

Синтез и исследование свойств N-дифенилфосфорил-N'-алкилмочевин как нового класса экстрагентов для концентрирования и разделения урана и трансурановых элементов

А. М. Сафиулина, к. х. н.^{1,2}, А. В. Лизунов, к. т. н.¹,
А. А. Семенов, к. х. н.¹, Е. И. Горюнов³, И. Б. Горюнова³,
Т. В. Баулина, к. х. н.³, В. П. Моргалюк³, В. К. Брель, д. х. н.³,
И. Г. Тананаев, д. х. н., член-корр. РАН⁴

УДК 542.612542.61:(546.175+546.799.5)

Проведено квантово-химическое моделирование структуры N-дифенилфосфорил-N'-(ω -алкил)мочевин на основе расчета молекулярных электростатических полей. Разработан высокоэффективный технологичный one-pot-синтез и синтезированы N-дифенилфосфорил-N'-(ω -алкил)мочевины. Исследованы экстракционные свойства по отношению к f-элементам в азотнокислых средах. Показано, что N'-алкилзамещенные N-дифенилфосфорилмочевины являются высокоэффективными экстрагентами, способными извлекать актиноиды и лантаноиды из азотнокислых растворов с высокими коэффициентами распределения, существенно превосходя при этом известные нейтральные моно- и бидентатные фосфорорганические экстрагенты различных типов.

Ключевые слова: one-pot-синтез, N-дифенилфосфорилмочевины, экстракция, актиноиды, лантаниды, фосфорорганические экстрагенты

Введение

Развитие атомной энергетики требует пристального внимания к вопросам оптимизации существующих или созданию новых схем переработки отработанного ядерного топлива. Современная технология переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ)

с экстракционным разделением урана и плутония (ПУРЭКС-процесса) при использовании 30% трибутилфосфата (ТБФ) в углеводородном растворителе обладает необходимой эффективностью и безопасностью в эксплуатации, однако оставляет по завершении процесса переработки большой объем вторичных водных радиоактивных отходов [1, 2]. Поэтому поиск новых эффективных и экологически чистых экстракционных систем концентрирования, разделения и выделения урана, плутония и других ценных компонентов имеют большую научную ценность и практическую актуальность.

В результате проведения многолетних систематических исследований в области экстракции актиноидов был сделан важный вывод, что наиболее эффективными и избирательными экстрагентами являются органические соединения на основе атомов фосфора (ФОС). Можно было полагать, что именно в ряду новых

¹ АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара», Россия, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а.

² AMSafiulina@bochvar.ru.

³ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

⁴ Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН», Россия, 184209, Мурманская обл., Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14.

бидентатных ФОС удастся обнаружить более эффективные, по сравнению с имеющимися, экстрагенты. Перед нами встал вопрос выбора новых органических реагентов. Можно было действовать двумя путями. Первый состоял в синтезе и экспериментальной проверке экстракционных свойств большого количества новых соединений различного состава в надежде обнаружить перспективное вещество. Суть второго заключалась в проведении систематического теоретического поиска оптимальных ФОС, обладающих высокими комплексообразующими способностями по отношению к актинидам в зависимости от структуры соединений с последующей экспериментальной проверкой предполагаемых реагентов. Безусловно, второй путь кажется гораздо более перспективным, и мы остановились на нем.

Поиск высокоэффективных ФОС базируется на общей проблеме реакционной способности соединений. Одной из главных задач поиска является определение зависимости экстракционной способности ФОС от их строения. Для этого наиболее широко применяются корреляции константы экстракции элементов с различными характеристиками экстрагентов, связанными с их реакционной способностью [3, 4]. Обычно используют: (1) характеристики структурных групп (например, их электроотрицательности [5], реакционные константы – Тафта (σ^*) [6], Кабачника (σ^P) [7, 8] – в предположении, что влияние заместителей аддитивно); (2) характеристики изолированной молекулы экстрагента в целом: экстракционная плотность (заряд) на функциональном атоме, потенциал ионизации [9], энергии орбитальных уровней и др. [10]; (3) характеристики реакционной способности молекулы в целом – основность, экспериментально устанавливаемая по энергии тестовых реакций взаимодействия с простейшими акцепторами электронов [6, 11–14], или квантово-химическим расчетом энергии комплексообразования с протоном (сродства к протону), Li^+ , LiH [10, 15].

Нейтральные ФОС (НФОС) – первый класс соединений, для которых систематически изучена зависимость экстракционной способности от строения. Для фосфатов, фосфонатов, фосфинатов, фосфиноксидов реакционный центр (фосфорильная группа) и состав комплексов остаются неизменными, а экстракционная способность в этом ряду существенно увеличивается. В работе [9] была предложена корреляция величин $\ln K_{ex}$ (где K_{ex} – эффективная константа экстракции) уранилнитрата и азотной кислоты с суммами электроотрицательностей групп заместителей в данном ряду. Из расчета вытекает, что экстракционная способность моноидентатных НФОС (МНФОС) снижается при введении электроотрицательных заместителей.

Несмотря на то, что величины электроотрицательности могут быть определены независимо, указанная корреляция не характерна для бидентатных НФОС (БНФОС) [7]. Поэтому перечисленные выше методы компьютерного моделирования на предмет предсказаний новых структур неперспективны.

Для решения поставленной задачи был предложен другой подход, основанный на квантово-химическом моделировании расчета молекулярных электростатических полей (МЭСП), апробированный ранее нами [16, 17]. Опираясь на этот подход, авторам удалось не только выявить расчетные параметры, оперируя которыми можно объяснять различную реакционную способность различных фосфорорганических соединений, но и создать комплексный квантово-химический подход, с помощью которого можно предсказать экстракционную способность ФОС любого класса, в том числе при экстракции трансураниевых элементов (ТУЭ).

В работе представлены: краткие сведения о методе квантово-химического моделирования расчета МЭСП; результаты расчета по выбору наиболее перспективных ФОС для концентрирования, разделения и выделения актинидов; сравнение данных теоретического предсказания новых структур ФОС с экспериментальными.

Концепция квантово-химического подхода

Процесс комплексообразования между органическим реагентом и ионом металла, без учета десольватации реагирующих частиц, можно разбить на две стадии. На первом этапе происходит сближение катиона металла и функциональной группы реагента (ФГ). На втором происходит непосредственное их взаимодействие на расстояниях, близких к длине химической связи. При этом происходит электронный обмен с образованием продукта реакции. Считается, что удаленные заместители разной природы лишь в незначительной степени изменяют электронное состояние атомов функциональной (комплексообразующей) группы реагента, что не должно существенно отражаться на ее реакционной способности по отношению к заданному иону металла.

Рассмотрение первой стадии взаимодействия показывает, что исследуемые молекулы электрически нейтральны, однако благодаря специфическому распределению отрицательного заряда электронов и положительного заряда ядер они создают в пространстве вокруг себя сложное электростатическое поле. При сближении молекулы органического реагента и катиона металла происходит взаимодействие их МЭСП.

Это взаимодействие может приводить к поляризации электронных оболочек молекул, что либо способствует протеканию реакции, либо, наоборот, затрудняет ее, или вовсе делает невозможной [18]. МЭСП реагентов характеризуются положительными и отрицательными областями, а также соответствующими значениями потенциалов. Перекрытие областей МЭСП различного знака приводит к сближению молекул, а одинакового знака – к их отталкиванию (если исключить кинетический вклад в сближении молекул). При этом молекулярное притяжение тем выше, чем больше произведения абсолютных значений потенциалов в точках области перекрытия. Расчет влияния МЭСП на свойства органических молекул впервые применил Бьеррум (1923 г.) для объяснения различий величин первой и второй констант диссоциации алифатических дикарбоновых кислот [18]. В дальнейшем влиянием МЭСП неоднократно объясняли разнообразные химические свойства органических соединений, в том числе различия в скорости нитрования замещенных аренов. По мере развития квантово-химической теории и вычислительной техники прямое вычисление молекулярных электростатических потенциалов перестало быть редкостью [18].

Величину МЭСП в i -ой точке пространства принято определять как суперпозицию потенциалов, создаваемых каждым атомом с учетом экранирующего влияния электронных полей молекулы:

$$U_i = \sum \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum P_{\mu\nu} V_i$$

где Z_A – заряд атома A , расположенного в точке R_A ; $P_{\mu\nu}$ – элементы матрицы плотности, соответствующие атомным орбиталям μ и ν ; V_i – интегральный член, оценивающий влияние электронной плотности в i -ой точке с учетом свойств и пересечения атомных орбиталей μ и ν .

