

Новые олигодентатные фосфоразотсодержащие лиганды: синтез, комплексообразующие и экстракционные свойства по отношению к f-элементам

А. М. Сафиулина, к. х. н.^{1,2}, А. В. Лизунов, к. т. н.¹,
И. В. Алыпов¹, Е. И. Горюнов³, Т. В. Баулина, к. х. н.³,
И. Б. Горюнова³, Г. В. Бодрин, к. х. н.³, В. П. Моргалюк³,
В. К. Брель, д. х. н.³, И. Г. Тананаев, д. х. н., член-корр. РАН^{4,5}

УДК 542.612542.61:(546.175+546.799.5)

Исследованы новые олигодентатные фосфоразотистые соединения. Разработаны методы синтеза этих соединений, а также изучены их комплексообразующие и экстракционные свойства по отношению к актинидам и лантанидам. Показано, что введение дополнительной координирующей группы к катиону металла приводит к значительному росту экстракционной способности актинидов. Представленные исследования могут быть основанием использования олигодентатных фосфоразотистых соединений в качестве реагентов для экстракционного и хроматографического разделения и концентрирования актинидов и лантанидов из различных сред.

Ключевые слова: олигодентатные фосфоразотистые соединения, актиниды, лантаниды, экстракционное и хроматографическое разделение

В мировой практике для концентрирования и выделения долгоживущих радионуклидов разрабатываются различные методы осаждения, сорбции, экстракции, экстракционной хроматографии и другие [1, 2]. Однако опыт практической переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и утилизации накопленных радиоактивных отходов (РАО) показывают, что наиболее эффективной и безопас-

ной технологией разделения, выделения и концентрирования радиоактивных элементов является жидкостная экстракция. Экстракционная технология переработки ОЯТ и РАО ныне положена в основу действующих производств различных стран (Россия, Франция, Великобритания) [3–5]. Основные достоинства методов жидкостной экстракции – простота, селективность и высокая скорость проведения процесса. Усовершенствование действующих и разработка новых экстракционных технологий, вовлеченных в ядерный топливный цикл, представляют большой научный интерес и практическую актуальность.

С целью поиска новых типов селективных экстрагентов, пригодных для решения практически важных при переработке ОЯТ и РАО технических и аналитических задач, например для извлечения тех или иных f-элементов, в особенности радиоактивных, в присутствии родственных металлов были синтезированы и изучены комплексообразующие и экстракционные свойства разнообразных мультидентатных

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

² AMSafiulina@bochvar.ru.

³ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

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

⁵ Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690922, Приморский край, г. Владивосток, остров Русский, п. Аякс, 10.

фосфорорганических лигандов, содержащих в молекуле помимо Р=О-групп дополнительные центры координации: атомы азота полиядерной гетероциклической матрицы или атомы кислорода, входящие в состав амидных/уреидных фрагментов, а также фрагментов С-О-С простых полиэфигов.

Олигодентатные лиганды на основе фосфориламидо- и фосфорилалкилзамещенных нафтиридинов

Ранее нами была синтезирована серия оригинальных гибридных фосфоразотистых экстрагентов-2-фосфориламидо-1,8-нафтиридинов [6-8]. Было установлено, что типичный представитель этого типа соединений – 2-(дифенилфосфориламидо)-5,7-диметил-1,8-нафтиридин (I) (рис. 1), обладает уникальной способностью экстрагировать La(III) и Nd(III) из карбонатных сред с достаточно высокими коэффициентами распределения, причем согласно литературным данным [9-13] в образующихся комплексах в координации с металлом принимают участие как два атома азота гетероцикла, так и кислород фосфорильной группы.

Таким образом, при комплексообразовании с лантанидами выбранное взаимное расположение гетероциклической матрицы и фосфорильного фрагмента обеспечивает необходимые условия для проявления максимально возможной дентатности для данного типа структур. Вследствие этого фосфорилсодержащие нафтиридины являются перспективными экстрагентами для целенаправленного и эффективного извлечения определенных металлов. С учетом этого обстоятельства были детально исследованы экстракционные способности самого нафтиридина (I) [7, 8], а также синтезированы другие типы потенциально олигодентатных фосфориламидозамещенных нафтиридинов.

Исследование экстракции лантана(III), неодима(III), гольмия(III) и иттербия(III) из карбонатных сред растворами лиганда (I) в хлороформе (рис. 2) показало, что экстракционная способность этого лиганда по отношению к лантану(III) и неодиму(III) при увеличении концентрации Na₂CO₃ первоначально также возрастает, достигая максимума при C_{Na₂CO₃} ≈ 0,1 моль/л, а при дальнейшем росте концентрации карбоната натрия наблюдается падение коэффициента распределения обоих металлов, причем наиболее ярко этот эффект выражен в случае неодима(III). Что же касается гольмия(III) и иттербия(III), то для этих лантанидов падение

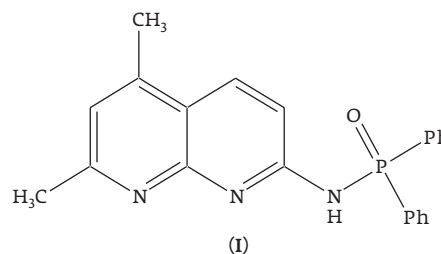


Рис. 1. Структурная формула 2-(дифенилфосфориламидо)-5,7-диметил-1,8-нафтиридина (I)

коэффициентов распределения с ростом содержания Na₂CO₃ в растворе наблюдается во всем исследуемом интервале концентраций этого карбоната. Полученные нами результаты свидетельствуют, что использование олигодентатных гибридных фосфоразотсодержащих лигандов типа (I) открывает возможность разделения лантанидов цериевой и иттриевой подгрупп из карбонатных сред лишь за счет варьирования концентраций Na₂CO₃, и что проведение дальнейших работ в этой мало изученной до настоящего времени области элементоорганической химии представляет собой несомненный интерес с практической точки зрения.

В плане дизайна принципиально новых олигодентатных фосфорилзамещенных нафтиридинов, был отработан синтетический подход к потенциально тетрадентатному лиганду-2,7-бис(дифенилфосфориламидо)-1,8-нафтирину (II),

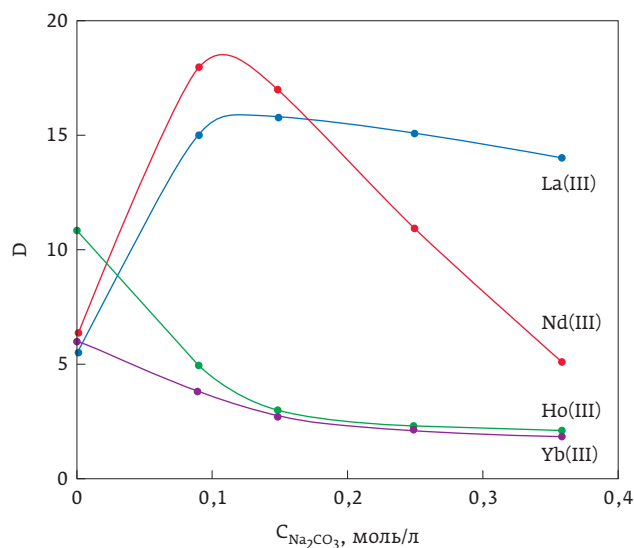


Рис. 2. Экстракция La(III), Nd(III), Yb(III) и Ho(III) 0,01 М раствором 2-(дифенилфосфориламидо)-5,7-диметил-1,8-нафтиридина (I) в хлороформе в зависимости от концентрации Na₂CO₃

