podands were determined. In this work by varying the length of the polyester chain that binds aromatic fragments; the most effective podand 1,5-bis[o-(hydroxyethoxyphosphoryl)-phenoxy]-3-oxapentane with diethylene glycol chain $-(OCH_2CH_2)_2O-$. The composition and proposed structure of extractable U(VI) and Nd(III) complexes with 1,5-bis[o-(dihydroxyphosphoryl)phenoxy]-3-oxapentane were studied by physico-chemical analysis methods.

Keywords:

extraction, nitric acid solutions, diphosphonic acids, acid-type phosphoryl podandy, concentration of U (VI), Th (IV) and REE (III), separation of U (VI), Th (IV) and REE (III)

Acknowledgments:

the work was made within the framework of the State Assignments of the A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry and the Institute of Physiologically Active Substances of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, as well as within the framework of the scientific theme of the GI KSC RAS No. AAAA-A19-119100290149-1.

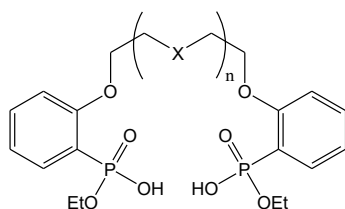
For citation:

Phosphorylated acid podands: extraction and complexing properties with respect to actinides and lanthanides / A. M. Safiulina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 228–232. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.043

Введение

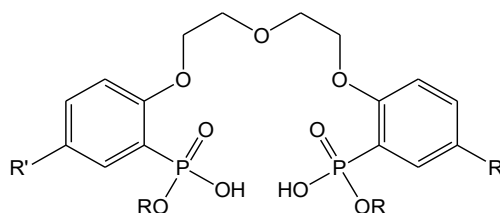
Комплексное исследование экстракционных свойств полидентатных органических соединений представляет интерес для поиска новых эффективных экстрагентов для извлечения ряда промышленно значимых элементов. В основе создания перспективных экстракционных технологий извлечения целевых радионуклидов и стабильных элементов из комплексного сырья лежит поиск синтетически доступных и коммерчески привлекательных экстрагентов, способных извлекать из сложных систем целевые продукты с высокими коэффициентами распределения. Многолетние научно ориентированные исследования в решении упомянутых выше задач указывают на перспективность использования фосфорорганических соединений, которые применяются не только в качестве реагентов в экстракционных процессах, но и в сорбционных технологиях как эффективные импрегнаты в составе сорбционно-реагентных материалов.

Поиск новейших, наиболее перспективных фосфорорганических соединений, проверенных в экспериментах, указывает на особую привлекательность полифункциональных фосфорилсодержащих кислотных подандов. Преимуществом фосфорилподандов, с одной стороны, является возможность изменять в широких пределах координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей при атоме фосфора. С другой стороны, методы органической химии позволяют конструировать широкий структурный набор фосфорилсодержащих подандов, различающихся конформационной жесткостью и количеством координирующих центров, что открывает широкие возможности для направленной модификации их экстракционных свойств. В работе обобщены результаты исследования экстракционных свойств ряда фосфорилированных кислотных подандов (1–4), различающихся составом и структурой при экстракции U(VI), Th(IV) и La(III) из азотнокислых растворов в 1,2-дихлорэтан. Поставлена задача определить направление дизайна наиболее перспективных экстрагентов для извлечения актинидов и лантанидов в группе фосфорилированных кислотных подандов, а также поиска оптимальных условий исследуемых процессов.



1–4

$n = 0$ (1); $n = 1$, $X = O$ (2); $n = 2$, $X = O$ (3);
 $n = 1$,
 $X = CH_2$ (4)



5–10

$R = Et$, $R' = H$ (2); $R = Bu$, $R' = H$ (6);
 $R = R' = Et$ (7); $R = Bu$, $R' = Et$ (8);
 $R = Et$, $R' = Bu^t$ (9); $R = Bu$, $R' = Bu^t$ (10)