В последнее время для расчета МЭСП используют полуэмпирические подходы, в частности CNDO/2, MINDO/3, AM1, PM3 и иногда даже методы *ab initio*. Опубликован ряд работ, посвященных оценке различий в распределении полей МЭСП, определяемых точностью используемых для расчета электронного строения методов [19, 20]. В большинстве случаев, при использовании эффективных полуэмпирических расчетов МЭСП, получаются данные, мало отличающиеся от величин, полученных неэмпирическими методами [21]. Например, с их участием с успехом была проведена оценка лиганд-рецепторных взаимодействий при анализе количественных соотношений «структура – реакционная активность» для

эффекторов ГАМК – рецепторного комплекса [21]. В области биологической химии расчет МЭСП в пространстве определил характер электростатического взаимодействия молекулы с рецепторными участками организма, ответственными за физиологическую активность данной молекулы. С другой стороны, идентичность распределения МЭСП вокруг различных молекул (или конформеров одной молекулы) может свидетельствовать об однотипности их физиологического действия, то есть выявляет их биоэквивалентность [22].

Знание распределения МЭСП вокруг реагентов может значительно помочь в изучении различий во взаимодействиях уже на первой стадии сближения реагирующих молекул. Рассмотрение второй стадии взаимодействия – электронного обмена и образования продукта – позволяет выделить ряд лимитирующих параметров, которые могут приводить к заметным различиям в реакционной способности. Взаимодействие положительно заряженного иона и электронодонорного атома ФГ будет пропорционально эффективному заряду на атоме ФГ. Чем выше отрицательный заряд электронодонорного атома ФГ, тем сильнее взаимодействие между ФГ и ионом металла и, следовательно, тем выше реакционная способность соединения в целом. В случае, когда в ФГ молекулы реагента имеется два электронодонорных атома, возникает дополнительный лимитирующий параметр: величина торсионного угла (τ) между комплексообразующими группами, содержащими электронодонорные атомы (например, $P=O$ или $C=O$). Если τ равен нулю (т. е. две функциональные группы лежат в одной плоскости) или мал, то органический реагент может образовывать прочные бидентатные комплексы. При больших значениях τ образуются менее прочные комплексы.

Таковы наиболее важные параметры, которые могут лимитировать взаимодействие металла с органическими реагентами. Существуют и другие, однако они действуют косвенно. В данной работе не рассматриваются процессы сольватации – десольватации, а также параллельно протекающее конкурентное протонирование электронодонорных атомов, которые снижают комплексообразующую способность ФГ. Делаются допущения, что конкурирующие реакции и сольватные оболочки отсутствуют. Это позволяет применить квантово-химический подход непосредственно к самому процессу взаимодействия иона металла и органического реагента и показать, как, используя выбранные параметры, можно объяснить различия в реакционной способности органических реагентов.

Результаты расчета МЭСП перспективных ФОС для концентрирования, разделения и выделения актинидов

Методика расчета

В работе для квантово-химического моделирования использовали пакеты программ HyperChem 7.0 и ChemOffice 2002. С помощью средств создания молекулярных образов (структур) были сформированы исходные конформации исследуемых структур, которые согласно теории строения органических молекул и общим представлениям о протекании процесса должны наилучшим образом соответствовать эксперименту. Другими словами, создавались конформации структур, которые были бы максимально приближены к реальным и (в случае реальных молекул в эксперименте) максимально реакционноспособными. Величина ТУ между группами Р=О и С=О (или Р=О и Р=О в случае диоксидов метилendifосфинов) по отношению к оси Р(О)-СН₂-С(О) в соединениях задавалась равной 0°, т. е. изначально предполагали, что соединения способны образовывать бидентатные комплексы.

Сформированные конформации изучаемых молекул были рассчитаны полуэмпирическим методом MNDO. На первом этапе проводили оптимизацию геометрии, искали наиболее устойчивые конформации, обладающие минимальной энергией. На этом этапе получали трехмерное изображение оптимизированной модели, которое можно рассмотреть со всех сторон путем вращения модели. Также были получены данные о расположении атомов в пространстве, величины электронной плотности, эффективные заряды на атомах, длины связей, валентные и ТУ. На втором этапе, учитывая данные, полученные при оптимизации, был рассчитан МЭСП и построены контурные карты распределения МЭСП, которые получают сечением трехмерной картины распределения МЭСП в пространстве плоскостью сечения.

Выбор модели исследования

Можно предположить, что для поиска самого перспективного ФОС для поставленной нами задачи логично постараться модифицировать известный класс наиболее перспективных соединений. Известно, что самым эффективным классом ФОС является структура КМФО – карбамоилметилфосфиноксидов [23, 24], а наиболее эффективным соединением – дифенил-(N, N-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксид (Ph₂Bu₂). Это соединение, обладая повышенной экстракционной способностью по сравнению

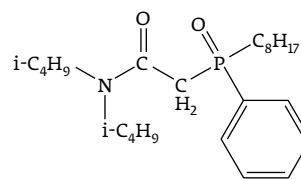


Рис. 1. Общая формула фенил,октил-(N, N-диизобутилкарбамоилметил)-фосфиноксида

с другими ФОС в процессах извлечения ТУЭ из азотнокислых растворов, было использовано для разработки российского варианта TRUEX-процесса [24]. Для поиска перспективных бидентатных ФОС, обладающих высокими свойствами по отношению к урану и трансураниевым элементам, прежде всего, необходимо рассмотреть структуру (рис. 1) самого перспективного и эффективного класса соединений для их модификации.

Видно, что для модификации наиболее эффективного ФОС возможна замена трех фрагментов структуры в соединении, изображенном на рис. 1: (1) замена заместителя при атоме фосфора; (2) замена заместителя при атоме азота; (3) замена метиленовой группы -СН₂- на другую; возможно также удлинение мостика -Р-(СН₂)_n-С-, где n > 1. Необходимо провести анализ по указанным выше вариантами модификации.

(1) Исследования по замене заместителя при атоме фосфора были уже успешно осуществлены под руководством акад. М. И. Кабачника и Б. Ф. Мясоедова в работах по оптимизации ТРУЭКС-процесса. Этот процесс основан на применении фенил, октил-(N, N-диизобутилкарбамоилметил)фосфиноксида (рис. 1), соединения, синтезированного Хорвицем в 1985 году [23]. Он включил в структуру КМФО алкильный заместитель к атому фосфора для увеличения его растворимости в углеводородном разбавителе в присутствии солюбилизатора (ТБФ), что собственно и позволило использовать указанное соединение на практике. Однако в ходе тестов по переработке высокоактивных отходов было показано накопление продуктов радиолитического распада ТБФ в органической фазе, что существенно снижало эффективность процесса переработки. Поэтому российские ученые, отказавшись от использования ТБФ в качестве солюбилизатора, предложили другое соединение класса карбамоилфосфиноксидов – дифенил-(N, N-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксид (Ph₂Bu₂). Оно обладает повышенной экстракционной способностью по отношению к урану и трансураниевым элементам, причем оно содержит два арильных заместителя при атоме фосфора. Синтез и применение этого

соединения не были случайными – авторы [24] ранее уже обнаружили эффект «аномального арильного упрочнения» (ААУ) при исследовании экстракционных свойств диоксидов метилendifосфинов [25–29]. Этот эффект заключается в том, что, по мнению авторов, арильные заместители при атоме фосфора нейтральных БНФОС, в отличие от алкильных, способствуют существенно более высокой степени извлечения металлов, несмотря на рост электроотрицательности заместителей и снижение основности соединения. В результате Ph_2Bu_2 был применен в российском варианте ТРУЭС-процесса и до настоящего времени являлся самым эффективным экстрагентом по отношению к актинидам. Поэтому все попытки замены заместителей при атоме фосфора в структуре соединений карбамоилфосфиноксидов заранее не могут привести к успеху практически и теоретически.

(2) Замена заместителя при атоме азота, на наш взгляд, может иметь определенное значение в экстракционных свойствах ФОС. Однако практически его замена приводит не к изменению комплексобразующих свойств соединения в целом, а только к влиянию растворимости ФОС в водной фазе [30]. На этот счет имеются литературные сведения, указывающие на то, что удлинение алкильной группы приводит к изменению гидрофильно-липофильного баланса и снижению растворимости соединения в водных растворах. Поэтому можно полагать, что поиск тех или иных заместителей при атоме азота не приведет к желаемому результату.

(3) В работах [25–29] было сделано заключение, что при отделении фенильных групп от атома фосфора линкером CH_2 в структурах диоксидов метиленис(добензилфосфина) приводит к существенному падению экстракционных свойств соединений. Авторы объяснили этот эффект разрушением в возникшем при образовании комплекса (шестичленного цикла) π - π сопряжения Ph -группы с группой $\text{P}=\text{O}$, а также за счет делокализации электронной плотности с Ph -группы в цикл. Поэтому можно предполагать с большой вероятностью, что удлинение линкера в структуре карбамоилфосфиноксида также ведет к существенному падению экстракционных свойств соединений из-за описанных выше причин.

Поэтому на основании анализа с большой уверенностью можно предположить, что модификация структуры карбамоилфосфиноксида с целью увеличения комплексобразующих свойств соединения возможна только при замене метиленового мостика на другой фрагмент с близким молекулярным размером.