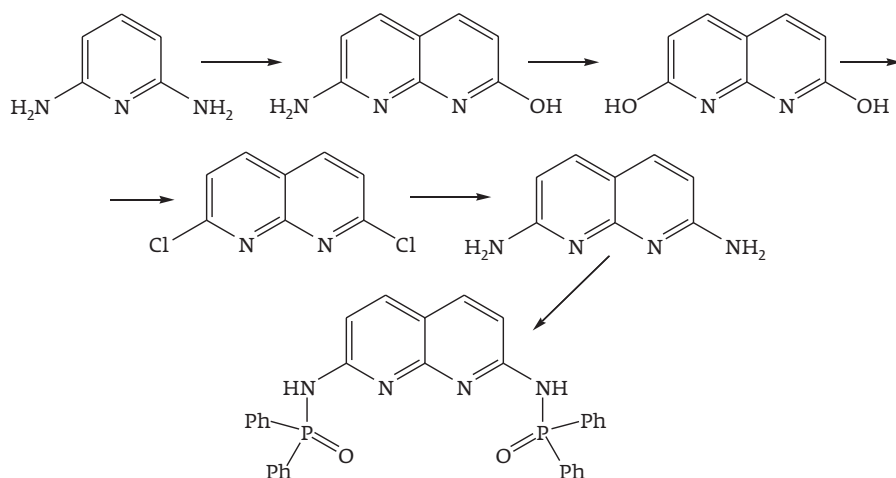


Рис. 3. Схема синтеза 2,7-бис(дифенилфосфорамидо)-1,8-нафтиридина (II)

имеющему в своей структуре помимо нафтиридинового гетероароматического ядра две дифенилфосфорильные группы, являющиеся дополнительными центрами координации. Синтез такого олигодентатного лиганда был с успехом осуществлен при использовании метода прямого фосфорилирования 2,7-диамино-1,8-нафтиридина коммерчески доступным дифенилфосфорилхлоридом (рис. 3).

Отработана удобная синтетическая методика, позволяющая получать выше названный лиганд с высоким (85%) выходом. Кроме того, усовершенствованы некоторые стадии, ведущие к 2,7-диамино-1,8-нафтиридину. В частности, для первых двух стадий был разработан простой и эффективный *one-pot*-процесс, дающий возможность получать 2,7-дигидрокси-1,8-нафтиридин с выходом, близким к количественному при сокращении времени процесса и уменьшении расхода реактивов.

Помимо лигандирующей системы на основе 1,8-нафтиридина получена серия не известных ранее 2-(фосфорилалкил)замещенных 1,6-нафтиридинов, в которых фосфорсодержащая компонента молекулы связана с гетероароматическим ядром через

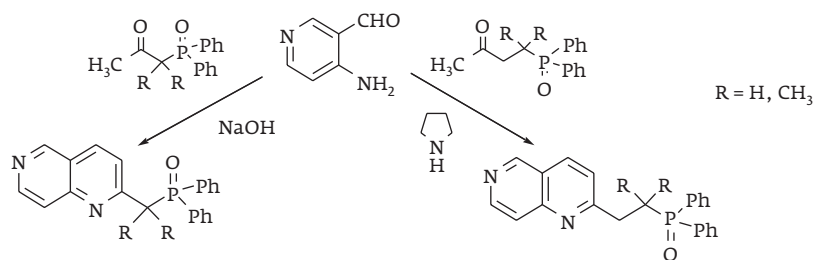


Рис. 4. Схема синтеза 2-(фосфорилалкил)замещенных 1,6-нафтиридинов

углеводородные линкеры различной длины и строения. Для синтеза этих соединений с успехом применена реакция Фридлендера, использованная нами ранее при получении соответствующих 2-(фосфорилалкил)замещенных 1,8-нафтиридинов (рис. 4).

Все полученные фосфорилсодержащие нафтиридины представляют собой стабильные на воздухе соединения, хорошо растворимые в используемых в процессах экстракции органических разбавителях, например в хлороформе, что создает необходимые условия для исследова-

ния их комплексобразующих и экстракционных характеристик.

Олигодентатные лиганды на основе фосфорилированных моно- и бисмочевин

Ранее показано, что N-фосфорилмочевины $RR'P(O)NHC(O)N<$, в особенности N-дифенилфосфорильные производные [14–16], представляют собой новый класс фосфоразотистых экстрагентов, которые позволяют извлекать актиниды и лантаниды из азотнокислых растворов с высокими коэффициентами распределения, существенно превосходя по доступности, эффективности и селективности такие известные экстрагенты как карбамоилметилфосфиноксиды [17]. На основе данных ИК- и ЯМР-спектроскопии было установлено, что эти мономочевины представляют собой бидентатные лиганды, и в комплексах с *f*-элементами в координации с катионом металла принимают участие атомы кислорода как P=O, так и C=O фрагментов молекулы N-фосфорилмочевины [18].

С практической точки зрения чрезвычайно интересно было изучить возможности целенаправленного повышения эффективности и, в особенности, селективности комплексообразования N-дифенилфосфорилмономочевин за счет введения к терминальному атому азота заместителей, содержащих дополнительный центр координации. С этой целью был синтезирован

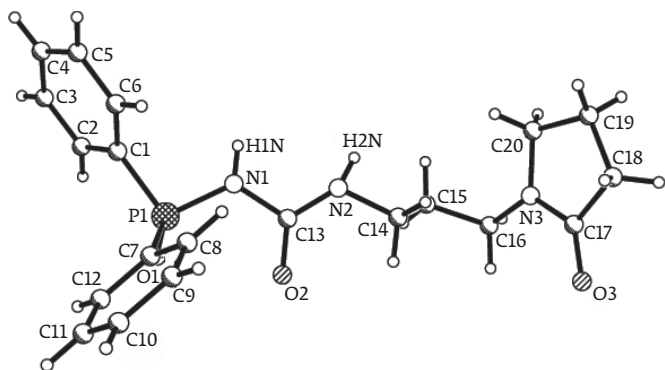


Рис. 5. Общий вид независимой молекулы *N*-дифенилфосфорил-*N'*-[3-(2-оксопирролидино)пропил] мочевины (III)

первый представитель потенциально тридентатных лигандов этого типа – *N*-дифенилфосфорил-*N'*-[3-(2-оксопирролидино)пропил]мочевина (III) и исследованы её комплексообразующие и экстракционные свойства [17].

Синтез (III) был осуществлен по схеме: $\text{Ph}_2\text{PCl} \rightarrow \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl} \rightarrow \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NCO} \rightarrow \text{(III)}$, на основе использования запатентованного нами ранее высокотехнологического *опе-рот*-процесса [19], что позволило получить целевое соединение с выходом близким к количественному. Строение (III) было подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также РСА (рис. 5).

Лиганд (III) с уранилнитратом образует 1:1 комплекс (А), в котором согласно спектральным данным в координации с катионом уранила принимают участие кислороды как фосфорильной, так и обеих карбонильных групп (рис. 6).

На рис. 7 представлены результаты экстракции актинилов и лантанидов 0,01 моль/л раствором соединения (III) в CHCl_3 . Использование хлороформа в качестве разбавителя в данном исследовании вполне обоснованно т.к. он успешно применяется в технологическом экстракционном обогащении лития-7 с краун-эфирами в многоступенчатом каскаде центробежных экстракторов [20, 21]. Экстракционная способность лиганда (III), содержащего у терминального атома азота ω -(2-оксопирролидино)пропильный фрагмент, по отношению к актинидам U(VI) и Th(IV) оказалась значительно выше в сравнении с лантанидами. Лантаниды, входящие в иттриевую подгруппу – Ho(III) и Yb(III), экстрагируются значительно лучше (~60% извлечения в раствор соединения (III) в одну стадию), по сравнению с La(III) и Nd(III), принадлежащим к цериевой подгруппе (~45% извлечения). Торий(IV) и уран(VI) извлекаются в органическую

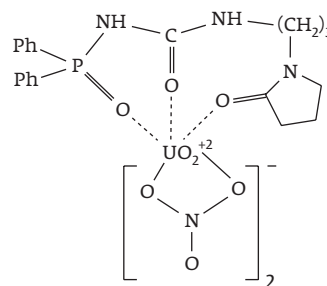


Рис. 6. Строение комплекса А нитрата уранила с *N*-дифенилфосфорил-*N'*-[3-(2-оксопирролидино)пропил] мочевиной (III)

фазу с коэффициентами распределения 4,5 и 3,9, соответственно, что составляет около 80% экстракции в одну стадию. Наблюдается также симбатный рост коэффициентов распределения и актинилов и лантанидов при повышении концентрации азотной кислоты.