Результаты и их обсуждение

Экстракционные свойства фосфорилподандов 1–4 в отношении *f*-элементов изучали на примере экстракции U(VI), Th(IV) и La(III) из азотнокислых водных растворов в органическую фазу при варьируемой концентрации HNO₃ и постоянных концентрациях соли в водной фазе и лиганда в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ). Из данных, полученных для U(VI) (рис. 1, а), следует, что 1–4 демонстрируют схожую зависимость коэффициентов распределения (D_U) от [HNO₃]. Значения D_U практически не меняются в диапазоне [HNO₃] от 0,04 до 2,64 моль/л и весьма незначительно уменьшаются (в среднем на $0,20 \pm 0,07$) с увеличением [HNO₃] до 3,86 моль/л. Эффективность экстракции U(VI) для 1, 3, 4 практически одинакова и невелика ($D_U = 1,10 \pm 0,08$), наиболее эффективна экстракция 2 ($D_U = 1,43$). В отличие от экстракции U(VI) эффективность экстракции Th(IV) 1–4 существенно различается (рис. 1, б).

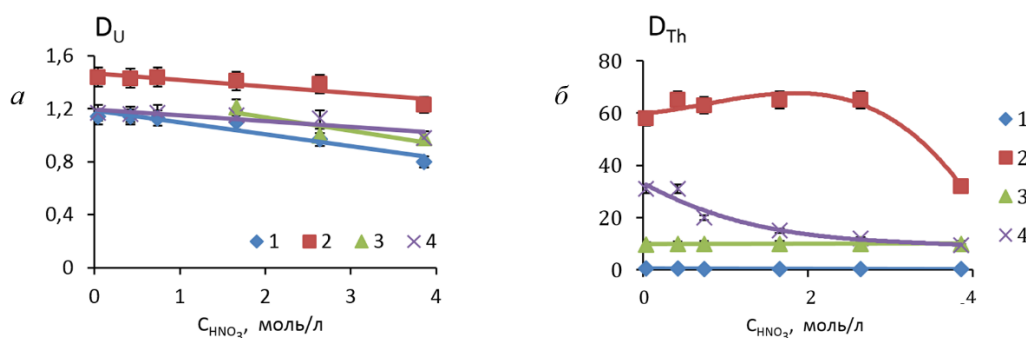


Рис. 1. Зависимость (а) D_U и (б) D_{Th} от $[HNO_3]$ при экстракции 0,01 моль/л 1–4 в ДХЭ

Экстремально эффективно Th(IV) извлекается 2, причем в области $[HNO_3]$ от 0,04 до 2,64 моль/л D_{Th} практически не меняются и близки к 63 ± 2 . Рост $[HNO_3] > 3,86$ моль/л приводит к падению D_{Th} до 32 ± 1 . Реагент 1 с самой короткой этиленгликолевой цепочкой экстрагирует Th(IV) хуже всех исследуемых соединений, и величины D_{Th} практически не меняются во всем диапазоне кислотности водной фазы: $D_{Th} = 0,39 \pm 0,04$. Существенно лучше экстрагирует Th(IV) поданд 3 с наиболее длинной цепочкой: значения D_{Th} составляют в среднем $10 \pm 0,07$ во всем диапазоне $[HNO_3]$. Поданд 4, полиэфирная цепочка которого отличается от таковой в 2 наличием CH_2 -группы вместо атома O, проявляет высокую эффективность при экстракции Th(IV), но почти вдвое ниже, чем 2 с падением D_{Th} с ростом $[HNO_3]$. Эффективность экстракции La(III) (рис. 2) для 1–3 также различается. Реагенты 1 и 2 практически не экстрагируют La(III) во всем диапазоне $[HNO_3]$ (D_{La} не превышают величины 0,02). В отличие от 1 и 2, реагент 3 с максимально длинной полиэфирной цепочкой заметно экстрагирует La(III) только в области низких $[HNO_3]$ ($D_{La} = 0,99–0,92$); при $[HNO_3] > 1$ моль/л наблюдается падение эффективности экстракции вплоть до $D_{La} = 0,2$ (см. рис. 2). Последовательный рост числа звеньев $-OCH_2CH_2-$ в цепочке, связывающей концевые группы подандов, от 1 до 3 (1–3), сопровождается монотонным усилением эффективности экстракции La(III) (рис. 3, а).