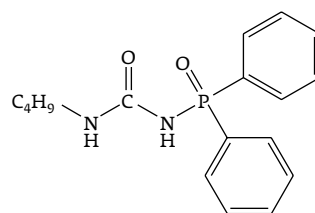


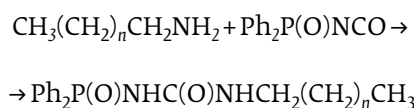
Рис. 2. Общая формула *N*-дифенилфосфорил-*N'*-*n*-бутилмочевины

Авторы настоящего сообщения предположили, что для увеличения экстракционных свойств карбамоилфосфиноксидов представляется целесообразным метиленовый линкер $-\text{CH}_2-$ заменить на амидный $-\text{NH}-$, относящийся к классу соединений *N*-дифенилфосфорил-*N*-алкилмочевин (*NDN'*'А) (рис. 2).

Для проверки указанного нами предположения проведены теоретические расчеты МЭПС, результаты которых приведены ниже. В качестве сравнения были взяты расчеты МЭПС для соединений, родственных КМФО как близкие аналоги и эффективные ФОС.

Систематизация предложенных соединений

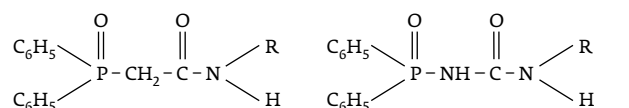
Для расчета взяты гипотетические структуры *NDN'*'А, а также родственные структуры КМФО (табл. 1). Заметим, что соединения *NDN'*'А получают методом *one-pot*-синтеза путем взаимодействия *n*-алкиламинов (**Ia-e**) с дифенилфосфорилизоцианатом (**II**) по общей схеме [26–29]:



I, III: a n=4, b n=5, c n=6, d n=7, e n=8.

с образованием требуемого продукта **IIIa-e**.

Ниже приведен перечень гипотетических структур *NDN'*'А и родственные КМФО, для которых были рассчитаны величины МЭПС с $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}$



Для расчета были взяты соединения с R от $\text{C}_n = 5$ до 10. Остальные фрагменты структур были одинаковыми. Все обнаруженные в расчетах отличия можно полностью отнести к замене мостиковой группы

Таблица 1. Сравнение параметров МЭСП N-дифенилфосфорил-N-алкилмочевин (НДН'А) и родственных соединений класса КМФО

C _n	Торсионные углы, (в градусах) между Р=О и С=О группами		Относительные заряды δ ⁻ на атомах кислорода в лигандных группах (в условных единицах)				Атомные расстояния, Å				Атомные расстояния между атомами О в Р=О и С=О, Å		Ширина зоны МЭСП, Å		
															НДН'А
	НДН'А	КМФО	Р=О	С=О	Р=О	С=О	Р=О	С=О	Р=О	С=О	Р=О	С=О	НДН'А	КМФО	НДН'А
5	36	60	-0,638	-0,339	-0,628	-0,318	1,51	1,23	1,51	1,23	3,53	3,26	7,87	6,42	
6	39	56	-0,639	-0,340	-0,626	-0,315	1,51	1,23	1,51	1,23	3,50	3,24	8,20	6,65	
7	40	51	-0,638	-0,340	-0,624	-0,313	1,51	1,23	1,51	1,23	3,50	3,22	8,75	6,80	
8	38	56	-0,638	-0,339	-0,626	-0,315	1,51	1,23	1,51	1,23	3,51	3,25	8,13	6,95	
9	38	49	-0,638	-0,339	-0,623	-0,312	1,51	1,23	1,51	1,23	3,49	3,23	7,85	6,90	
10	39	47	-0,638	-0,339	-0,623	-0,311	1,51	1,23	1,51	1,23	3,54	3,21	7,82	6,90	

от метиленовой к амидной. Полученные данные приведены в табл. 1.

По результатам квантово-химического расчета нам удалось сравнить самые важные параметры, по которым можно судить о реакционной способности ФОС. Таковыми параметрами являются: (1) эффективные заряды на атомах кислорода Р=О и С=О групп; (2) торсионные углы между группами Р=О, и С=О по отношению к оси в структуре соединения; а также (3) величина абсолютного значения и ширина области распространения МЭСП вокруг функциональных групп Р=О, и С=О исследуемых моделей.

По результатам расчетов можно заключить, что при замене мостиковой группы в исследуемых соединениях с метиленовой на амидную структура становится более «жесткой» за счет уменьшения торсионного угла Р=О и С=О групп. Для оптимальной структуры родственного соединения КМФО торсионный угол Р=О и С=О групп по отношению к оси соединения составляет 47°, тогда как для всех соединений класса НДН'А эта средняя величина близка 37°. Это приводит к уменьшению расстояний между атомами кислорода в лигандных группах Р=О и С=О в молекулах НДН'А при сравнении с родственными КМФО, что безусловно увеличивает реакционную способность соединений.

При сравнении величин относительных отрицательных зарядов (δ⁻) на атомах кислорода в лигандных группах (в условных единицах) в исследуемых соединениях можно заключить, что средняя δ⁻ на О=Р и О=С для КМФО не превышает -0,624 и 0,313 соответственно, тогда как для НДН'А вне зависимости от n в соединениях составляет

средняя δ⁻ на О=Р и О=С составляет -0,638 и -0,339 соответственно.

Несмотря на то что атомные расстояния Р=О и С=О в соединениях исследуемых классов практически одинаковы, ширина зоны МЭСП НДН'А и родственных КМФО значительно отличается. Так, средняя величина ширины зоны МЭСП исследуемых родственных соединений КМФО составляет 6,77 Å, тогда как для НДН'А близка 8,10 Å. Более того, для оптимальной структуры НДН'А при n=7 ширина зоны существенно выше и близка 8,75 Å.

Результаты квантово-химического расчета параметров по методу МЭСП говорят о том, что комплексообразующие свойства соединений класса N-дифенилфосфорил-N-алкилмочевин должны быть выше, чем аналогичные свойства КМФО, за счет снижения торсионных углов Р=О и С=О, упрочнения структуры, сближения δ⁻ на атомах кислорода лигандных групп, а также существенное увеличение ширины зоны МЭСП по сравнению с КМФО. Эти предположения было необходимо подтвердить экспериментально.

Сравнение теоретического расчета МЭСП новых структур ФОС с экспериментальными данными

Синтез N-дифенилфосфорил-N-алкилмочевин

Для синтеза n-Алкиламина **Ia-e** (фирма Aldrich, 95–99%) очищали перегонкой над твердым КОН; бензол перед использованием перегоняли над P₂O₅; все операции проводили в атмосфере аргона. Спектры ЯМР ¹H и ³¹P{¹H} синтезированных

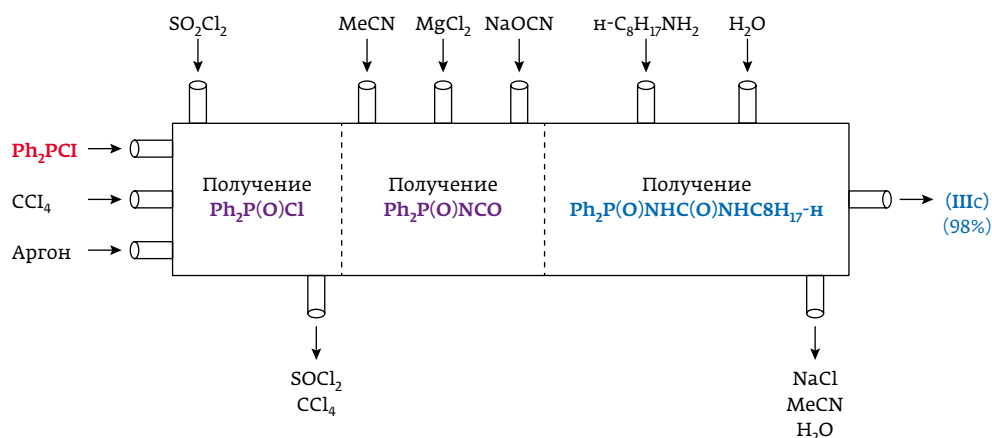


Рис. 3. Схема one-pot-синтеза N-дифенилфосфорил-N'-алкилмочевин

соединений регистрировали на приборе Bruker AMX-400 [рабочая частота 400,13 МГц (^1H) и 161,98 МГц (^{31}P)]. Растворитель – $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; внутренний эталон для спектров ЯМР ^1H – сигналы остаточных протонов дейтерированного растворителя, внешний эталон для спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ – 85% H_3PO_4 .

Методика получения соединений была следующей: к раствору 3,3 ммоль *n*-алкиламина **Ia-e** в 10 мл абс. бензола при перемешивании на магнитной мешалке прибавляли раствор 3,0 ммоль фосфорилизоцианата **II** в 10 мл абс. бензола, перемешивали 5 ч при комнатной температуре, оставляли на ночь, выпавший осадок отделяли фильтрованием, дважды промывали абс. бензолом (по 10 мл), затем дважды – абс. эфиром (по 10 мл), при необходимости перекристаллизовывали из смеси хлороформ – гептан. Реакции протекают при комнатной температуре в среде инертного органического

растворителя – бензола. В этих условиях практически не образуются какие-либо побочные продукты, и целевые соединения выделяются с выходом, близким к количественному (см. табл. 2).

