

Р. В. Їжак, К. О. Знов'як, В. А. Овчинніков, Т. Ю. Слива,
В. М. Амірханов

Дослідження екстракції нітрату уранілу з нейтральних та азотнокислих розчинів карбациламідодифосфатами

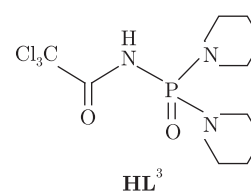
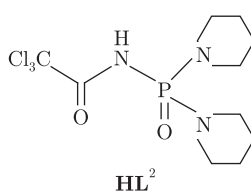
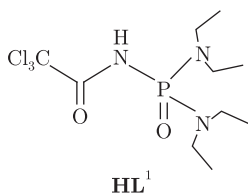
(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Досліджено екстракційні властивості карбациламідодифосфатів (КАФ) $\text{Cl}_3\text{CCONHPO}(\text{NEt}_2)_2$ (**HL**¹), $\text{Cl}_3\text{CCONHPO}(\text{NC}_4\text{H}_8)_2$ (**HL**²) та $\text{Cl}_3\text{CCONHPO}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ (**HL**³) відносно уранілу нітрату в нейтральних та азотнокислих розчинах. На підставі ІЧ спектральних досліджень запропоновано спосіб координації лігандів у комплексах, що екстрагуються. Показано, що в процесі екстракції з нейтральних розчинів утворюються комплекси з моно- й бідентатно координованими КАФ лігандами, тоді як у випадку азотнокислих розчинів зафіксовано лише монодентатний спосіб координації.

У світовій практиці основним методом переробки відпрацьованого ядерного палива (ВЯП) є водно-екстракційний PUREX-процес (**P**lутоніум-**U**раніум **R**еквері by **E**Xтракція), в результаті якого залишається значна кількість рідких азотнокислих солевмісних високоактивних відходів (ВВВ), до складу яких входять ⁹⁰Sr; ¹³⁷Cs; ²⁴¹Am, ²⁴³Am; ²⁴⁴Cm (~ 200 мг/л); ¹⁴⁴Ce; ¹⁴⁴Pr; ¹⁴⁷Pm; ¹⁵¹Sm (~ 4 мг/л) та сліди ²³⁸U; ²³⁹Pu; ²³⁷Np, а також стабільні елементи [1–3]. Як найбільш ефективна і перспективна технологія розділення, виділення та концентрування радіоактивних елементів, зокрема актиноїдів, застосовується метод рідинної екстракції, основними перевагами якого є простота, селективність і висока швидкість проведення.

На підставі численних публікацій можна стверджувати, що найбільш перспективними екстрагентами є моно- й бідентатні фосфороорганічні сполуки [4–7]. Важливим сучасним завданням є розробка нових ефективних екстрагентів, що містять споріднені до лантаноїдів та актиноїдів донорні центри та дослідження їх координаційно-хімічних властивостей з метою встановлення оптимальних умов проведення екстракції.

Об'єктом наших досліджень є карбациламідодифосфати (КАФ) бідентатно-хелатуючі лігандні системи, які містять функціональний фрагмент C(O)NHP(O). Фосфорильна група, яка входить до складу цих сполук має високу спорідненість до лантаноїдів та актиноїдів. Були синтезовані КАФ з різними замісниками біля фосфорильної групи та проведено вивчення їх екстракційної здатності на прикладі екстракції нітрату уранілу з нейтральних та азотнокислих розчинів:



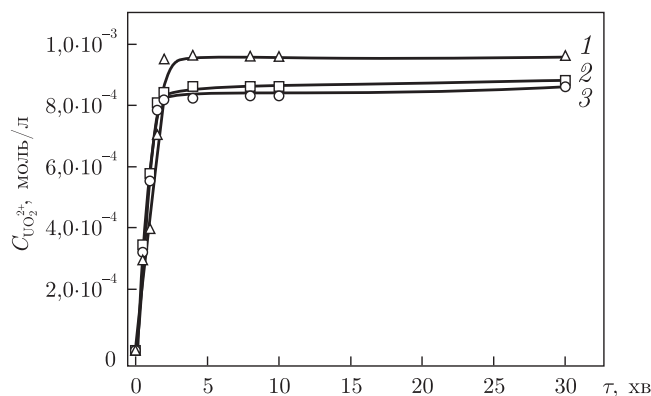


Рис. 1. Залежність концентрації ураніл-іона в органічній фазі (толуол) від часу контакту водної та органічної фаз ($C_{\text{HL}} = 2,7$ ммоль/л): 1 – HL^3 ; 2 – HL^1 ; 3 – HL^2

Синтез сполук HL^1 , HL^2 й HL^3 здійснювали у відповідності до опублікованих раніше методик [8–10].