Методом сдвига равновесия (рис. 8) был определен состав экстрагируемых комплексов урана(VI), тория(IV) и неодима(III) с лигандом (III), содержащим ω -(2-оксопирролидино)пропильный радикал.

Сольватное число для урана(VI) близко к 2, для тория – 1,5, а для неодима – 1. Следовательно, в указанных условиях неодим(III) экстрагируются в виде моносольвата, торий(IV) – моно- и дисольватом, а уран(VI) – в виде дисольвата:

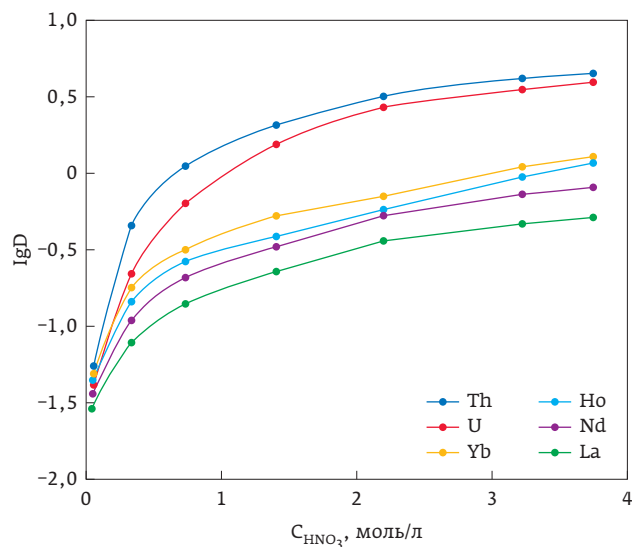


Рис. 7. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III), и Yb(III) при экстракции 0,01 моль/л раствором лиганда (III) в хлороформе

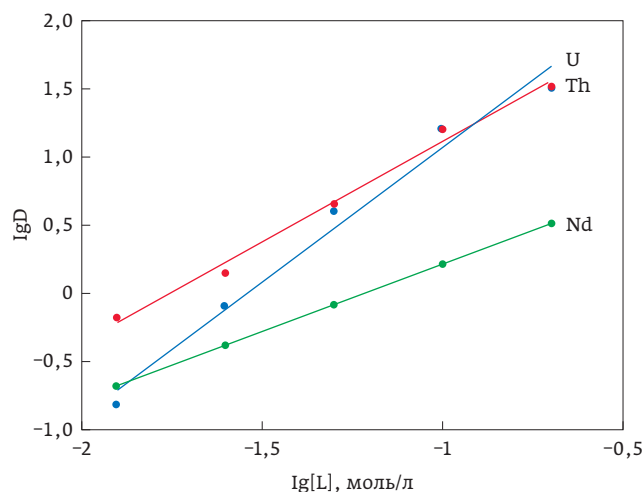
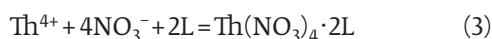
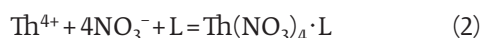


Рис. 8. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения урана(VI), тория(IV) и неодима(III) от логарифма концентрации лиганда (III)



Таким образом, действительно, увеличение денатности N-дифенилфосфорилмочевин за счет введение в молекулу этих соединений дополнительной лигандирующей группы (в данном случае C=O-фрагмента) может служить эффективным инструментом повышения селективности экстрагентов такого рода.

Проведено сравнение в одних экспериментальных условиях с коммерчески доступными нейтральными фосфорилсодержащими экстрагентами. Как видно из рис. 9, экстракционная способность соединения (III) в отношении к лантанидам и актинидам выше в сравнении с трибутилфосфатом (ТБФ), триоктилфосфиноксидом (ТОФО) и дифенил(N, N-ди-н-бутилкарбамоилметил)фосфиноксидом (КМФО), причём особо ярко это преимущество проявляется при сопоставлении коэффициентов распределения в случае экстракции актинидов [Th(IV) и U(VI)].

Альтернативным путем создания олигоденатных лигандов на базе N-фосфорилмочевин мог стать переход от моно- к бисмочевинам. Нами были рассмотрены два варианта фосфорилированных бисмочевин: бисмочевины, в которых два N'-фосфорилуреидных (предпочтительнее N'-дифенилфосфорилуреидных) фрагмента объединены углеводородным линкером, и бисмочевины

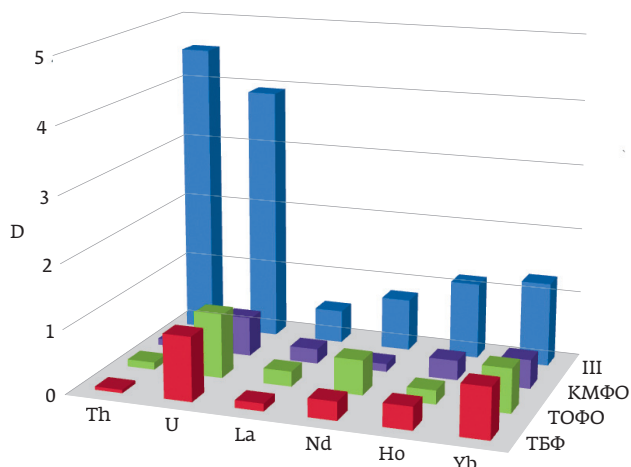


Рис. 9. Сравнение коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции лигандом III, а также коммерчески доступными ТБФ, ТОФО и КМФО (0,01 моль / л растворы в хлороформе) из 3,8 моль / л HNO

RP(O)[NHC(O)N<]₂, в которых оба терминально замещенных уреидных радикала присоединены к одному атому и тому же атому фосфора.

Что касается бисмочевин первого типа, то нами ранее разработан подход к синтезу соединений такого рода, основанный на использовании простого, эффективного и технологичного one-pot процесса, в котором в качестве исходных соединений выступают дешевый промышленно производимый дифенилхлорфосфин и первичные алкан- и циклоалкандиамины, а также первичные диамины ароматического и жирноароматического ряда [22]. К сожалению, почти все из описанных в этой работе бисмочевин оказались практически не растворимыми в органических растворителях, используемых в процессах экстракции (хлороформ, дихлорэтан, мета-нитробензотрифторид и т. п.).

Можно было полагать, что существенного повышения растворимости соответствующих бисмочевин удастся добиться при использовании в качестве линкеров, соединяющих два фосфорилуреидных радикала, алкиленовых цепочек, включающих гибкие -C-O-C-группы, т. е. при переходе к оригинальным гибридным подандам, сочетающим в молекулах фрагменты N-дифенилфосфорилированных мочевин и простых эфиров.

С этой целью нами синтезированы бисмочевины (IV) и (V), являющиеся первыми представителями соединениями такого рода (рис. 10).