Схема one-pot-синтеза соединений приведена на рис. 3.

Полученные **NDN'A IIIa-e** представляют собой белые кристаллические вещества, устойчивые на воздухе и плавящиеся без разложения. Они практически нерастворимы в воде, бензоле, эфире, гексане и гептане, плохо растворимы в ацетонитриле, достаточно хорошо растворимы в хлороформе и диметилсульфоксиде, причем, с ростом длины цепи алкильного фрагмента растворимость соответствующих мочевины в хлороформе увеличивается, а в диметилсульфоксиде, напротив, уменьшается. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа (см. табл. 1) и спектров ЯМР (^1H и ^{31}P) (см. табл. 3).

Таблица 2. Выходы, константы и данные элементного анализа N-дифенилфосфорил-N'-алкилмочевин **IIIa-e**

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, % Вычислено, %				Брутто-формула
			C	H	N	P	
IIIa	96,8	161–162	66,48	7,37	8,19	8,94	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$
			66,26	7,32	8,13	8,99	
IIIb	96,3	166–167 (хлороформ-гептан)	67,06	7,79	7,81	8,57	$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$
			67,02	7,59	7,82	8,64	
IIIc	97,3	157–158	67,71	7,86	7,57	8,32	$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$
			67,72	7,85	7,52	8,32	
IIId	96,0	155–156	68,47	8,09	7,28	7,99	$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$
			68,37	8,09	7,25	8,01	
IIIe	91,7	148–150 (хлороформ-гептан)	69,07	8,26	6,92	7,62	$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$
			68,98	8,30	7,00	7,73	

Таблица 3. Данные спектров ЯМР ^1H , и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ N-дифенилфосфорил-N'-алкилмочевин $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ IIIa-e

Соединение	n	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J/Гц						Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, δ , м. д.	
		CH_3	$(\text{CH}_2)_n$	CH_2NH	NHCH_2	m, p- C_6H_5	o- C_6H_5	NHP(O)	
IIIa	4	0,86 т ($^3J_{\text{H-H}}=6,8$)	1,17–1,40 м	2,96–3,01 м	6,52 т ($^3J_{\text{H-H}}=5,6$)	7,47–7,60 м	7,68–7,79 м	8,31 д ($^2J_{\text{H-P}}=9,6$)	16,83 с
IIIb	5	0,86 т ($^3J_{\text{H-H}}=6,8$)	1,17–1,40 м	2,96–3,00 м	6,52 т ($^3J_{\text{H-H}}=5,2$)	7,45–7,61 м	7,67–7,79 м	8,30 д ($^2J_{\text{H-P}}=8,8$)	16,86 с
IIIc	6	0,86 т ($^3J_{\text{H-H}}=6,8$)	1,17–1,40 м	2,96–3,00 м	6,52 т ($^3J_{\text{H-H}}=5,8$)	7,46–7,61 м	7,69–7,80 м	8,31 д ($^2J_{\text{H-P}}=9,6$)	16,80 с
IIId	7	0,86 т ($^3J_{\text{H-H}}=6,8$)	1,15–1,40 м	2,96–3,00 м	6,52 т ($^3J_{\text{H-H}}=5,2$)	7,47–7,60 м	7,69–7,79 м	8,31 д ($^2J_{\text{H-P}}=8,4$)	16,87 с
IIIe	8	0,86 т ($^3J_{\text{H-H}}=6,6$)	1,16–1,40 м	2,95–3,00 м	6,51 т ($^3J_{\text{H-H}}=5,6$)	7,47–7,60 м	7,69–7,79 м	8,28 ш.с	16,85 с

Экстракция азотной кислоты N-дифенилфосфорил-N'-алкилмочевинами. Методика эксперимента

В экстракционной работе использовались азотнокислые растворы ^{243}Am , ^{233}U , а также азотная кислота квалификации «о. с. ч.». Растворители для опытов по экстракции – 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), и хлороформ очищали по обычной методике. Растворы реагентов готовили по точной навеске. В пробирки с притертыми пробками вносили растворы элементов в азотной кислоте, а также HNO_3 соответствующей концентрации. 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. Концентрации радионуклидов в водной и органической фазах определяли радиометрически по α -активности на радиометре «Протока». Коэффициенты распределения при экстракции ($D = [M]_{\text{орг}} / [M]_{\text{aq}}$) определяли при постоянных концентрациях экстрагента. Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Погрешность результатов составила ~20%, учитывая неисключенную и случайную составляющие. Соответственно доверительный интервал определяемых концентраций металлов в эксперименте составляет 0,002 ммоль/л. Все эксперименты проводили при температуре 20 ± 1 °С.

Систематическое изучение экстракции актиноидов и лантаноидов N-дифенилфосфорил-N'-алкилмочевинами из азотнокислых сред было начато с исследования взаимодействия этих лигандов с HNO_3 . Проведено спектрофотометрическое титрование N-дифенилфосфорил-N'-октилмочевинами (типичного представителя этого нового класса лигандов) азотной кислотой (рис. 4). Было установлено, что

при введении в систему HNO_3 наблюдается изменение спектра фосфорилмочевины, свидетельствующее о взаимодействии азотной кислоты с этим фосфорорганическим лигандом с образованием соответствующего комплекса. Ранее образование комплексов лиганд – азотная кислота наблюдалось и в случае известных фосфорорганических экстрагентов – карбамоилметилфосфиноксидов и диоксида метилендифосфинов.

Определение равновесия при экстракции урана(VI) N-дифенилфосфорил-N'-п-октилмочевинной

Для расчета достоверных величин коэффициентов экстракции актиноидов N-дифенилфосфорил-N'-п-алкилмочевинами нами на примере $^{238}\text{U}(\text{VI})$

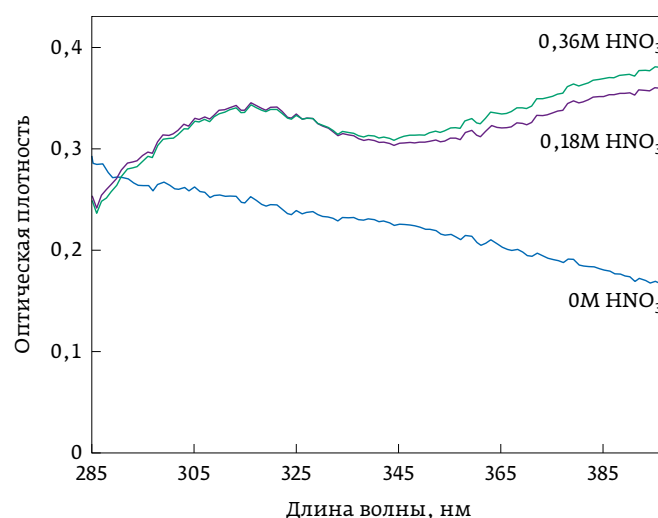


Рис. 4. Спектры титрования N-дифенилфосфорил-N'-п-октилмочевины (0,05M раствор в CHCl_3) водным раствором азотной кислоты (соотношение фаз 1:1, время контакта фаз 10 мин)

и N'-октилмочевины определяли время установления равновесия при экстракции из азотнокислых растворов. Уран в водной и органической фазе определяли по известной методике с арсеназоIII при длине волны 651 нм [30] с применением спектрофотометра Cary50 Scan (Varian, США).

Органическая (0,05M раствор N-дифенил-N'-n-октилфосфорилмочевины в хлороформе) и водная (2,38 mM раствор $^{238}\text{U(VI)}$ в 3M HNO_3) фазы перемешивали определенное время при соотношении 1:1. Из водной фазы по истечении одной, двух, трех и шестидесяти минут отбирали пробы на определение остаточной концентрации металла. Выявлено, что равновесие между фазами устанавливается менее чем за две минуты. Дальнейшие эксперименты по изучению распределения урана(VI), [а также Am(III)] между фазами в присутствии фосфорилмочевин данного типа проводили при контакте фаз в течение 3 мин. Контрольные опыты с использованием спектроскопии ЯМР ^{31}P показали, что N-дифенил-N'-n-октилфосфорилмочевина полностью стабильна в условиях эксперимента даже при применении азотной кислоты с концентрацией > 5M.

Исследование влияния длины цепи N'-алкильного заместителя в N-дифенилфосфорил-N'-алкил(C₆-C₁₀) мочевины на экстракционную способность актинидов

Для выявления в ряду синтезированных в ИНЭОС РАН N-дифенилфосфорил-N'-алкил(C₆-C₁₀) мочевины конкретных соединений, обладающих максимальной экстрагирующей способностью по отношению к актиноидам, было проведено исследование экстракции мочевины $\text{Rh}_2\text{P(O)NHC(O)NH(CH)}_n\text{CH}_3$ $^{241}\text{Am(III)}$ и $^{233}\text{U(VI)}$ из 3M азотной кислоты (табл. 4).