Результати та їх обговорення. *Екстракція нітрату уранілу з нейтральних розчинів.* Дослідження екстракції ураніл нітрату розчинами комплексоутворюючих реагентів проводили при температурі (25 ± 2) °C і співвідношенні органічної та водної фаз 1 : 1. У пробірки з притертими пробками додавали водний розчин ураніл нітрату дигідрату $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з вихідною концентрацією 1,35 ммоль/л та розчин екстрагенту. Як органічні розчинники для приготування розчинів екстрагентів використовували толуол та дихлорометан. Контакт фаз здійснювався в апараті для перемішування Laboratory Shaker S 358 (Speed 150 rpm., Amplitude 8) впродовж 30 хв, що достатньо для встановлення постійних значень коефіцієнтів розподілу (рис. 1).

Після перемішування зразки залишали на одну годину для розділення фаз. У водній фазі спектрофотометрично визначали вміст ураніл-іона відповідно до методики [11]: аліквотний об'єм водної фази переносили в мірну колбу на 25 мл, додавали 3 мл 65% HNO_3 , попередньо обробленої сечовиною, 3 мл 0,25% розчину Арсеназо III, доливали водою до мітки та витримували 15 хв. Вимірювали значення оптичної густини при 656 нм на приладі Cary 100 Scan UV-Visible Spectrophotometer. За цих же умов готували розчини ураніл нітрату дигідрату для побудови калібрувальної прямої в діапазоні концентрацій від 0,00168 до 0,042 ммоль/л. Концентрацію ураніл-іона в органічній фазі розраховували як різницю між концентраціями у вихідному водному розчині та водній фазі після екстракції. На основі отриманих даних розраховували коефіцієнт розподілу ураніл-іона (D_U), як відношення концентрації уранілу в органічній фазі до концентрації у водній фазі.

Для встановлення стехіометричного співвідношення між лігандом та металом в комплексах, що екстрагуються, застосовували метод зсуву екстракційної рівноваги [12]. Згідно з цим методом, при постійному значенні рН розчину тангенс кута нахилу залежності $\lg D_U - \lg C_{\text{HL}}$ до осі абсцис (рис. 2, а, б) відповідає числу молекул екстрагенту, що входять до складу комплексу (табл. 1).

Таким чином, було встановлено, що при екстракції толуольними розчинами співвідношення реагент : ураніл-іон наближається до 3, а при екстракції за цих самих умов розчинами реагентів у дихлорометані утворюються комплекси з співвідношенням реагент : ураніл-іон 2 : 1.