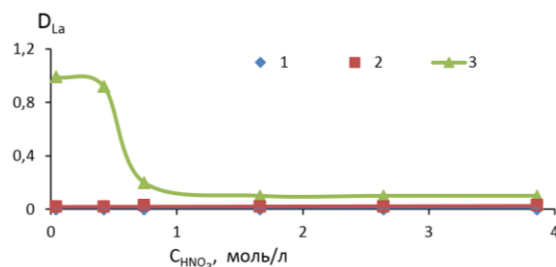


Рис. 2. Зависимость D_{La} от $[HNO_3]$ при экстракции 1–3 (0,01 моль/л в ДХЭ)

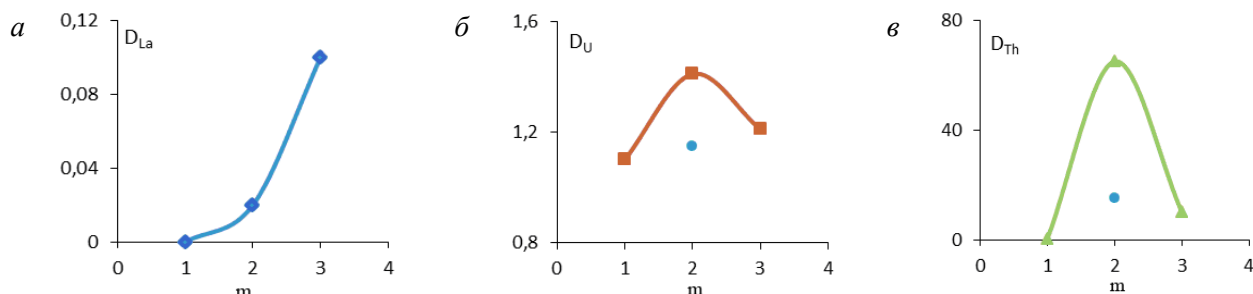


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения D_M ($M = La^{III}$, U^{VI} и Th^{IV}) при экстракции от числа звеньев $-OCH_2CH_2-$ (m) в полиэфирной цепочке (экстракция 0,01 моль/л 1–3 в ДХЭ из 1,66 моль/л HNO_3 , исходная концентрация нитратов металлов в водной фазе $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Значения для 4 нанесены на графики (б) и (в) в виде отдельной точки

В первом приближении при экстракции La(III) этот эффект можно связать с увеличением липофильности экстрагируемых комплексов при удлинении полиэфирной цепочки.

Для U(VI) и Th(IV) зависимость D_M от числа звеньев $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ имеет суиной характер. В обоих случаях наблюдается максимум при $m = 2$ (2). Этот максимум для U(VI) незначителен (весь диапазон изменения D_U составляет до 0,3; рис. 3, б), в отличие от Th(IV) ($D_{\text{Th}} = 65$; рис. 3, в). Интересно, что значения D_U и D_{Th} для 4 лежат ниже значений для 2, то есть замена CH_2 -группы в линкере 4 на атом O (переход к структуре 2) увеличивает эффективность экстракции U(VI) и Th(IV). Таким образом, оптимальным линкером при создании экстрагентов класса фосфорилсодержащих подандов кислотного характера является диэтиленгликолевая $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-$ цепочка [1].

Проведено сравнение свойств ряда фосфорилподандов кислотного типа, различающихся строением концевых групп, при экстракции U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) из азотнокислых растворов в ДХЭ. Поставлена задача исследовать экстракционные и комплексообразующие свойства фосфорилподандов по отношению к f -элементам. Для анализа зависимости эффективности и селективности 2, 6–10 от их строения были сопоставлены коэффициенты распределения f -элементов при экстракции из растворов 0,04 моль/л HNO_3 . Как видно из рис. 4, а, б, в указанных условиях все исследованные 2, 6–10 являются эффективными экстрагентами для разделения $4f$ - и $5f$ -элементов. При этом в зависимости от D_{Th} исследованные поданды разделяются на две группы, в которых упомянутые величины различаются примерно в 10 раз. К первой группе ($D_U = 40$ –50, $D_{\text{Th}} = 10$ –40, рис. 4, а) относятся соединения, в которых суммарное число углеродных атомов в заместителях при атомах фосфора и в арильных кольцах находится в интервале от 4 до 8, а во второй ($D_U = 80$ –160, $D_{\text{Th}} = 440$ –450, рис. 4, б) — от 12 до 16 [2]. Можно полагать, что основной причиной различия в эффективности экстракции двух групп подандов в отношении актинидов является различие их гидрофильно-липофильных свойств, приводящее к более высокой агрегации комплексов и подандов второй группы по сравнению с первой. Низкая эффективность экстракции лантанидов 2, 6–10, скорее всего, определяется другим составом экстрагируемых комплексов лантанидов.