Таблица 4. Коэффициенты распределения урана при экстракции из 3M HNO_3 0,05M растворами N-дифенилфосфорил-N'-n-алкилмочевин в хлороформе

Соединение	n	D_U	D_{Am}
n-C ₆ H ₁₃	6	62	2,3
n-C ₇ H ₁₅	7	53	2,4
n-C ₈ H ₁₇	8	70	3,4
n-C ₉ H ₁₉	9	44	2,8
n-C ₁₀ H ₂₁	10	52	2,5

Наибольшей экстракционной способностью в отношении Am(III) обладает N'-октилзамещенная фосфорилмочевина (табл. 4). С удлинением алкильного заместителя от n-октильного до n-децильного происходит снижение экстракционной способности. Соответственно, при экстракции Am(III) из 3M HNO_3 $\lg D_{Am}$ снижается от 0,53 для n-октильного производного до 0,40 для n-децильного. В отношении U(VI) наибольшей экстракционной способностью из числа исследуемых соединений обладает N'-гептилзамещенная фосфорилмочевина. При экстракции U(VI) из 3M HNO_3 $\lg D_U$ снижается от 1,76 для n-гептильного изомера до 1,59 для n-децильного производного. Наблюдаемые в случае $^{241}\text{Am}^{3+}$ и $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ отличия в экстракционной способности гомологов N'-алкил-N-дифенилфосфорилмочевин по отношению к катионам этих актинидов можно, по всей вероятности, объяснить различием в межатомных расстояниях в молекуле лигандов, которое зависит от длины цепи n-алкильного радикала. Обнаруженный эффект свидетельствует о повышенной селективности лигандов такого типа, что в дальнейшем может быть использовано для экстракционного разделения актинидов и/или других радионуклидов, имеющих различные ионные формы. Исходя из критерия максимальной экстракционной способности в отношении Am(III), представляющего особую опасность при попадании в окружающую среду, наиболее перспективным экстрагентом исследованного типа является N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевина. В связи с этим дальнейшее изучение различных аспектов экстракции металлов N-дифенилфосфорил-N'-n-алкилмочевины проводилось на примере именно этого соединения.

Исследование влияния концентрации азотной кислоты на экстракционную способность N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины к актинидов

Изучение зависимости экстракции $^{241}\text{Am(III)}$ от концентрации азотной кислоты 0,1 M раствором N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины в хлороформе показало, что с ростом концентрации кислоты до 3 M извлечение америция возрастает, а дальнейшее увеличение кислотности среды влияния на величину D_{Am} практически не оказывает (см. рис. 5). В аналогичных условиях в случае ^{233}U наблюдается подобная по характеру зависимость между величиной D_U и концентрацией HNO_3 ; однако «плато» достигается уже при 1 M.

Учитывая, что при использовании метода радиометрии в случае ^{233}U работа велась с индикаторными

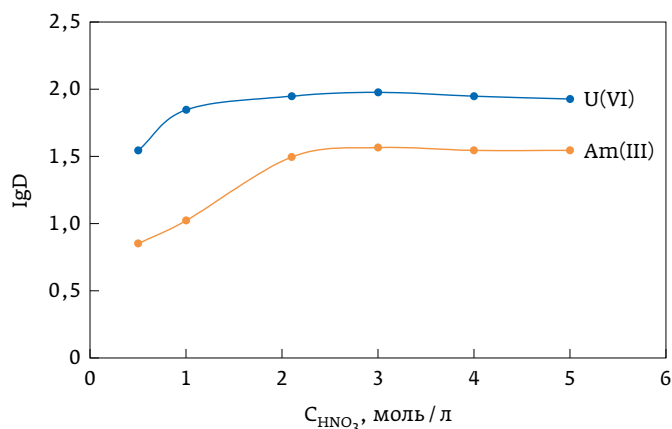


Рис. 5. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения U(VI) и Am(III) при экстракции 0,1 М раствором N-дифенилфосфорил-N'-п-октилмочевины в CHCl₃ от концентрации азотной кислоты

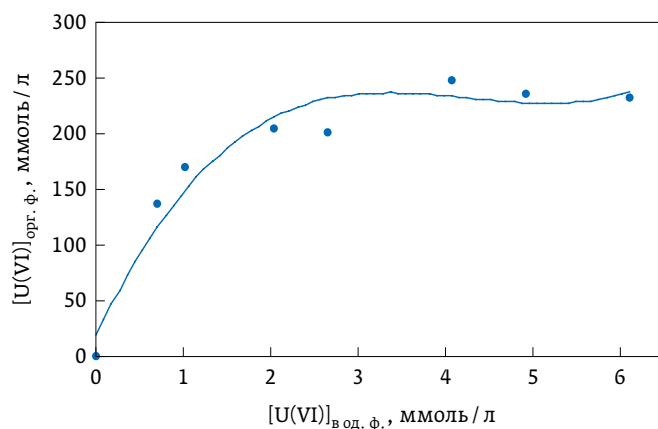


Рис. 7. Изотерма экстракции ²³⁸U(VI) из 3 М HNO₃ 0,05 М раствором N-дифенилфосфорил-N'-п-октилфосфорилмочевины в хлороформе при 20 ± 1 °С (соотношение фаз 1:1, время контакта фаз 3 мин)

количествами металла, с целью повышения степени надежности полученных результатов, а также для расширения диапазона концентраций урана(VI) в исследованиях экстракции этого элемента из азотнокислых сред в качестве метода контроля над распределением ²³⁸U(VI) между несмешивающимися фазами был использован спектрофотометрический анализ (условия анализа приведены выше). Исследование с помощью этого метода влияния концентрации HNO₃ на экстракцию ²³⁸U(VI) 0,05 М раствором N-дифенилфосфорил-N'-п-октилмочевины в хлороформе показало хорошую сходимость с данными, полученными радиометрическим анализом (рис. 6).

Учитывая обнаруженное в ходе экспериментов существенное влияние концентрации азотной кислоты на экстракционную способность

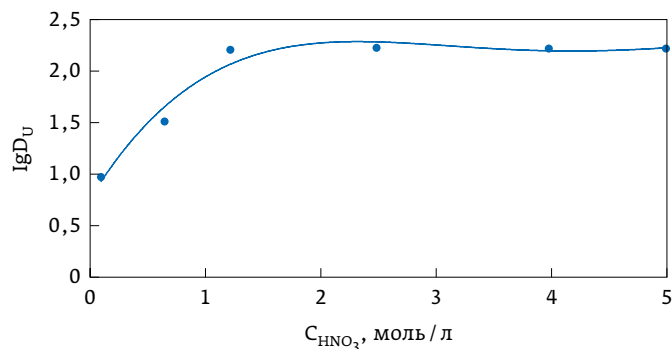


Рис. 6. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения U(VI) при экстракции 0,05М раствором N-дифенилфосфорил-N'-п-октилмочевины в хлороформе от концентрации азотной кислоты

соответствующей фосфорилмочевины по отношению к урану(VI), можно предположить, что в результате экстракции образуется единый комплекс, включающий в себя помимо урана(VI) и лиганда также и азотную кислоту.

Спектрофотометрическим методом была получена изотерма экстракции урана(VI) N-дифенилфосфорил-N'-п-октилфосфорилмочевиной из 3 М HNO₃ (рис. 7).

Необходимо подчеркнуть, что благодаря данным спектрофотометрического анализа удалось поработать уже не с индикаторными, а с весовыми количествами урана(VI).

С целью определения состава комплекса, образующегося в результате взаимодействия UO₂²⁺ с N-дифенилфосфорил-N'-п-октилмочевиной в азотнокислой среде, спектрофотометрически было проведено титрование раствора лиганда в хлороформе уранилнитратом при концентрации HNO₃ 1 (рис. 8).

Как видно из рис. 8, при увеличении исходной концентрации металла в водной фазе от 0,0063 до 0,0299 М наблюдалось закономерное возрастание оптической плотности органического раствора. С дальнейшим увеличением концентрации металла рост оптической плотности не происходит. Аналогичные результаты были получены при титровании раствора данного лиганда в хлороформе при концентрации азотной кислоты 0,5 и 3 М.

На основе полученных данных сделано предположение, что в процессе экстракции образуется комплекс состава «металл – лиганд» 1:2 соответственно. При этом концентрационная константа образования комплекса составляет примерно 2 · 10⁻⁵.