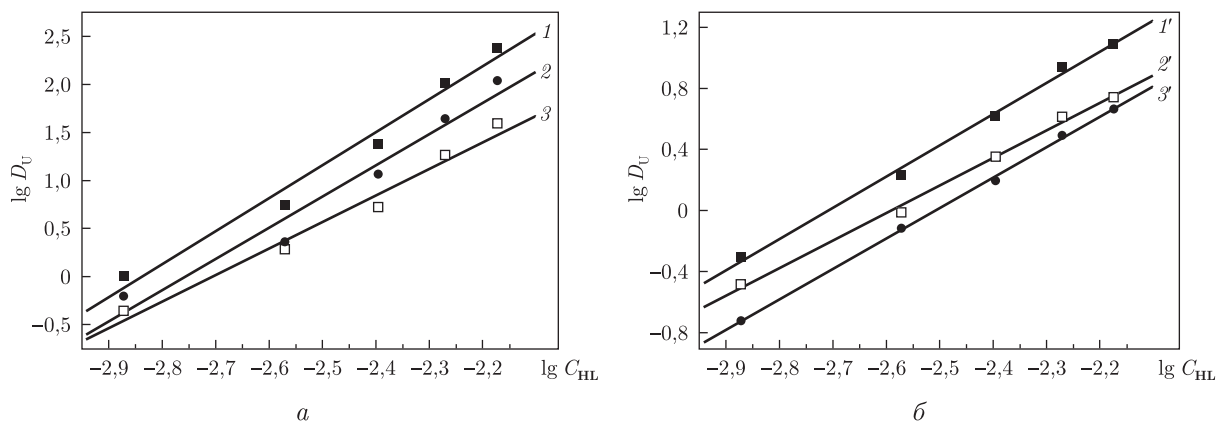


Рис. 2. Залежність логарифму D_U від логарифму концентрації реагенту в толуолі (а) та дихлорометані (б): 1, 1' – HL^1 ; 2, 2' – HL^3 ; 3, 3' – HL^2

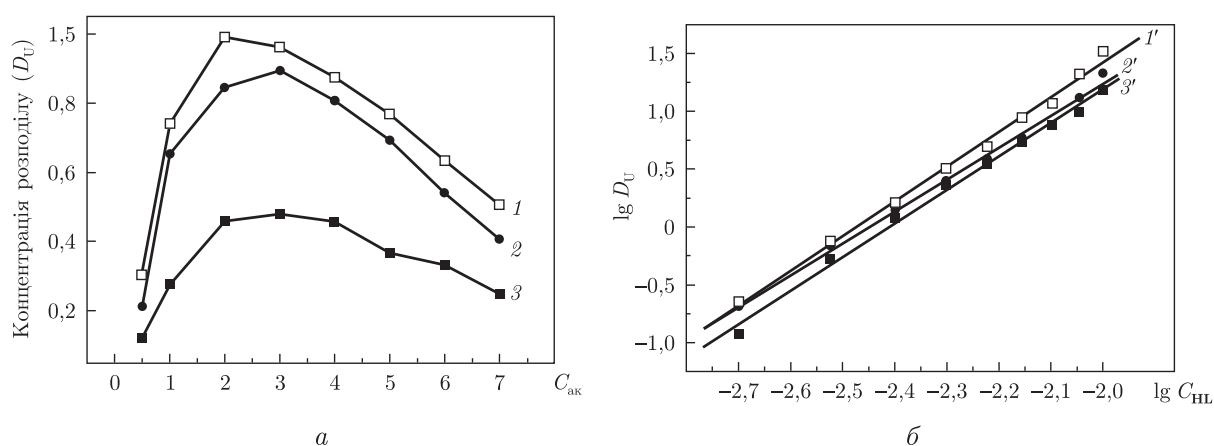


Рис. 3. Залежність коефіцієнта розподілу ураніл-іона від концентрації азотної кислоти при екстракції толуольними розчинами реагентів ($C_{HL} = 3$ ммоль/л) (а) та залежність логарифма D_U від логарифма концентрації реагенту в толуолі при екстракції з азотнокислих розчинів (б): 1, 1' – HL^2 ; 2, 2' – HL^3 ; 3, 3' – HL^1

Екстракція нітрату уранілу з кислих розчинів. На подальшому етапі роботи нами досліджувався вплив концентрації азотної кислоти у водній фазі на екстракцію ураніл-іона. Вилучення UO_2^{2+} з 1 ммоль/л розчину ураніл нітрату дигідрату проводили толуольними розчинами реагентів HL^1 , HL^2 й HL^3 з концентрацією 3 ммоль/л в умовах, аналогічних для нейтральних розчинів. Як видно з рис. 3, а, величини коефіцієнтів розподілу ураніл-іона збільшуються у міру збільшення концентрації азотної кислоти в рівноважній водній фазі та мають максимуми при концентраціях 2–4 моль/л.