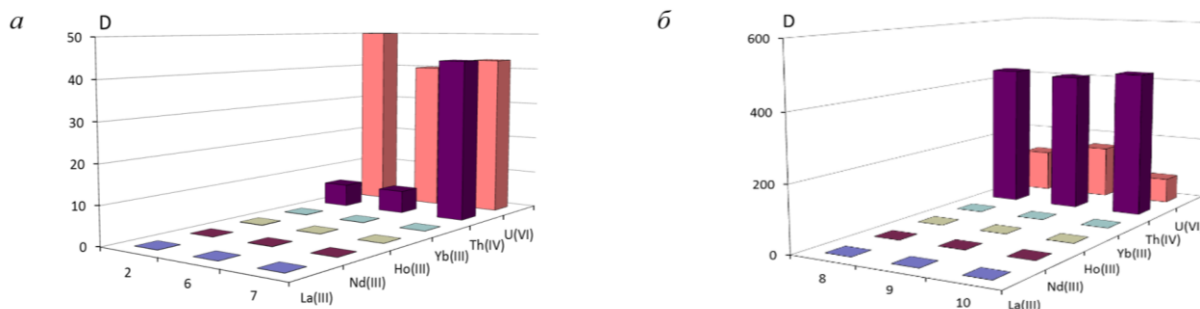


Рис. 4. Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III), Th(IV) и U(VI) при экстракции 1 ммоль/л растворами 2, 6 и 7 (а) и 8–10 (б) в ДХЭ из 0,04 ммоль/л HNO_3

Таким образом, при исследовании экстракционных свойств 2, 6–10, различающихся природой заместителя при атоме фосфора и в арильном фрагменте, установлено, что природа заместителей практически не влияет на эффективность экстракции U(VI). В слабокислых растворах степень его извлечения 2, 6–10 составляет 98–99 %. В отличие от U(VI), экстракция Th(IV) чувствительна к суммарному количеству углеродных атомов в заместителях при фосфоре и в бензольном ядре. Количественное извлечение Th(IV) достигается при экстракции 8–10 (12–16 углеродных атомов в заместителях). Так как все поданды в слабокислой области практически не экстрагируют лантаниды, то 2, 6–10 могут быть использованы для извлечения U(VI), а 7–10 — для извлечения Th(IV) в присутствии лантанидов. Реагенты 7–10 также могут быть использованы для группового разделения трехвалентных лантанидов (La, Nd, Ho, Yb) и U(VI), Th(IV).

Было проведено исследование комплексообразования фосфорилподанда с ураном(VI), торием(IV) и неодимом(III). Согласно данным элементного анализа и ИК-спектроскопии установлено, что экстрагируемое соединение уранила представляет собой нормальную внутрикомплексную соль двухосновной кислоты — $\text{UO}_2(6)$, где 6 — двузарядный анион кислоты-лиганда H_2b с хелатной координацией обеих групп POO^-

к одному катиону. Экстрагируемый комплекс тория также представляет собой нормальную внутрикомплексную соль состава $\text{Th}(6)_2$, в которой два двухзарядных аниона кислоты-лиганда координированы всеми четырьмя POO^- группами к катиону $\text{Th}(\text{IV})$. В случае взаимодействия неодима(III) с фосфорилподандами образуются комплексы смешанного состава в виде равновесных нейтральных солей типа $[\text{Nd}(6)(\text{NO}_3)]^0$, $[\text{Nd}(6)_2(\text{NO}_3)]^0$ и контактных ионных пар $[\text{Nd}(6)]^+(\text{NO}_3)^-$, $[\text{Nd}(6)_2]^+(\text{NO}_3)^-$ и т. п. При увеличении концентрации азотной кислоты доля нейтральных, хорошо экстрагирующихся комплексов должна возрастать и коэффициент распределения с ростом концентрации азотной кислоты должен плавно увеличиваться, что наблюдается в эксперименте [2, 3].