Первой стадией данного процесса является окисление дифенилхлорфосфина хлористым сульфуром, в результате чего с практически количественным выходом (99,8% по данным спектров

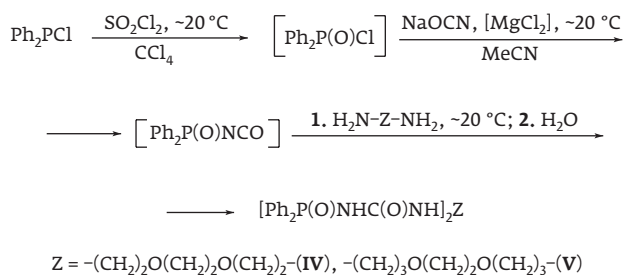


Рис. 10. Схема синтеза бисфосфорилмочевин (IV) и (V)

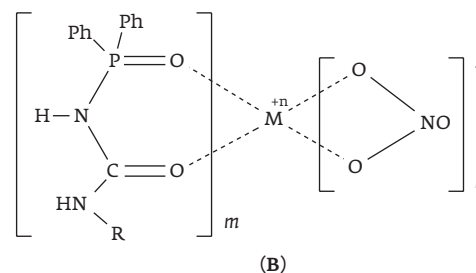
ЯМР ³¹P) образуется дифенилхлорфосфинат, который без дополнительной очистки вводится далее в реакцию с циановокислым натрием в присутствии электрофильного катализатора – безводного хлористого магния. Данная каталитическая стадия процесса также практически не сопровождается образованием побочных продуктов, и выход дифенилфосфорилизоцианата составляет по данным спектров ЯМР ³¹P ≈ 98%. Это обстоятельство позволяет применять полученный изоцианат без выделения на заключительной, третьей, стадии one-pot-процесса. В качестве исходных азотсодержащих нуклеофилов в этом one-pot-процессе были использованы коммерчески доступные альфа, омега-диаминодиоксаалканы. Все три стадии процесса проводятся при комнатной температуре; выход бисфосфорилированных бисмочевин (IV) и (V) превышает 90% (в расчете на исходный дифенилхлорфосфин), а их чистота составляет не менее 98%. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектров. Показано, что обе полученные бисмочевины растворимы в хлороформе, причем наилучшей растворимостью обладал 1,10-бис[N'-(дифенилфосфорил)уреидо]-4,7-диоксадекан (V), что делало именно этот поданд наиболее удобным объектом для изучения комплексобразующих свойств.

Систематическое исследование особенностей комплексообразования с катионами f-элементов гибридных структур, сочетающих в молекуле фрагменты терминально N-фосфорилированных моно- и бисмочевин и простых эфиров было начато на примере модельной N-дифенилфосфорил-N'-(4-оксагексил)мочевины (VI). Получены комплексы мочевины (VI) с нитратами уранила и тория(IV) (состав металл-лиганд 1:1) и нитратом неодима(III) (состав металл-лиганд 1:1 и 1:2), строение которых изучено методами ИК- и ЯМР(¹H, ¹³C и ³¹P)-спектроскопии. Так, смещение частот колебаний C=O и P=O групп в ИК-спектрах комплексов соответственно составляет 25–55 см⁻¹ и 20–50 см⁻¹. В целом, полученные

спектральные данные однозначно указывают, что во всех исследованных случаях в комплексах в координации с металлом участвуют атомы кислорода основных функциональных групп (C=O и P=O) лиганда, а сами эти комплексы представляют собой хелатные структуры (B) с бидентатной координацией NO₃-анионов (рис. 11).

Следующим этапом работы в этом направлении стал синтез и изучение структуры комплексов с f-элементами на основе фосфоразотистого поданда (V). Поскольку поданды такого рода ранее не были известны, то первоначально с помощью ИК-спектроскопии было исследовано строение самого этого лиганда. В ИК-спектрах твердого (V) в области NH-колебаний содержатся интенсивные полосы 3330, 3120 и 3080 см⁻¹, две полосы C=O-групп при 1695 и 1680 см⁻¹ и полоса P=O-групп при 1180 см⁻¹. Полоса 1695 см⁻¹ по своему положению соответствует свободной C=O-группе [23], в то время как полосы при 1680 и 1180 см⁻¹ принадлежат соответствующим функциональным группам, вовлеченным в водородные связи. Необходимо отметить отсутствие полосы свободной P=O-группы, которую следовало бы ожидать в области 1210–1220 см⁻¹. Таким образом, в твердом лиганде (V) NH-группы образуют водородные связи с обеими P=O-группами и лишь с одной из C=O-групп, что может быть реализовано в структуре (C), в которой одновременно присутствуют как меж- (N-H...O=P), так и внутримолекулярные бифуркатные водородные связи (рис. 12).

В ИК-спектре раствора поданда (V) в CDCl₃ присутствуют те же самые полосы, характеризующие фосфорилуреидные фрагменты [ν(N-H), ν(C=O), ν(P=O), δ(NH) и ν(C-N)], что и в ИК-спектре твердого комплекса, причем их положение практически не меняется, однако дополнительно появляются слабые полосы при 3400 и 1220 см⁻¹, принадлежащие свободным N-H и P=O-группам. Это может быть связано



$$m = 1, 2; n = 2-4; R = (\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5; M = \text{Nd(III)}; \text{Th(IV)}; \text{UO}_2$$

Рис. 11. Строение комплексов нитратов Nd(III), Th(IV) и U(VI) с N-дифенилфосфорил-N'-(4-оксагексил)мочевинной (VI)

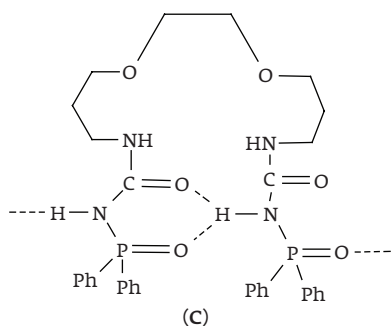


Рис. 12. Водородные связи в молекуле лиганда (V)

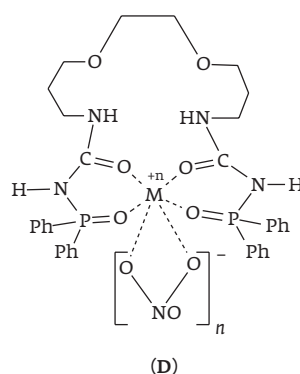


Рис. 13. Строение твердых комплексов нитратов Ce(III), Nd(III), Er(III), Lu(III) и Th(IV) с бисфосфорил-мочевинной (V)

$n = 3, 4$; $M = \text{Ce(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Er(III)}, \text{Lu(III)}, \text{Th(IV)}$

с частичным разрывом межмолекулярных водородных N-H...O=P-связей, в то время как структура (C), в основном, сохраняется и в растворе CDCl_3 .

В дальнейшем из поданда (V) и нитратов церия(III), неодима(III), эрбия(III), лютеция(III), тория(IV) и уранила была синтезирована серия комплексов состава металл-лиганд 1:1 и методом ИК-спектроскопии изучено их строение. В ИК-спектрах твердых комплексов на основе лантанидов и тория относительно спектра исходного лиганда наблюдается низкочастотное смещение полос поглощения групп C=O на 35-45 см^{-1} и групп P=O на 10-40 см^{-1} . При этом в спектрах отсутствуют полосы поглощения соответствующих свободных групп, что указывает на вовлечение атомов кислорода всех четырех основных функциональных групп поданда (V) в координацию с металлом. Положение других полос α , ω -дизамещенных уреидных фрагментов - $\delta(\text{NH})$ и $\nu(\text{C-N})$, при комплексообразовании меняется незначительно. Группам NO_3 в спектрах комплексов соответствуют интенсивные полосы в области 1580 и 1300 см^{-1} ; разделение этих полос составляет ~ 200 см^{-1} , что характерно для бидентатной координации нитро-групп [24, с. 284].

Таким образом, взаимодействие поданда (V) с нитратами Ce(III), Nd(III), Er(III), Lu(III) и Th(IV) приводит к образованию нейтральных комплексов, в которых в твердом виде данный лиганд проявляет тетрадентатную координацию с образованием структуры двойного хелата (D) (рис. 13).

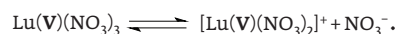
Комплекс поданда (V) с нитратом уранила в твердом виде, в основном, имеет схожие ИК-спектральные характеристики, однако в области C=O-колебаний, кроме полосы при 1650 см^{-1} , принадлежащей координированной с катионом уранила C=O-группе, присутствует полоса 1690 см^{-1} свободной C=O-группы. ИК-спектр этого комплекса содержит только одну полосу колебаний U=O-групп (940 см^{-1}), что характерно для линейной структуры катиона уранила [24, с. 126]. Таким образом, в твердом 1:1-комплексе поданда (V) с нитратом уранила этот лиганд проявляет тридентатную

координацию - структура (E) (рис. 14) (на рисунке для упрощения не указаны бидентатно координированные нитро-группы).