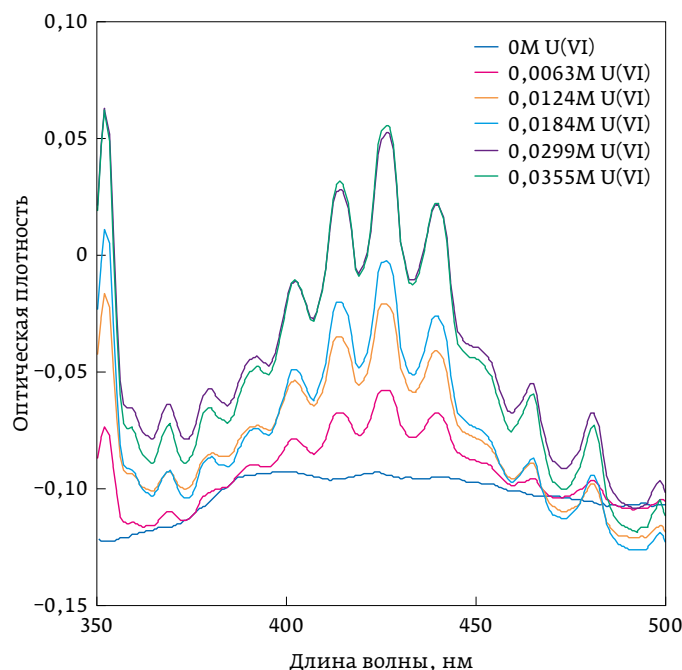


Рис. 8. Спектр титрования раствора *N*-дифенилфосфорил-*N'*-*n*-октилмочевины (0,05 М раствор в CHCl_3) уранилнитратом при экстракции из 1 М HNO_3 (указаны исходные концентрации металла в водной фазе)

Экстракция европия(III)

Контроль над распределением европия(III) между фазами осуществляли радиометрическим (^{154}Eu) и спектрофотометрическим ($^{151,153}\text{Eu}$) способом. С использованием спектрофотометрического анализа (методика описана в работе [4]) было определено время установления равновесия при экстракции Eu(III) *N*-дифенилфосфорил-*N'*-*n*-октилмочевиной (раствор в CHCl_3) из 3 М HNO_3 . Было установлено, что при работе с европием (также, как с ураном) равновесие устанавливается менее чем за 2 мин, поэтому дальнейшие эксперименты по изучению экстракции европия(III) из азотнокислых растворов *N*-дифенилфосфорил-*N'*-*n*-октилмочевиной проводили при перемешивании фаз в течение трех минут.

Результаты экстракции ^{154}Eu при радиометрическом контроле представлены на рис. 9.

Как видно из рис. 9, азотная кислота оказывает значительное влияние на экстракцию Eu(III) . Так, при концентрациях до 2 М HNO_3 экстракция металла в органическую фазу незначительна. Резкое увеличение значения коэффициента распределения наблюдается при 2 М HNO_3 , а дальнейшее возрастание кислотности среды влияние на величину D_{Eu} практически не оказывает.

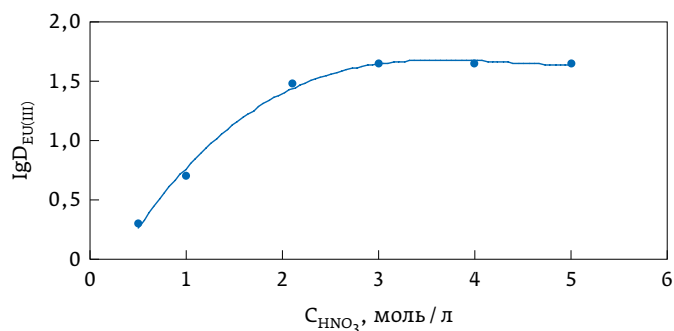


Рис. 9. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения при экстракции $^{154}\text{Eu(III)}$ 0,1 М раствором *N*-дифенилфосфорил-*N'*-*n*-октилмочевины в CHCl_3 от концентрации азотной кислоты

Коэффициент распределения европия(III), определенный спектрофотометрическим способом, составил 30, что достаточно хорошо совпадает с данными радиометрии; как это наблюдалось ранее и в случае урана(VI).

С использованием метода радиометрии изучена возможность извлечения $^{154}\text{Eu(III)}$ 0,01 М раствором *N*-дифенилфосфорил-*N'*-*n*-октилмочевины в хлороформе из 3 М HNO_3 в присутствии ряда металлов. Железо(III) вплоть до концентрации 0,04 М не мешает извлечению Eu(III) в органическую фазу. Алюминий(III), никель(II), хром(III), кальций(II), магний(II) не мешают извлечению Eu(III) вплоть до концентрации 1 М каждого из этих металлов. $^{154}\text{Eu(III)}$ в присутствии вышеуказанных солеобразующих элементов экстрагируется на 98%. Поскольку в данном эксперименте не осуществлялся контроль над распределением указанных выше солеобразующих элементов нами с использованием атомно-абсорбционного метода анализа была исследована экстракция этим лигандом меди(II) и железа(III) из водных растворов (табл. 5).

Таким образом, *N*-дифенилфосфорил-*N'*-*n*-октилмочевина, являясь высокоэффективным экстрагентом по отношению к целевым элементам – урану(VI), америцию(III) и европию(III), практически не экстрагирует из водных растворов Cu(II) и Fe(III) , что свидетельствует о достаточно высокой селективности исследуемого экстрагента.

Одним из немало важных аспектов применения *N*-фосфорилированных мочевины в процессах переработки жидких радиоактивных отходов является возможность реэкстракции урана(VI), америция(III) и европия(III) из соответствующих органических экстрактов. Установлено, что реэкстракция всех указанных радионуклидов достигается за одну

Таблица 5. Коэффициенты распределения меди(II) и железа(III) из водных растворов 0,05 М раствором N-дифенилфосфорил-N'-п-октилмочевины в хлороформе

Среда	$D_{Cu(II)}$	$D_{Fe(III)}$
pH = 4,189 [*]	0,02	–
pH = 2,179 ^{**}	–	0,045
Реальный раствор ^{***} ; pH = 3,01	0,02	0,02
Реальный раствор ^{***} ; pH = 2,75	0,023	0,045
Реальный раствор ^{***} ; pH = 1,63	0,023	0,045

* Водный раствор сульфата меди(II), содержит 23,5 г/л Cu(II).

** Сернокислотный раствор сульфата железа(III), содержит 50 г/л Fe(III).

*** Раствор, полученный окислительным сернокислотным вскрытием химического концентрата Удоканского месторождения меди; содержит 13 г/л и 0,8 г/л Fe(III).

стадию действием 10%-ного раствора гидрокарбоната аммония или 0,2%-ного раствора оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФК).

Необходимым этапом работы было сравнение экстракционной способности N-дифенилфосфорил-N'-п-алкилмочевин [на примере N'-октильного производного (НДФН'О)] с другими известными нейтральными фосфорорганическими соединениями. В ряду трибутилфосфат (ТБФ), О, О-диизоамилметилфосфонат (ДИАМФ), О-(2-этилгексил)(N, N-диэтилкарбамоилметил)фенилфосфинат (ОЭЭГДКМФФ), дифенил(N, N-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксид (Ph2Bu2)

и (НДФН'О)] величины коэффициентов распределения Am(III) (D) при экстракции растворами указанных лигандов одинаковой концентрации в дихлорэтано из 3 М HNO₃ соотносятся следующим образом:

$$D_{(ТБФ)} : D_{(ДИАМФ)} : D_{(ОЭЭГДКМФФ)} : D_{(Ph_2Bu_2)} : D_{(НДФН'О)} = \\ = 1 \cdot 5 \cdot 10^1 : 2,5 \cdot 10^4 : 5 \cdot 10^4 : 9 \cdot 10^5.$$

Из приведенных данных следует, что N'-алкилзамещенные N-дифенилфосфорилмочевины являются высокоэффективными экстрагентами, способными извлекать актиноиды и лантаноиды из азотнокислых растворов с высокими коэффициентами распределения, существенно превосходя при этом известные нейтральные моно- и бидентатные фосфорорганические экстрагенты различных типов.

Литература

1. Глаголенко Ю. В., Дрожко Е. Г., Ровный С. И. Основные направления деятельности ФГУП «ПО «Маяк» по решению экологических проблем, связанных с прошлой и текущей деятельностью ФГУП «ПО «Маяк». *Вопросы радиационной безопасности*. 2006;1:23–34.
2. Глаголенко Ю. В., Дзекун Е. Г., Ровный С. И., Никипелов Б. В. Переработка отработанного ядерного топлива на комплексе РТ-1: история, проблемы, перспективы. *Вопросы радиационной безопасности*. 1997;2:3–12.
3. Егоров Н. Н. Состояние проблемы обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом в России. *Вопросы радиационной безопасности*. 1997;4:3–8.
4. Розен А. М., Крупнов Б. В. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения. *Успехи химии*. 1996;65(11):1052–1079.
5. Розен А. М., Крупнов Б. В. Зависимость экстракционной способности от природы экстрагентов / В сб. «Современные проблемы

+7 (473) 201 62 05 **LABORATOROFF** **www.laboratoroff.ru**

Надежное лабораторное оборудование

Лабораторная мебель различных размеров и цветов

Производим с 2000 года

Специальное предложение дилерам!