Исследована бинарная экстракция f -элементов кислотными фосфорилподандами и четвертичными аммониевыми основаниями из растворов вскрытия эвдиалита. При использовании бинарного экстрагента (ионной пары) $(\text{R}_4\text{N})_2\text{B}$ в 1,2-дихлорэтано уран(VI), торий(IV), цирконий(IV), гафний(IV), скандий(III) и титан(III) извлекаются из раствора вскрытия эвдиалитового концентрата количественно, при этом редкоземельные элементы концентрируются в рафинате. Полученные результаты могут стать основой новой промышленной технологии кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья [4].

Список источников

1. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Иванец Д. В., Кудрявцев Е. М., Григорьев М. С., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 161–168.
2. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Иванец Д. В., Кудрявцев Е. М., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 169–175.
3. Сафиулина А. М., Иванец Д. В., Кудрявцев Е. М., Баулин Д. В., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // Журн. неорг. хим. 2018. Т. 63, № 12. С. 1659–1664.
4. Safiulina A. M., Lizunov A. V., Semenov A. A., Baulin D. V., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu., Aksenov S. M., Tananaev I. G. // Minerals. 2022. 12 (11). doi:10.3390/min12111469

References

1. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Ivanets D. V., Kudryavtsev E. M., Grigor'ev M. S., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu. Phosphoryl-containing acidic podands as extractants for recovery of f -elements: 1. Synthesis and comparison of podands different in polyether chain length and structure. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, pp. 161–168. DOI: 10.1007/s11172-015-0837-2
2. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Ivanets D. V., Kudryavtsev E. M., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu. Phosphoryl-containing acidic podands as extractants for recovery of f -elements: 2. Synthesis and comparison of podands different in terminal group structure. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, pp. 169–175. doi:10.1007/s11172-015-0838-1
3. Safiulina A. M., Ivanets D. V., Kudryavtsev E. M., Baulin D. V., Baulin V. E., Tsivadze A. Y. Extraction of f -Elements by Binary Extractants Based on 1,5-Bis[o-(dioxyporphoryl)phenoxy]-3-Oxapentane Derivatives and Trioctylamine. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, pp. 1679–1683. doi:https://doi.org/10.1134/S0036023618120185
4. Safiulina A. M., Lizunov A. V., Semenov A. A., Baulin D. V., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu., Aksenov S. M., Tananaev I. G. *Minerals*, 2022, 12 (11). doi:10.3390/min12111469

Информация об авторах

А. М. Сафиулина — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, amsafiulina@bochvar.ru;
В. Е. Баулин — доктор химических наук, заведующий лабораторией фосфорорганических соединений, mager1988@gmail.com;
С. М. Аксенов — кандидат химических наук, заведующий лабораторией арктической минералогии и материаловедения, s.aksenov@ksc.ru;
А. Ю. Цивадзе — академик РАН, доктор химических наук, научный руководитель, tsiv@phyche.ac.ru;
И. Г. Тананаев — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе Кольского научного центра РАН, i.tananaev@ksc.ru.

Information about the authors

A. M. Safiulina — PhD (Chemistry), Senior Researcher, amsafiulina@bochvar.ru;
V. E. Baulin — Doctor of Chemical Science, Head of laboratory of organophosphorus compounds, mager1988@gmail.com;
S. M. Aksenov — PhD (Chemistry), Head of Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, s.aksenov@ksc.ru;
A. Y. Tsivadze — Academician of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Scientific Director of the Institute, tsiv@phyche.ac.ru;
I. G. Tananaev — Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Science, Professor, Deputy Director for Research of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Science, i.tananaev@ksc.ru.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.