В ряду 1:1-комплексов поданда (V) с нитратами лантанидов прослеживается зависимость растворимости этих комплексов в стандартных органических растворителях от ионного радиуса металла [ионные радиусы Ce(III) - 0,102; Nd(III) - 0,099; Er(III) - 0,085; Lu(III) - 0,080 нм]. Так, если комплексы Ce(III) и Nd(III) не растворяются ни в ацетонитриле, ни в хлороформе, то комплексы с Er(III) и Lu(III) растворимы в CH_3CN , а последний, кроме того, умеренно растворяется и в CHCl_3 .

В ИК-спектрах растворов комплексов поданда (V) с нитратами Er(III) и Lu(III) в CD_3CN полосы P=O-групп находятся при 1190-1195 см^{-1} и должны быть отнесены к фосфорильным группам, не координированным с атомом металла. Положение остальных полос [$\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=O})$, $\delta(\text{NH})$, $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{N=O})$ и $\nu_{\text{ас}}(\text{NO}_2)$] практически идентично положению соответствующих полос в ИК-спектрах твердых комплексов. Следовательно, в растворах в CD_3CN эти два комплекса существуют в виде нейтральных хелатных структур (E), в которых атом металла координирован только C=O группами лиганда (V) (рис. 15).

В ИК-спектре раствора 1:1 комплекса лиганда (V) с нитратом Lu(III) в дейтерохлороформе полосы C=O и P=O-групп находятся соответственно при 1650 и 1160 см^{-1} , что отвечает тетрадентатной координации лиганда, наблюдавшейся ранее и для этого твердого комплекса. Однако в ИК-спектре раствора появляется полоса свободных NO_3 -групп при 1380 см^{-1} , указывающая на то, что в дейтерохлороформе нейтральный комплекс, по крайней мере, частично диссоциирован:



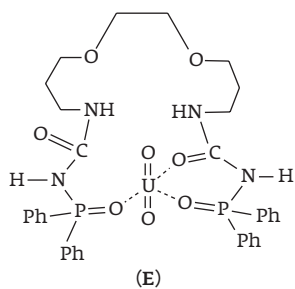


Рис. 14.
Строение
твёрдого
комплекса
нитрата
уранила
с бисфосфорил-
мочевинной (V)

ИК-спектр раствора 1:1 комплекса поданда (V) с $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в тридегтероацетонитриле практически идентичен спектру твёрдого комплекса, на основании чего можно сделать вывод, что и в растворе для данного комплекса сохраняется структура двойного хелата (D).

Что касается 1:1 комплекса (V) с нитратом уранила, то в ИК-спектре раствора этого комплекса в CD_3CN наблюдаются по две полосы, принадлежащие карбонильным и фосфорильным группам: полосы при 1680 и 1155 см^{-1} принадлежат соответственно к группам $\text{C}=\text{O}$ и $\text{P}=\text{O}$, координированным с катионом уранила, а полосы при 1695 и 1195 см^{-1} – к свободным группам. Наиболее вероятно, что данный комплекс в растворе тридегтероацетонитрила имеет структуру (G) (рис. 16) (на рисунке для упрощения не указаны бидентатно координированные нитро-группы), в которой лиганд (V) является бидентатным, причем с металлом координируются атомы кислорода функциональных групп, только одного из двух фосфорилуреидных фрагментов молекулы этого лиганда.

Таким образом, как установлено нами на примере поданда (V) при переходе от бидентатных N-дифенилфосфорилированных мономочевин к потенциально тетрадентатным терминально бисдифенилфосфорилированным бисмочевинам строение комплексов с f-элементами как в твёрдом состоянии, так и, в особенности, в растворе становится драматически зависимым от природы металла, что дает основание рассматривать мультидентатные лиганды как наилучшие объекты для поиска экстрагентов, обладающих повышенной селективностью.

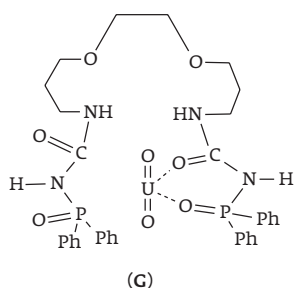


Рис. 16.
Строение
комплекса
нитрата
уранила с
бисфосфорил-
мочевинной (V)

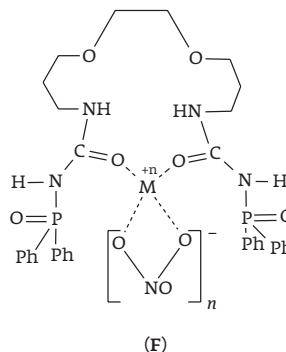


Рис. 15.
Строение
комплексов
нитратов
 $\text{Er}(\text{III})$ и $\text{Lu}(\text{III})$
с бисфосфорил-
мочевинной (V)
в растворе
 CD_3CN

Этот вывод получил в дальнейшем свое подтверждение при изучении экстракционных свойств фосфорилбисмочевин $\text{RP}(\text{O})[\text{NHC}(\text{O})\text{N}]_2$. Потенциально наиболее рациональным с практической точки зрения путем синтеза лигандов этого типа представлялось использование следующей последовательности реакций, в которых в качестве исходных фосфорорганических соединений выступали бы дешевые коммерчески доступные дихлорангидриды фосфоновых и фосфорных кислот: фосфорилдихлорид \rightarrow фосфорилдиизоцианат \rightarrow фосфорилбисмочевина.

Поскольку имеющиеся в литературе сведения по синтезу фосфорных диизоцианатов, приведенные разными авторами, зачастую не согласуются, а целевые продукты не были надежно охарактеризованы, то в качестве первого этапа работ в указанном направлении стало создание максимально простых, эффективных и технологичных методов превращения фосфорилдихлоридов в фосфорилдиизоцианаты.

Нами исследовано взаимодействие некоторых типичных дихлорангидридов фосфоновых и фосфорных кислот с цианатом натрия, сочетающим в себе дешевизну и достаточно высокую реакционную способность. Установлено, что реакция фенол-дихлорфосфоната с цианатом натрия проходит при комнатной температуре в среде безводного ацетонитрила за четыре часа, при этом содержание диизоцианата в смеси по данным ЯМР ^{31}P достигает 93%, а после перегонки выход целевого продукта составляет 61% (рис. 17).

В аналогичных условиях реакция метилдихлорфосфоната с NaOCN протекает очень медленно, а фенол-дихлорфосфат с цианатом натрия вообще не реагирует. Ранее предложен простой, эффективный

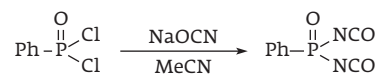


Рис. 17. Схема синтеза $\text{PhP}(\text{O})(\text{NCO})_2$ из фенол-дихлорфосфоната

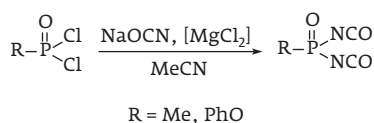


Рис. 18. Схема каталитического синтеза фосфорилдиизоцианатов

и технологичный способ получения моноизоцианатов кислот фосфора на основе реакции монохлорангидридов этих кислот с циановокислым натрием в присутствии электрофильного катализатора [25]. В связи с этим исследована возможность применения электрофильного катализа для получения фосфорилдиизоцианатов. Установлено, что взаимодействие метилдихлорфосфоната и фенилдихлорфосфата с NaOCN в среде ацетонитрила катализируется слабой кислотой Льюиса – безводным хлористым магнием, в результате чего с удовлетворительным выходом (42–61%) удается выделить соответствующие фосфорилдиизоцианаты (рис. 18).

Необходимо подчеркнуть, что это первый пример использования катализа для превращения фосфорилдихлоридов в фосфорилдиизоцианаты, а разработанный нами каталитический метод синтеза этих диизоцианатов представляет собой наиболее общий подход к дизайну такого рода практически важных фосфорорганических полупродуктов.

Полученные фосфорилдиизоцианаты в среде абсолютного бензола или ацетонитрила уже при комнатной температуре с высокой скоростью реагируют с диалкаминами, в результате чего с выходами, близкими к количественным, образуются соответствующие фосфорилированные бисмочевины (VII) (рис. 19).