Таблиця 1. Значення тангенсів кута нахилу прямої логарифмічної залежності D_U від концентрації ліганду

Ліганд	Толуол	Дихлорометан
HL^1	3,42	2,04
HL^2	2,76	1,80
HL^3	3,26	1,99

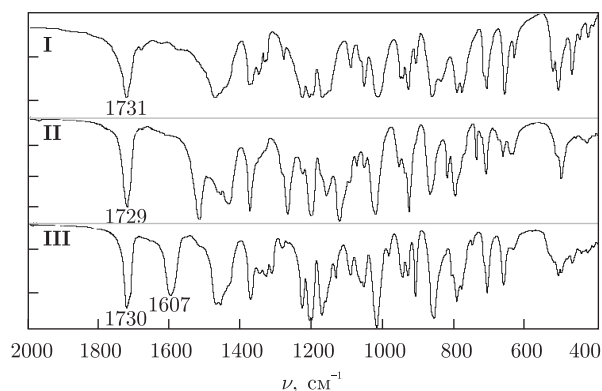


Рис. 4. Фрагменти ІЧ-спектрів \mathbf{HL}^1 (I) та сухих залишків екстракту ураніл-іона з азотнокислого (II) та нейтрального (III) водних розчинів толуольним розчином реагенту

Встановлення складу комплексів, що екстрагуються з кислих розчинів, було проведено за аналогією з дослідженнями для нейтральних розчинів (див. рис. 3, б). Показано, що співвідношення реагент : метал для всіх випадків наближається до 3.

Порівняльний аналіз даних, отриманих при екстракції ураніл нітрату з нейтральних та азотнокислих розчинів, показав, що ступінь вилучення значно зменшується при додаванні азотної кислоти в екстракційну систему. Цікавим є той факт, що ліганд \mathbf{HL}^2 проявив найменшу екстракційну здатність в нейтральному середовищі у порівнянні з лігандами \mathbf{HL}^1 й \mathbf{HL}^3 , що містять діетиламідні та піперидинові замісники, натомість, у кислому середовищі спостерігається зворотна тенденція.

Спектральні дослідження. Для встановлення способу координації лігандів у комплексах, що екстрагуються, було проведено порівняльний аналіз ІЧ-спектрів \mathbf{HL}^1 , \mathbf{HL}^2 , \mathbf{HL}^3 та сухих залишків екстрактів після екстракції з нейтральних та кислих розчинів. ІЧ спектральні дослідження проводили на спектрометрі Nicolet Avatar 320 (FT-IR) в таблетках з KBr.

Наявність у структурі КАФ амідного атома гідрогену, який проявляє слабку кислотну функцію, передбачає їх існування в нейтральній та депротонованій формі. Попередніми дослідженнями доведено, що в більшості випадків КАФ ліганди у нейтральній формі координуються монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи, а в депротонованому стані — бідентатно-циклічно через атом оксигену фосфорильної та карбонільної груп з утворенням шестичленних металоциклів [13, 14]. Однак у комплексі $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HLig})_2$, де $\mathbf{HLig} = \text{PhC}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2$, було зафіксовано бідентатну координацію ліганду в нейтральній формі через атоми оксигену фосфорильної та карбонільної груп [15]. Попередній висновок про спосіб координації лігандів можна зробити на підставі ІЧ спектрального аналізу. Так, показником монодентатної координації є зсув частоти валентних коливань фосфорильної групи $\nu(\text{P}=\text{O})$ у низькочастотну область, тоді як при бідентатному способі координації спостерігається одночасно зсув смуг від коливань фосфорильної та карбонільної $\nu(\text{C}=\text{O})$ -груп. На рис. 4 показано фрагмент ІЧ-спектра ліганду \mathbf{HL}^1 (I) та сухого залишку екстракту після екстракції ураніл-іона з азотнокислого (II) та нейтрального (III) водних розчинів толуольним розчином реагенту. В спектрі сухого залишку (III) у порівнянні зі спектром \mathbf{HL}^1 спостерігається незначне уширення смуги поглинання $\text{C}=\text{O}$ -групи з одночасною появою додаткової інтенсивної смуги при 1607 cm^{-1} , що свідчить про наявність в сухому залишку комплексу з координацією ліганду через атом оксигену карбонільної

Таблиця 2. Положення деяких смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук **HL**¹, **HL**², **HL**³ та сухих залишків екстрактів після екстракції толуольними розчинами реагентів, см⁻¹

Сполука	Віднесення	
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O})$
HL ¹	1731	1238
HL ²	1720	1230
HL ³	1730	1231
Сухі залишки екстракту при екстракції з нейтрального розчину		
HL ¹	1730/1607	*
HL ²	1726/1597	*
HL ³	1731/1594	*
Сухі залишки екстракту при екстракції з кислого розчину		
HL ¹	1729	*
HL ²	1735	*
HL ³	1732	*

*Смуги поглинання малоінформативні.