- химии и технологии экстрагентов» (под. ред. А. И. Холькина и Е. В. Юртова). М., 1999. Т. 1. С. 7–35.
- Розен А. М., Николотова З. И. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения и электроотрицательности групп заместителей. *Журн. неорг. химии*. 1964;9(7):1725–1742.
 - Taft R. W., Gurka D., Joris L., Schleyer P. von R., Rakshys J. W. Studies of hydrogen-bonded complex formation with p-fluorophenol. V. Linear free energy relationships with OH reference acids. *J. Amer. Chem. Soc.* 1969;91(17):4801–4808. <https://doi.org/10.1021/ja01045a038>.
 - Мастрюкова Т. А., Кабачник М. И. Применение уравнения Гамметта с константами $\sigma^{\text{Ф}}$ в химии фосфорорганических соединений. *Успехи химии*. 1969;38(10):1751–1782 (Mastryukova T. A., Kabachnik M. I. The Application of the Hammett Equation with the Constants σ^{P} in the Chemistry of Organophosphorus Compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1969;38(10):795–811. <https://doi.org/10.1070/RCl969v038n10ABEH001839>)
 - Розен А. М., Константинова Н. А. О зависимости экстракционной и реакционной способности органических соединений от их строения. *Докл. АН СССР*. 1966;166(1):132–136.
 - Розен А. М., Клименко Н. М., Крупнов Б. В., Никифоров А. С. Прогнозирование экстракционной способности органических соединений на основе квантовохимических расчетов их электронного строения. *Докл. АН СССР*. 1986;287(4):915–919.
 - Якшин В. В., Тымонюк М. И., Сокальская Л. И., Ласкорин Б. Н. Основность амидов кислот фосфора и реакционные константы заместителей амидных группировок. *Докл. АН СССР*. 1979;247(1):128–132.
 - Розен А. М., Муринов Ю. И., Никитин Ю. Е., Пилюгин В. С. Экстракционная способность сульфоксидов. *Радиохимия*. 1974;169(1):118–120.
 - Ласкорин Б. Н., Якшин В. В., Сокальская Л. И. Изучение реакции протонирования окисей органических производных элементов V группы в нитрометане. *Докл. АН СССР*. 1975;223(6):1405–1409.
 - Sudarshkin S. K., Morgalyuk V. P., Tananaev I. G., Gribov L. A., Myasodov B. F. Dependence of the extraction capacity of neutral bidentate organophosphorus compounds on their structure: a quantum chemical study. *Russian Chemical Bulletin*. 2006;55(4):632–638. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0304-1>.
 - Прибылова Г. А., Калянова Р. М., Артюшин О. А., Шарова Е. В., Одинец И. Л., Тананаев И. Г., Мастрюкова Т. А., Мясоедов Б. Ф., Григорьев М. С. Новые экстракционные системы на основе фосфорорганических соединений для разделения и выделения урана, трансураниевых и редкоземельных элементов. 5-я Российская конференция по радиохимии. *Радиохимия-2006*. 23–27 окт. 2006 г. Дубна. Россия. С. 175.
 - Gribov L. A., Orville-Thomas W. J. *Theory and Methods of Calculation of molecular spectra*. J. Wiley, Chichester. N.-Y. 1988.
 - Artesa G. A., Naomi D. Grant Electron-density-dependent fused-sphere surfaces derived from pseudopotential calculations. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*. 1999;13(3):315–324. <https://doi.org/10.1023/A:1008018802504>.
 - Artesa G. A., Reimann C. T., Tapia O. Role of electrostatic and van der Waals interactions on the in vacuo unfolding dynamics of lysozyme ions. *Chemical Physics Letters*. 2001;350(3–4):277–285. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01291-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01291-X).
 - Horwitz E. P., Kalina D. C., Diamond H., Vandegriff G. F., Schulz W. W. The TRUEX process – a process for the extraction of the transuranic elements from nitric Ac in wastes utilizing modified PUREX solvent. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1985;3(1–2):75–109. <https://doi.org/10.1080/07366298508918504>.
 - Dzekun E. G., Myasodov B. F., Shadrin A. Y. In: Proceedings of International Symposium Waste Management-92. USA. Tucson. 1992. P. 805–809.
 - Chmutova M. K., Kochetkova N. E., Koiro O. E., Myasodov B. F., Medved' T. Ya., Nesterova N. P., Kabachnik M. I. Extraction of transplutonium elements with diphenyl-(alkyl) dialkylcarbamoylmethyl phosphine oxides. *Journal Radioanalytical Chemistry*. 1983;80:63–69. <https://doi.org/10.1007/BF02517648>.
 - Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А. Аномальная зависимость комплексов америция III и других Me-III с диоксидными дифосфинами от их строения. *Докл. АН СССР*. 1975;222(5):1151–1154.
 - Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А. Экстракция америция диоксидными дифосфинами. *Радиохимия*. 1975;17(2):237–243.
 - Кабачник М. И., Мясоедов Б. Ф., Мастрюкова Т. А., Чмутова М. К. Корреляционный анализ «арильного усиления» экстракционной способности бидентатных фосфорорганических экстрагентов. *Изв. РАН. Сер. Хим.* 1996;(11):2624–2629.
 - Саввин С. Б. *АрсеназоIII*. Атомиздат. М., 1966. 256 с.
 - Моргалюк В. П., Сафиулина А. М., Тананаев И. Г., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Молчанова Г. Н., Баулина Т., Нифантьев Э. Е., Мясоедов Б. Ф. N-дифенилфосфорил-N'-алкилмочевины – новый тип экстрагентов для концентрирования актинидов. *Докл. АН*. 2005;403(2):201–204.
 - Горюнов Е. И., Сафиулина А. М., Моргалюк В. П., Горюнова И. Б., Молчанова Г. Н., Баулина Т. В., Матросов Е. И., Петровский В. П., Тананаев И. Г., Нифантьев Э. Е., Мясоедов Б. Ф. N-(н-алкил)-N'-дифенилфосфорилмочевины – новый тип экстрагентов для концентрирования актинидов и лантанидов. *Изв. АН. Сер. Хим.* 2008;57(2):374–379.
 - Горюнов Е. И., Шипов А. Э., Горюнова И. Б., Генкина Г. К., Петровский П. В., Борисова А. О., Сафиулина А. М., Тананаев И. Г., Нифантьев Э. Е., Мясоедов Б. Ф. N-дифенилфосфорилмочевины на основе эфиров природных α -аминокислот: «one-pot» – синтез и экстракционные свойства. *Reports of the RAS*. 2011;438(4):480–484.
 - Safilina A. M., Goryunov E. I., Letyushov A. A., Goryunova I. B., Smirnova S. A., Ginzburg A. G., Tananaev I. G., Nifant'ev E. E., Myasodov B. F. Effect of anomalous aryl strengthening in the series of N-phosphorylureas. *Mendeleev Communications*. 2009;19:263–265. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.09.010>.
 - Горюнов Е. И., Баулина Т. В., Горюнова И. Б., Матвеева А. Г., Сафиулина А. М., Нифантьев Э. Е. N-Алкил-N'-((алкил/арил) (алкокси/арокси)-фосфорил)мочевины: синтез и экстракционные свойства по отношению к f-элементам. *Изв. АН. Сер. Хим.* 2014;63(1):141–148.

References

- Glagolenko Yu. V., Drozhko E. G., Rovny S. I. The main activities of FSUE PA Mayak are aimed at solving environmental problems associated with the past and current activities of FSUE PA Mayak. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti – Radiation safety issues*. 2006;1:23–34.
- Glagolenko Yu. V., Dzekun E. G., Rovny S. I., Nikipelov B. V. Reprocessing of spent nuclear fuel at the RT-1 complex: history, problems, prospects. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti – Radiation safety issues*. 1997;2:3–12.
- Egorov N. N. The state of the problem of radioactive waste and spent nuclear fuel management in Russia. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti – Radiation safety issues*. 1997;4:3–8.
- Rozen A. M., Krupnov B. V. Dependence of the extraction ability of organic compounds on their structure. *Russian Chemical Reviews*. 1996;65(11):973–1000.
- Rozen A. M., Krupnov B. V. Dependence of the extraction capacity on the nature of the extractants/In collection: *Modern problems of chemistry and technology of extractants* (under the editorship of AI Kholkin and EV Yurtov). М., 1999. Т. 1. P. 7–35.
- Rozen A. M., Nikolotova Z. I. Dependence of the extraction capacity of organic compounds on their structure and electronegativity of substituent groups. *Zhurn. Neorg. Khimii – Journal of Inorganic Chemistry*. 1964;9(7):1725–1742.
- Taft R. W., Gurka D., Joris L., Schleyer P. von R., Rakshys J. W. Studies of hydrogen-bonded complex formation with p-fluorophenol. V. Linear free energy relationships with OH reference acids. *J. Amer. Chem. Soc.* 1969;91(17):4801–4808. <https://doi.org/10.1021/ja01045a038>.
- Mastryukova T. A., Kabachnik M. I. The Application of the Hammett Equation with the Constants σ^{P} in the Chemistry of Organophosphorus Compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1969;38(10):795–811. <https://doi.org/10.1070/RCl969v038n10ABEH001839>.