Аналогичным образом, т. е. с образованием исключительно соответствующих фосфорилбисмочевин (VIII), реагируют фенил- и метилфосфорилдиизоцианаты и с первичными *n*-алкаминами в среде абсолютного бензола (рис. 20).

Все полученные фосфорилбисмочевины представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества, строение которых подтверждено

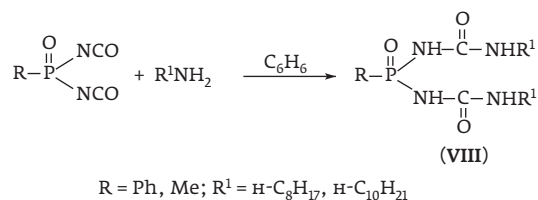


Рис. 20. Схема синтеза фосфорилированных бисмочевин (VIII)

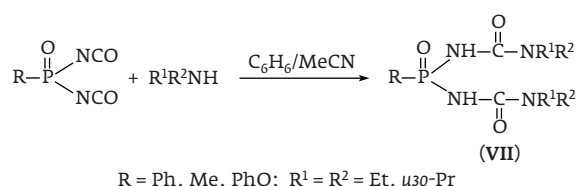


Рис. 19. Схема синтеза фосфорилированных бисмочевин (VII)

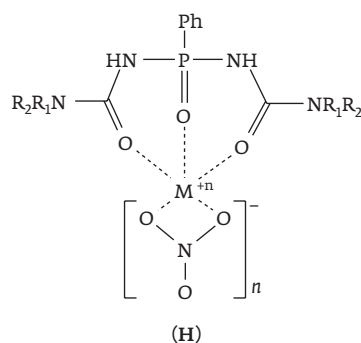
данными элементного анализа, а также ИК- и ЯМР-спектрами.

На основе ряда синтезированных фенилфосфорилбисмочевин (VII) были получены комплексы состава металл – лиганд 1:1 с нитратами неодима(III), эрбия(III), тория(IV) и уранила. По данным ИК-спектров в полученных комплексах (как в твердом виде, так и в растворе в CD₃CN) эти фосфорилбисмочевины выступают как тридентатные лиганды, в которых в координации с металлом участвуют обе С=О и Р=О-группы; NO₃-группы во всех комплексах координированы бидентатно [структура (H)] (рис. 21).

На примере фенилфосфорилбис(*N*¹-*n*-октилмочевины) (VIIIa, где R=Ph, R¹=*n*-C₈H₁₇) была изучена возможность использования соединений этого типа для экстракции 4*f*- и 5*f*-элементов. Показано, что данный лиганд способен эффективно извлекать из азотнокислых сред уран(VI) и торий(IV) (рис. 22), в то время как лантаниды в аналогичных условиях практически не экстрагируются [17].

Необходимо подчеркнуть, что в случае тридентатной фосфорилбисмочевины (VIIIa), по аналогии с тридентатной фосфорилмономочевинной (III) (см. выше), торий(IV) экстрагируется с большими (иногда с существенно большими) коэффициентами распределения по сравнению с ураном(VI), в то время как для изученных нами ранее бидентатных фосфорилированных мочевин имела место обратная закономерность.

Таким образом, данные, полученные при изучении экстракционной способности фосфорилированных



n = 2–4; M = Nd(III), Er(III), Th(IV), UO,

Рис. 21.

Строение комплексов нитратов Nd(III), Er(III), Th(IV) и U(VI) с фенилфосфорилбисмочевинами (VII)

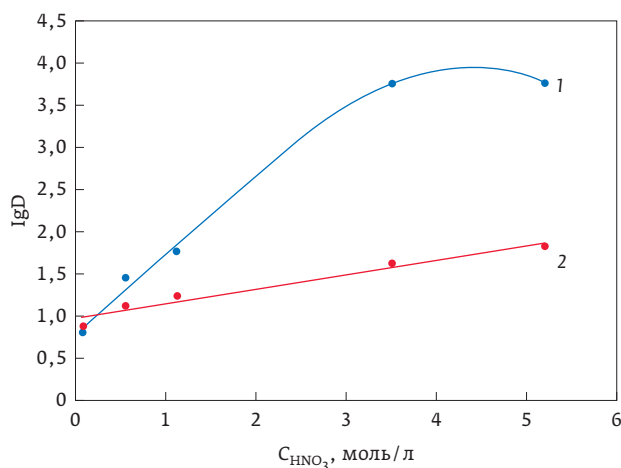


Рис. 22. Экстракция U(VI) (1) и Th(IV) (2), 0,05 М раствором фенилфосфорилбис(N'-н-октилмочевин) (VIIIa) в хлороформе в зависимости от концентрации HNO₃

мочевин, свидетельствуют, что химическая модификация лигандов одного и того же класса, приводящая к варьированию их дентатности, может рассматриваться как эффективный подход к созданию селективных экстрагентов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Литература