групи. В той самий час перша смуга, на нашу думку, може бути суперпозицією смуги поглинання С=О-групи вільного ліганду **HL**¹, що залишився в екстракті, та смуги від комплексу, де карбонільна група не бере участі у координації. Тобто на основі ІЧ спектральних даних можна припустити наявність в екстракті комплексів з двома типами координації лігандів, однак, чи входять вони до складу однієї координаційної сполуки або в екстракті знаходиться суміш двох комплексів, визначити неможливо.

В ІЧ-спектрі екстракту (**II**) в області близько 1600 см⁻¹ додаткових смуг не спостерігається, що свідчить про монодентатну координацію ліганду через атом оксигену фосфорильної групи.

Інтерпретація ІЧ-спектрів екстрактів в області поглинання фосфорильної групи є досить складною і неоднозначною, тому положення смуги поглинання валентних коливань $\nu(\text{P}=\text{O})$ є малоінформативними для встановлення способу координації лігандів.

Аналіз ІЧ-спектрів **HL**², **HL**³ та відповідних екстрактів вказує на подібні зміни в положенні основних смуг поглинання (табл. 2).

Отже, проведено дослідження екстракційних властивостей трьох карбациламідофосфатів з діетиламідними (**HL**¹), піролідиновими (**HL**²) та піперидиновими (**HL**³) замісниками біля фосфорильної групи на прикладі екстракції ураніл нітрату з нейтральних та азотно-кислих розчинів. Було показано, що ступінь вилучення зменшується при додаванні азотної кислоти в екстракційну систему. При цьому найкращі екстракційні властивості при екстракції з нейтральних розчинів виявив реагент **HL**¹, тоді як у кислому середовищі — **HL**². Для встановлення способу координації лігандів у комплексах, що екстрагуються, було проведено порівняльний аналіз ІЧ-спектрів **HL**¹, **HL**², **HL**³ та сухих залишків екстрактів. Виявлені зміни в спектрах вказують на те, що при екстракції з нейтрального середовища ліганди координуються до ураніл-іона моно- й бідентатно, а з кислого — тільки монодентатно, через атоми оксигену фосфорильної групи.

1. Егоров Н. Н. Состояние проблемы обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом в России // *Вопр. радиац. безопасности.* – 1997. – № 4. – С. 3–8.
2. Глаголенко Ю. В., Дзекун Е. Г., Дрозко Е. Г. и др. Стратегия обращения с радиоактивными отходами на производственном объединении “Маяк” // Там же. – 1996. – № 2. – С. 3–11.
3. Choppin G. R., Khankhesayev M. K., Plendl H. S. *Chemical separation in nuclear waste management: The state of the art and look to the future.* – Tallahassee: Battelle Press, 2002. – 96 p.