EXPEC 5210

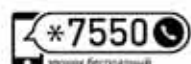
LC-MS/MS

Новое поколение тандемных масс-спектрометров (Китай)

- Гарантированные сроки поставки
- Запатентованные технологии
- Библиотеки масс-спектров с тысячами компонентов



ООО «КОМПАНИЯ ХЕЛИКОН»
121374, г. Москва, Кутузовский проспект, д. 88
Тел.: +7 [499] 705-50-50
mail@helicon.ru



Номер Набранный на сайте оператора
МТС, Билайн, Мегафон и Теле2

8 800 770 71 21
бесплатный звонок по России
www.helicon.ru

ФИЛИАЛЫ

В СИБИРСКОМ РЕГИОНЕ:
630090 г. Новосибирск,
ул. Инженерная, д. 26
Тел.: +7 (383) 207-84-85
novosibirsk@helicon.ru

В ПРИВОЛЖСКОМ РЕГИОНЕ:
420021 г. Казань,
ул. Татарстан, д. 14/59, оф. 201
Тел.: +7 (843) 202-33-37
volga@helicon.ru

В СЕВЕРО-ЗАПАДНОМ РЕГИОНЕ:
194356, г. Санкт-Петербург,
ул. Асафьева, д. 3, корп. 1, литера А,
помещение 15-Н
spb@helicon.ru

В ЮЖНОМ РЕГИОНЕ:
344116 г. Ростов-на-Дону,
ул. 2-я Володарская, д. 76/23а
Тел.: +7 (863) 209-88-89
rostov@helicon.ru

9. Rozen A. M., Konstantinova H. A. On the dependence of the extraction and reactivity of organic compounds on their structure. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1966;166(1):132-136.
10. Rozen A. M., Klimenko N. M., Krupnov B. V., Nikiforov A. S. Prediction of the extraction capacity of organic compounds based on quantum-chemical calculations of their electronic structure. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1986;287(4):915-919.
11. Yakshin V. V., Tymonyuk M. I., Sokalskaya L. I., Laskorin B. N. Basicity of amides of phosphorus acids and reaction constants of substituents of amide groups. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1979;247(1):128-132.
12. Rozen A. M., Murinov Yu. I., Nikitin Yu. E., Pilyugin V. S. Extractive capacity of sulfoxides. *Radiokhimiya – Radiochemistry*. 1974;169(1):118-120.
13. Laskorin B. N., Yakshin V. V., Sokalskaya L. I. Study of the protonation reaction of oxides of organic derivatives of group V elements in nitromethane. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1975;223(6):1405-1409.
14. Sudarushkin S. K., Morgalyuk V. P., Tananaev I. G., Gribov L. A., Myasoedov B. F. Dependence of the extraction capacity of neutral bidentate organophosphorus compounds on their structure: a quantum chemical study. *Russian Chemical Bulletin*. 2006;55(4):632-638. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0304-1>.
15. Pribylova G. A., Kalyanova R. M., Artyushin O. A., Sharova E. V., Odinets I. L., Tananaev I. G., Mastryukova T. A., Myasoedov B. F., Grigoriev M. S. New extraction systems based on organophosphorus compounds for separation and isolation of uranium, transuranium and rare earth elements. *5th Russian Conference on Radiochemistry. Radiochemistry-2006. 23-27 oct. 2006 Dubna. Russia*. P. 175.
16. Gribov L. A., Orville-Thomas W. J. Theory and Methods of Calculation of molecular spectra. J. Wiley. Chichester. N.-Y. 1988.
17. Arteca G. A., Naomi D. Grant Electron-density-dependent fused-sphere surfaces derived from pseudopotential calculations. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*. 1999;13(3):315-324. <https://doi.org/10.1023/A:1008018802504>.
18. Arteca G. A., Reimann C. T., Tapia O. Role of electrostatic and van der Waals interactions on the in vacuo unfolding dynamics of lysozyme ions. *Chemical Physics Letters*. 2001;350(3-4):277-285. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01291-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01291-X).
19. Horwitz E. P., Kalina D. C., Diamond H., Vandegriff G. F., Schulz W. W. The TRUEX process – a process for the extraction of the transuranic elements from nitric acid in wastes utilizing modified PUREX solvent. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1985;3(1-2):75-109. <https://doi.org/10.1080/07366298508918504>.
20. Dzekun E. G., Myasodov B. F., Shadrin A. Y. In: Proceedings of International Symposium Waste Management-92. USA. Tucson. 1992. Pp. 805-809.
21. Chmutova M. K., Kochetkova N. E., Koiro O. E., Myasoedov B. F., Medved' T. Ya., Nesterova N. P., Kabachnik M. I. Extraction of transplutonium elements with diphenyl-(alkyl)dialkylcarbamoylmethyl phosphine oxides. *Journal Radioanalytical Chemistry*. 1983;80:63-69. <https://doi.org/10.1007/BF02517648>.
22. Rozen A. M., Nikolotova Z. I., Kartasheva N. A. Abnormal dependence of complexes of americium III and other Me-III with diphosphine dioxides on their structure. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1975;222(5):1151-1154.
23. Rozen A. M., Nikolotova Z. I., Kartasheva N. A. Extraction of americium with diphosphine dioxides. *Radiokhimiya – Radiochemistry*. 1975;17(2):237-243.
24. Kabachnik M. I., Myasoedov B. F., Mastryukova T. A., Chmutova M. K. Correlation analysis of the “aryl enhancement” of the extraction capacity of bidentate organophosphorus extractants. *Izv. RAN. Ser. Khim. – Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Series Chemistry*. 1996;(11):2624-2629.
25. Savvin S. B. *Arsenazol III*. Atomizdat. M. 1966. 256 p.
26. Morgalyuk V. P., Safiulina A. M., Tananaev I. G., Myasoedov B. F., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Molchanova G. N., Baulina T. V., Nifant'ev E. E. N-diphenylphosphoryl-N'-alkylureas as a new type of extractants for actinide preconcentration. *Doklady Chemistry*. 2005;403(1-3):126-128. <https://doi.org/10.1007/s10631-005-0052-z>.
27. Goryunov E. I., Safiulina A. M., Morgalyuk V. P., Goryunova I. B., Molchanova G. N., Baulina T. V., Matrosov E. I., Petrovskii P. V., Nifant'ev E. E., Tananaev I. G., Myasoedov B. F. N-(n-alkyl)-N'-diphenylphosphorylureas as a new type of extractants for preconcentration of actinides and lanthanides. *Russian Chemical Bulletin*. 2008;57(2):383-388. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0058-z>.
28. Goryunov E. I., Shipov A. E., Goryunova I. B., Genkina G. K., Petrovskii P. V., Borisova A. O., Nifant'ev E. E., Safiulina A. M., Tananaev I. G., Myasoedov B. F. *Doklady Chemistry*. 2011;438(2):151-154. <https://doi.org/10.1134/S0012500811060012>.
29. Safiulina A. M., Goryunov E. I., Letyushov A. A., Goryunova I. B., Smirnova S. A., Ginzburg A. G., Tananaev I. G., Nifant'ev E. E., Myasoedov B. F. Effect of anomalous aryl strengthening in the series of N-phosphorylureas. *Mendeleev Communications*. 2009;19:263-265. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.09.010>.
30. Goryunov E. I., Baulina T. V., Goryunova I. B., Matveeva A. G., Safiulina A. M., Nifant'ev E. E. N-Alkyl-N'-[(alkyl/aryl)(alkoxy/aroxy)phosphoryl]ureas: synthesis and extraction properties toward f-elements. *Russian Chemical Bulletin*. 2014;63(1):141-148. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0408-y>.

Статья получена 20.11.2021

Принята к публикации 23.12.2021



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



1090 руб.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

коллективная монография

под ред. Карнова Ю.А., Барановской В.Б., Житенко Л.П.

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2019. – 400 с. ISBN 978-5-94836-554-1

Благородные (драгоценные) металлы относятся к важнейшим видам современных материалов. Они являются валютными ценностями, широко применяются в ювелирном деле, в электронной, химической, машиностроительной промышленности, в медицине и многих других областях человеческой деятельности. Функциональные свойства этих материалов неразрывно связаны с их химическим составом, который устанавливают с помощью аналитического контроля. В настоящей монографии рассмотрены современные методы анализа (атомно-спектральные, рентгеноспектральные, физико-химические и другие), методы пробирного концентрирования, методики аналитического контроля конкретных объектов, стандарты на методы анализа и проблемы развития аналитической химии благородных металлов. Эта информация представляет интерес для работников аналитических лабораторий, научно-исследовательских организаций и многочисленных потребителей материалов и изделий, содержащих благородные металлы.

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

125319, Москва, в/я 91; тел.: +7 495 234-0110; факс: +7 495 956-3346; e-mail: knigi@technosfera.ru; sales@technosfera.ru



**АНАЛИТИКА
ЭКСПО**

20-я Международная выставка
лабораторного оборудования
и химических реактивов

19-22.04.2022

Москва, МВЦ «Крокус Экспо»



analitikaexpo.com

Забронируйте стенд