1. Тананаев И. Г., Мясоедов Б. Ф. Методы и подходы к технологическому выделению ценных радионуклидов из отработавшего ядерного топлива. *Радиохимия*. 2016; 58 (3): 257–264.
2. Матрюкова Т. А., Артюшин О. И., Одинаев И. Л., Тананаев И. Г. Экстракционные свойства нейтральных фосфорорганических соединений для фракционирования радиоактивных отходов. *Российский химический журнал. Журнал Российского Химического Общества им. Д. И. Менделеева*. 2005; (2): 86–96.
3. Адамов Е. О., Джалавян А. В., Лопаткин А. В., Молоканов Н. А., Муравьев Е. В., Орлов В. В., Калякин С. Г., Рачков В. И., Троянов В. М., Аврорин Е. Н., Иванов В. Б., Алексахин Р. М. Концептуальные положения стратегии развития ядерной энергетики России в перспективе до 2100 г. *Атомная энергия*. 2012; 112 (6): 319–330.
4. Шадрин А. Ю., Иванов В. Б., Скупов М. В., Троянов В. М., Жеребцов А. А. Сравнение некоторых вариантов технологий замкнутого ядерного топливного цикла. *Атомная энергия*. 2016; 121 (2): 90–97.
5. Алексеев П. Н., Гагаринский А. Ю., Кухаркин Н. Е., Семченков Ю. М., Сидоренко В. А., Субботин С. А., Цибульский В. Ф., Шимкевич А. Л., Штромбах Я. И. Стратегический взгляд на ядерную энергетику России на современном этапе. *Атомная энергия*. 2017; 122 (3): 123–126.
6. Лемпорт П. С., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Летюшов А. А., Сафиулина А. М., Тананаев И. Г., Нифантьев Э. Е., Мясоедов Б. Ф. Синтез и экстракционные свойства первых представителей 2-(фосфориламидо)замещенных 1,8-нафтиридинов. *Доклады АН*. 2009; 425 (6): 773–776.
7. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Горюнов Е. И., Нифантьев Э. Е., Тананаев И. Г. Фосфорилсодержащие нафтиридиновые лиганды – новый тип экстрагентов для извлечения лантанидов(III) из карбонатных сред. *Цветные металлы*. 2012; (3): 46–50.
8. Сафиулина А. М., Синегрибова О. А., Матвеева А. Г., Горюнов Е. И., Григорьев М. С., Нифантьев Э. Е., Тананаев И. Г. Экстракция лантанидов(III) фосфорилсодержащими нафтиридиновыми лигандами из карбонатных сред. *Журнал неорганической химии*. 2012; 57 (1): 115–122.
9. He C., Lippard S. J. Design and Synthesis of Multidentate Dinucleating Ligands Based on 1,8-Naphthyridine. *Tetrahedron*. 2000; 56 (42): 8245–8252. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00748-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00748-1)
10. Zakirova G. G., Matveev P. I., Mladentsev D. Yu., Evsiunina M. V., Tafeenko V. A., Borisova N. E. N,S-Containing Soft Ligands for Extractive Separation of f-Metals: Synthesis and Unexpected Inverse Selectivity. *Mendeleev Communications*. 2019; 29 (4): 463–465. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.037>
11. Bhattacharyya A., Seraj A. A., Matveev P. I., Zakirova G. G., Borisova N. E., Petrov V. G., Sumyanova T., Parveen V. K., Kalmykov S. N., Mohapatra P. K. Unfolding the Complexation and Extraction of Am³⁺ and Eu³⁺ Using N-Heterocyclic Aromatic Diphosphonic Acids: A Combined Experimental and DFT Studies. *Dalton Transactions*. 2019; 48: 16279–16288. <https://doi.org/10.1039/C9DT03422F>
12. Zhang J., Wenzel M., Schnaars K., Hennersdorf F., Schwedtmann K., März J., Rossberg A., Kaden P., Kraus F., Stumpf Th., Weigand J. J. Coordination of Trivalent Lanthanum and Cerium, and Tetravalent Cerium and Actinides (An = Th(IV), U(IV), Np(IV)) by a 4-Phosphoryl 1H-Pyrazol-5-olate Ligand in Solution and the Solid State. *Dalton Transactions*. 2021; 50: 3550–3558. <https://doi.org/10.1039/D1DT00365H>
13. Paudler W. W., Sheets R. M. Recent Developments in Naphthyridine Chemistry. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 1983; 33: 147–184. [https://doi.org/10.1016/S0065-2725\(08\)60053-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2725(08)60053-7)
14. Тананаев И. Г., Летюшов А. А., Сафиулина А. М., Горюнова И. Б., Баулина Т. В., Моргалюк В. П., Горюнов Е. И., Грибов Л. А., Нифантьев Э. Е., Мясоедов Б. Ф. Стратегия поиска новых высокоэффективных фосфорорганических экстрагентов для концентрирования радионуклидов. *Доклады АН*. 2008; 422 (6): 762–766.
15. 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>
16. Сафиулина А. М., Лизунов А. В., Семенов А. А., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Баулина Т. В., Моргалюк В. П., Брель В. К., Тананаев И. Г. Синтез и исследование свойств N-фосфорил-N'-алкилмочевин как нового класса экстрагентов для концентрирования и разделения урана и трансурановых соединений. *АНАЛИТИКА*. 2022; 12 (2): 114–128. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.2.114.128>
17. Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Баулина Т. В., Петровский П. В., Матросов Е. И., Лысенко К. А., Григорьев М. С., Сафиулина А. М., Моргалюк В. П., Летюшов А. А., Тананаев И. Г., Нифантьев Э. Е., Мясоедов Б. Ф. Синтез, комплексообразующие и экстракционные свойства N-дифенилфосфорилмочевин и родственных соединений. *Российский химический журнал. Журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева*. 2010; 54 (3): 45–55.
18. Матросов Е. И., Горюнов Е. И., Баулина Т. В., Горюнова И. Б., Петровский П. В., Нифантьев Э. Е. Первые комплексы N-дифенилфосфорилмочевин с актинидами и лантанидами: синтез и строение. *Доклады АН*. 2010; 432: 191–194
19. Горюнов Е. И., Нифантьев Э. Е., Мясоедов Б. Ф. Способ получения N-дифенилфосфорил-N'-алкил(C₆-C₁₀) мочевин. Пат. РФ № 2296768 от 10 апреля 2007 г. Бюл., № 10 (2007).

20. Шамин В.И., Макасеев А.Ю., Мурлышев А.П., Зозуля В.М., Молоков П.Б. Перспективы промышленного использования экстрагента краун-эфира B15K5 в хлороформе для обогащения лития-7 в каскаде центробежных экстракторов. АО «ВНИИМ». *Вопросы атомной науки и техники. Серия Материаловедение и новые материалы*. 2021; 4 (110): 42–50.
21. Шамин В.И., Макасеев А.Ю., Котов С.А., Тинин В.В., Мурлышев А.П., Зозуля М.В., Молоков П.Б. Реэкстракция в процессе обогащения лития-7 (УОП-1) и насыщение экстрагента (УОП-2) в каскаде центробежных экстракторов. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы*. 2021; 5(111): 71–78.
22. Горюнов Е.И., Баулина Т.В., Горюнова И.Б., Савин Е.Д., Петровский П.В., Матросов Е.И., Нифантьев Э.Е. «One-pot» способ получения бис[N'-(дифенилфосфорил)уреидо]алканов, -циклоалканов, -аренов». Доклады АН. 2008; 419 (4): 504–507.
23. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: Изд-во иностр. литер. 1963. С. 293.
24. Накамото К. *ИК-спектры и КР-спектры неорганических и координационных соединений*. М.: Мир. 1991. 536 С.
25. Горюнов Е.И., Молчанова Г.Н., Горюнова И.Б., Баулина Т.В., Петровский П.В., Михайловская В.С., Буяновская А.Г., Нифантьев Э.Е. Каталитический метод синтеза фосфорилизоцианатов. *Изв. АН. Сер. хим.* 2005; 11: 2543–2545.