4. Morgalyuk V. P., Safiulina A. M., Tananaev I. G. et al. N-Diphenylphosphoryl-N'-Alkylureasas a New Type of Extractants for Actinide Preconcentration // Doklady Chem. – 2005. – **403**, No 1. – P. 126–128.
5. Tananaev I. G., Letyushov A. A., Safiulina A. M. et al. Search Strategy for New Efficient Organophosphorus Extractants for Concentrating Radionuclides // Ibid. – 2008. – **422**, No 2. – P. 260–264.
6. Morgalyuk V. P., Pribylova G. A., Drozhko D. E. et al. Extraction of Elements and Technetium from HNO₃ Solutions with Solutions of Alkyl (N, N-Diethylcarbamoylmethyl)phenylphosphinates // Radiochemistry. – 2004. – **46**, No 2. – P. 141–148.
7. Sopo H., Goljahanpoor K., Sillanpa R. Aminoalkylbis(phenolate) [O,N,O] donor ligands for uranyl(VI) ion coordination: Syntheses, structures, and extraction studies // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 3397–3408.
8. Амирханов В. М., Овчинников В. А., Труш В. А., Скопенко В. В. Свойства и строение бис-(диэтил-амидо)-трихлорацетиламидофосфорной кислоты // Журн. орган. химии. – 1996. – **32**, № 3. – С. 376–380.
9. Знов'як К. О., Овчинников В. А., Мороз О. В. та ін. Синтез та люмінесцентні дослідження координаційних сполук лантаноїдів з N,N'-дипіролідино-N''-трихлорацетилфосфортриамідом та диметил-N-трихлорацетиламидофосфатом // Доп. НАН України. – 2009. – № 6. – С. 143–149.
10. Скопенко В. В., Ліціс О. О., Овчинников В. А. та ін. Будова та властивості координаційних сполук 3d-металів з 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетамідом // Там само. – 2009. – № 6. – С. 168–172.
11. Марков В. К. Уран, методы его определения. – Москва: Атомиздат, 1960. – 263 с.
12. Демин С. В., Жилов В. И., Цивадзе А. Ю. и др. Экстракция редкоземельных элементов из кислых растворов алкильными производными дибензо- и дициклогексано-18-краун-6 // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 10. – С. 1782–1785.
13. Овчинников В. А., Амирханов В. М., Домасевич К. В. и др. Синтез и исследование координационных соединений лантаноидов, содержащих N,N'-тетраэтил-N''-трихлорацетилфосфортриамид и 2,2'-дипиридил. Структура трис(N,N'-тетраэтил-N''-трихлорацетилфосфортриамидо)2, 2'-дипиридил-европия (III) // Там же. – 2001. – **46**, № 4. – С. 615–622.
14. Амирханов В. М., Капшук А. А., Овчинников В. А., Скопенко В. В. Структура комплекса нитрата европия с ди-(диэтил)-трихлорацетилфосфортриамидом // Там же. – 1996. – **41**, № 9. – С. 1470–1475.
15. Gubina K. E., Ovchinnikov V. A., Amirkhanov V. M. et al. Lanthanide complexes with carbacylamidophosphated: the first registration of chelate coordination of the neutral ligand form in the structure of di-(N,N'-tetramethyl-N''-benzoylphosphoryltriamide)cerium(III) nitrate // Z. Naturforsch. – 2000. – **55b**. – P. 576–582.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 24.06.2011

**Р. В. Ижак, К. А. Зновьяк, В. А. Овчинников, Т. Ю. Слива,
В. М. Амирханов**

Исследование экстракции нитрата уранила из нейтральных азотнокислых растворов карбацциламидофосфатами

Исследованы экстракционные свойства карбацциламидофосфатов (КАФ) Cl₃CCONHPO(NEt₂)₂ (HL¹), Cl₃CCONHPO(NC₄H₈)₂ (HL²) и Cl₃CCONHPO(NC₅H₁₀)₂ (HL³) по отношению к нитрату уранила в нейтральных и азотнокислых растворах. На основании ИК спектральных исследований предложен способ координации лигандов в экстрагируемых комплексах. Показано, что в процессе экстракции из нейтральных растворов образуются комплексы с моно- и бидентатно координированными КАФ лигандами, в случае же азотнокислых растворов зафиксирован только монодентатный способ координации.

R. V. Yizhak, K. O. Znovjyak, V. A. Ovchynnikov, T. Yu. Sliva,
V. M. Amirkhanov

Investigation of extraction of uranyl nitrate from neutral and nitric acid solutions using carbacylamidophosphates

*Extraction properties of carbacylamidophosphates (CAPH) $\text{Cl}_3\text{CCONHPO}(\text{NEt}_2)_2$ (**HL**¹), $\text{Cl}_3\text{CCONHPO}(\text{NC}_4\text{H}_8)_2$ (**HL**²), and $\text{Cl}_3\text{CCONHPO}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ (**HL**³) with respect to uranyl nitrate in neutral and nitric acid solutions are studied. Coordination mode of ligands of extractable complexes is suggested by IR-spectroscopy. It is shown that, in the process of extraction from neutral solutions, complexes with mono- and bidentate coordinated CAPH ligands are formed, while, in the case of nitric acid solutions, the monodentate mode of coordination is fixed only.*