Reference

1. Tananaev I. G., Myasoedov B. F. Commercial recovery of valuable radio-nuclides from spent nuclear fuel: methods and approaches. *Radiochemistry*. 2016; 58 (3): 257–264. <https://doi.org/10.1134/S1066362216030061>
2. Mastryukova T. A., Artyushin O. I., Odinets I. L., Tananaev I. G. Extraction properties of neutral organophosphorus compounds for radioactive waste fractionation. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. Zhurnal Rossiyskogo Khimicheskogo Obshchestva im. D. I. Mendeleeva*. 2005; (2): 86–96.
3. Adamov E. O., Dzhilavyan A. V., Lopatkin A. V., Molokanov N. A., Muravyov E. V., Orlov V. V., Kal'akin S. G., Rachkov V. I., Troyanov V. M., Avrorin E. N., Ivanov V. B., Aleksakhin R. M. Conceptual framework of a strategy for the development of nuclear power in Russia to 2100. *Atomic Energy*. 2012; 112 (6): 391–403. <https://doi.org/10.1007/s10512-012-9574-x>
4. Shadrin A. Yu., Ivanov V. B., Skupov M. V., Troyanov V. M., Zhrebtsov A. A. Comparison of Closed Nuclear Fuel Cycle Technologies. *Atomic Energy*. 2016; 121 (2): 119–126. <https://doi.org/10.1007/s10512-016-0171-2>
5. Alekseev P. N., Gagarinskii A. Yu., Kukharkin N. E., Semchenkov Yu. M., Sidorenko V. A., Subbotin S. A., Tsubul'skii V. F., Shimkevich A. L., Shtrombakh Ya. I. Strategic View on Nuclear Power in Russia at the Present Stage. *Atomic Energy*. 2017; 122 (3): 143–147. <https://doi.org/10.1007/s10512-017-0249-5>
6. Lempert P. S., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Nifant'ev E. E., Letyushov A. A., Safiulina A. M., Tananaev I. G., Myasoedov B. F. Synthesis and extraction properties of first representatives of 2-(phosphorylamido)-substituted 1,8-naphthyridines. *Doklady Chemistry*. 2009; 425 (2): 84–87. <https://doi.org/10.1134/S0012500809040053>
7. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Goryunov E. I., Nifant'ev E. E., Tananaev I. G. Phosphoryl-Containing Naphthyridine Ligands as a New Type of Extractants for the Extraction of Lanthanides(III) from Carbonate Media. *Tsvetnyye metall-y Non-ferrous metals*. 2012; (3): 46–50.
8. Safiulina A. M., Grigoriev M. S., Nifant'ev E. E., Tananaev I. G., Sinigribova O. A., Matveeva A. G., Goryunov E. I. Extraction of Lanthanides(III) by Phosphorylated Naphthyridine Ligands from Carbonate Solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2012; 57 (1): 108–114. <https://doi.org/10.1134/S0036023612010196>
9. He C., Lippard S. J. Design and Synthesis of Multidentate Dinucleating Ligands Based on 1,8-Naphthyridine. *Tetrahedron*. 2000; 56 (42): 8245–8252. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00748-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00748-1)
10. Zakirova G. G., Matveev P. I., Mladentsev D. Yu., Evsiunina M. V., Tafenko V. A., Borisova N. E. N, S-Containing Soft Ligands for Extractive Separation of f-Metals: Synthesis and Unexpected Inverse Selectivity. *Mendeleev Communications*. 2019; 29 (4): 463–465. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.037>
11. Bhattacharyya A., Seraj A. A., Matveev P. I., Zakirova G. G., Borisova N. E., Petrov V. G., Sumyanova T., Parveen V. K., Kalmikov S. N., Mohapatra P. K. Unfolding the Complexation and Extraction of Am³⁺ and Eu³⁺ Using N-Heterocyclic Aromatic Diposphonic Acids: A Combined Experimental and DFT Studies. *Dalton Transactions*. 2019; 48: 16279–16288. <https://doi.org/10.1039/C9DT03422F>
12. Zhang J., Wenzel M., Schnaars K., Hennersdorf F., Schwedtmann K., März J., Rossberg A., Kaden P., Kraus F., Stumpf Th., Weigand J. J. Coordination of Trivalent Lanthanum and Cerium, and Tetravalent Cerium and Actinides (An = Th(IV), U(IV), Np(IV)) by a 4-Phosphoryl 1H-Pyrazol-5-olate Ligand in Solution and the Solid State. *Dalton Transactions*. 2021; 50: 3550–3558. <https://doi.org/10.1039/D1DT00365H>
13. Paudler W. W., Sheets R. M. Recent Developments in Naphthyridine Chemistry. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 1983; 33: 147–184. [https://doi.org/10.1016/S0065-2725\(08\)60053-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2725(08)60053-7)
14. Tananaev I. G., Letyushov A. A., Safiulina A. M., Gribov L. A., Myasoedov B. F., Goryunova I. B., Baulina T. V., Morgalyuk V. P., Goryunov E. I., Nifant'ev E. E. Search Strategy for New Efficient Organophosphorus Extractants for Concentrating Radionuclides. *Doklady Chemistry*. 2008; 422 (2): 260–264. <https://doi.org/10.1134/S0012500808100054>
15. 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>
16. Safiulina A. M., Lizunov A. V., Semenov A. A., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Baulina T. V., Morgalyuk V. P., Brel V. K., Tananaev I. G. Synthesis and study of the properties of N-phosphoryl-N'-alkylureas as a new class of extractants for the concentration and separation of uranium and transuranium compounds. *ANALITIKA*. 2022; 12 (2): 114–128. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.2.114.128>
17. Goryunov E. I., Goryunova I. B., Baulina T. V., Petrovskiy P. V., Matrosov E. I., Lysenko K. A., Grigo'yev M. S., Safiulina A. M., Morgalyuk V. P., Letyushov A. A., Tananaev I. G., Nifant'yev E. E., Myasoedov B. F. Synthesis, complexing and extraction properties of N-diphenylphosphorylureas and related compounds. *Zhurnal rossiyского khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva*. 2010; 54 (3): 45–55.
18. Matrosov E. I., Goryunov E. I., Baulina T. V., Goryunova I. B., Petrovskii P. V., Nifant'ev E. E. First Complexes of N-Diphenylphosphorylureas with Actinides and Lanthanides: Synthesis and Structure. *Doklady Chemistry*. 2010; 432 (1): 136–139. <https://doi.org/10.1134/S0012500810050058>
19. Goryunov E. I., Nifant'ev E. E., Myasoedov B. F. Method for producing N-diphenylphosphoryl-N'-alkyl(C₆-C₁₀) ureas. Pat. RF № 2296768
20. Shamin V. I., Makaseyev A. Yu., Murlyshev A. P., Zozulya V. M., Molokov P. B. Prospects for the industrial use of the B15K5 crown ether extractant in chloroform for the enrichment of lithium-7 in a cascade of centrifugal extractors. *JSC «VNIIM». Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya Materialovedeniye i novyye materialy*. 2021; 4 (110): 42–50.
21. Shamin V. I., Makaseyev A. Yu., Kotov S. A., Tinin V. V., Murlyshev A. P., Zozulya M. V., Molokov P. B. Re-extraction in the process of lithium-7 enrichment (UOP-1) and saturation of the extractant (UOP-2) in a cascade of centrifugal extractors. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: materialovedeniye i novyye materialy*. 2021; 5 (111): 71–78.
22. Goryunov E. I., Baulina T. V., Goryunova I. B., Savin E. D., Petrovskii P. V., Matrosov E. I., Nifant'ev E. E. One-Pot Method for the Preparation of Bis[N'-(diphenylphosphoryl)ureido]alkanes, -cycloalkanes, and -arenes. *Doklady Chemistry*. 2008; 419 (2): 87–90. DOI: 10.1134/S0012500808040022.
23. Bellami L. *Infrared spectra of complex molecules*. М.: Izd-vo inostr. liter. publ. 1963. P. 293.
24. Nakamoto K. *IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. М.: Mir. Publ. 1991. 536 p.
25. Goryunov E. I., Molchanova G. N., Goryunova I. B., Baulina T. V., Petrovskii P. V., Mikhailovskaya V. S., Buyanovskaya A. G., Nifant'ev E. E. Catalytic Synthesis of Phosphorylisocyanates. *Russian Chemical Bulletin*. 2005; 54 (11): 2626–2628. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0166-6>

Статья получена 15.08.2022

Принята к публикации 26.09.2022



КОМПОЗИТ-ЭКСПО

Пятнадцатая международная специализированная выставка

28 - 30 марта 2023

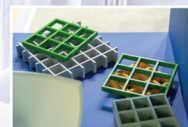
Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 1

Основные разделы выставки:

- Сырье для производства композитных материалов, компоненты: смолы, добавки, термопластики, углеродное волокно и т.д.
- Наполнители и модификаторы
- Стеклопластик, углепластик, графитопластик, базальтопластик, базальтовые волокна, древесно-полимерный композит (ДПК), т.д.
- Полуфабрикаты (препреги)
- Промышленные (готовые) изделия из композитных материалов
- Технологии производства композитных материалов со специальными и заданными свойствами
- Оборудование и технологическая оснастка для производства композитных материалов
- Инструмент для обработки композитных материалов
- Измерительное и испытательное оборудование
- Сертификация, технический регламент
- Компьютерное моделирование
- Утилизация

Специальный раздел выставки:
КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ

Информационная поддержка:



ufi
Approved
Event

Expo Rating

выставка
участник
системы



независимый
выставочный
аудит

Дирекция:

Выставочная Компания «Мир-Экспо»
115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507
Тел.: 8 495 988-1620 | E-mail: info@composite-expo.ru | Сайт: www.composite-expo.ru

YouTube youtube.com/user/comproexporussia

@comproexporus

@ocompro

Организатор:



ПОЛИУРЕТАНЭКС

Тринадцатая международная специализированная выставка

28 - 30 марта 2023

Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 1

Основные разделы выставки:

- Сырье для производства полиуретанов (добавки, красители, катализаторы, наполнители, и т.д.)
- Оборудование и станки для производства и переработки полиуретанов (расходомерная, шестереночные, оседагональные (шнековые), шлеперные насосные установки, обрабатывающие станки, и т.д.)
- Конечная продукция (контактное уплотнение при литье, фильтры и т.д.)
- Услуги (лабораторные испытания, охрана здоровья и безопасность, переработка, защита окружающей среды, научные разработки)
- Техническое обслуживание оборудования
- Тестовое оборудование

Специальный раздел выставки:
КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ

Информационная поддержка:



ufi
Approved
Event

Expo Rating

выставка
участник
системы



независимый
выставочный
аудит

Дирекция:

Выставочная Компания «Мир-Экспо»
115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507
Тел.: 8 495 988-1620 | E-mail: info@polyurethanex.ru | Сайт: www.polyurethanex.ru

YouTube youtube.com/user/polyexporus

@polyexporus

@ocompro

Организатор:

