

Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения

А.М.Розен, Б.В.Крупнов

Государственный научный центр «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А.Бочвара»
123060 Москва, а/я 369, факс (095) 196–4168

Обобщены данные о зависимости экстракционной способности основных классов органических соединений от их строения. Рассмотрены моно- и бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС), сульфоксиды, амины, четвертичные аммониевые, арсониевые и фосфониевые основания, амин- и арсиноксиды, фосфорорганические кислоты и их соли, краун-эфиры. Показано, что экстракционная способность НФОС по отношению к любым металлам возрастает при увеличении основности экстрагента и уменьшается при введении в его молекулу электроотрицательных заместителей. По мере возрастания основности нейтральных экстрагентов наблюдаются качественные изменения механизмов комплексообразования. Проанализировано влияние разбавителей на экстракционную способность органических соединений. Рассмотрены методы прогнозирования экстракционной способности. Приведены примеры использования выявленных закономерностей для разработки новых экстрагентов. Библиография — 157 ссылок.

Оглавление

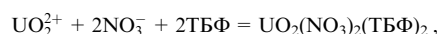
I. Введение	1052
II. Монодентатные нейтральные фосфорорганические соединения	1054
III. Органические сульфоксиды	1055
IV. Изменение экстракционной способности и механизма комплексообразования при варьировании реакционного центра и повышении основности экстрагентов	1056
V. Особенности экстракции амин- и арсиноксидами	1058
VI. Соли аминов и четвертичных аммониевых оснований	1059
VII. Влияние длины и разветвленности заместителей на экстракционную способность органических соединений	1060
VIII. Использование квантово-химических расчетов для прогнозирования экстракционной способности	1061
IX. Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения и эффект аномального арильного упрочнения	1063
X. Полидентатные нейтральные экстрагенты — краун-эфиры	1068
XI. Органические кислоты	1070
XII. Соли органических кислот	1073
XIII. Влияние разбавителей на экстракционную способность органических соединений	1074
XIV. Примеры разработок новых экстрагентов	1075

I. Введение

Поиск высокоэффективных экстрагентов является важной научной и практической задачей. Роль компаса в этом поиске играет понимание зависимости экстракционной способности (ЭС) органических соединений от их строения. Такая зависимость представляет интерес также при рассмотрении общей проблемы реакционной способности соединений.

Экстракция солей металлов и кислот основана на химическом взаимодействии (комплексообразовании) этих веществ с экстрагентом и может рассматриваться как гетеро-

генная химическая реакция. Количественной характеристикой экстракционной способности является эффективная константа экстракции K_{ex} (сокращенное название константы равновесия реакции экстракции). Например, для реакции



где ТБФ — трибутилфосфат, K_{ex} определяется по закону действующих масс с учетом коэффициентов активности извлекаемого соединения в водной фазе ($\gamma_{\pm}$)

$$K_{\text{ex}} = \frac{\tilde{K}_{\text{ex}}}{\gamma_{\pm}^v},$$

$$\tilde{K}_{\text{ex}} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{ТБФ})_2]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{NO}_3^-]^2[\text{ТБФ}]^2},$$

где $\tilde{K}_{\text{ex}}$ — концентрационная константа экстракции; v — число ионов, на которое диссоциирует соль металла в водной фазе ($v = 3$). Можно использовать в качестве характеристики ЭС коэффициенты распределения (D), однако

А.М.Розен. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ВНИИНМ. Телефон (095) 198–4416.

Область научных интересов: физическая химия растворов, молекулярная инженерия.

Б.В.Крупнов. Научный сотрудник того же института.

Область научных интересов: молекулярная инженерия, комплексообразование, экстракция и экстракционная способность соединений.

Дата поступления 8 апреля 1996 г.

лишь тогда, когда соединения, присутствующие в водной фазе в макроконцентрациях, не экстрагируются. В противном случае изменения D при варьировании строения будут отражать не только изменения ЭС экстрагента, но и изменения концентрации свободного экстрагента.[†] Если соль, извлекаемая из водной фазы, одна и та же, то изменения константы экстракции при варьировании строения экстрагента отражают изменения константы комплексообразования соли с экстрагентом. Правда, при традиционном подходе к описанию экстракции (см., например, работу³) данная закономерность не выполняется. При таком подходе в качестве первой ступени процесса рассматривается переход экстрагента в водную фазу, в качестве второй — комплексообразование с металлом или обменная реакция с ним в водной фазе, в качестве третьей — переход образовавшегося соединения из водной фазы в органическую. Константа экстракции при этом сложным образом связана с константой комплексообразования в водной фазе β_{aq} и зависит еще от констант распределения экстрагента и комплекса, последняя чаще всего неизвестна.

Данный подход возник в начальный период использования экстракции, когда применялись водорастворимые экстрагенты (особенно в аналитической химии). Однако в настоящее время часто применяются экстрагенты, малорастворимые в водной фазе. Поэтому более целесообразен подход, основанный на рассмотрении комплексообразования в органической фазе. Такой подход был предложен в работе⁴.

Для нейтральных малорастворимых экстрагентов энергия экстракции Гиббса ΔG_{ex} представляет собой разность энергий Гиббса процессов сольватации и гидратации^{5,6}

$$\Delta G_{\text{ex}} = \Delta G_{\text{solv}} - \Delta G_{\text{hydr}}, \quad (1)$$

а поскольку $\Delta G_{\text{ex}} = -RT \ln K_{\text{ex}}$, $\Delta G_{\text{solv}} = -RT \ln \beta_{\text{org}}$, где β_{org} — константа комплексообразования в органической фазе, найдем

$$K_{\text{ex}} = \beta_{\text{org}} \exp \frac{\Delta G_{\text{hydr}}}{RT}, \quad (2)$$

т.е. K_{ex} пропорциональна константе комплексообразования в органической фазе β_{org} и характеризует стойкость комплекса.

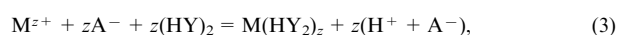
Термодинамические параметры гидратации для многих металлов представлены в работах⁵⁻⁸, причем в последней — наиболее полно (примеры приведены табл. 1). Как видно, энергии гидратации возрастают при замене нитрат-иона хлорид-ионом, т.е. с увеличением заряда и уменьшением радиуса катиона. Соответственно затрудняется экстракция. Чтобы экстракция была эффективной (K_{ex} порядка единицы) необходимо скомпенсировать энергию гидратации, т.е. нужна энергия комплексообразования в органической фазе такого же порядка, как ΔG_{hydr} . В принципе такие значения энергии комплексообразования могут быть достигнуты, если процесс идет по электронодонорно-акцепторному (ЭДА) механизму. Однако для извлечения щелочноземельных элементов необходима высокая электронодонорная способность экстрагентов, а для AlCl_3 и вовсе невозможно подобрать эффективные экстрагенты. В определенной степени можно обойти трудности, связанные с гидратацией, избрав соли с пониженной гидратацией аниона; возможно и извлечение иона с его гидратной сферой (гидратно-сольватный механизм экстракции⁹).

[†] Так получилось, например, в пионерской работе¹, где видимость линейной корреляции значений коэффициентов распределения уранилнитрата при экстракции из азотнокислых растворов рядом НФОС с частотой колебаний связи $\text{P}=\text{O}$ получилась лишь благодаря ошибкам эксперимента, выявленным при сопоставлении данных работы¹ с более точными результатами исследования². Кроме того, константа экстракции значительно более информативна, чем коэффициент распределения: зная $\bar{K}_{\text{ex}}$, можно восстановить историю экстракции и найти зависимость D от условий процесса.

Таблица 1. Энергия Гиббса и энтальпия гидратации металлов, ккал·моль⁻¹.

Соединение	$-\Delta G_{\text{hydr}}$	$-\Delta H_{\text{hydr}}$	Соединение	$-\Delta G_{\text{hydr}}$	$-\Delta H_{\text{hydr}}$
HCl	10.7	14.8	ThCl ₄	—	56.7
NaCl	2.1	−0.9	HNO ₃	7.3	7.95
MgCl ₂	30.3	37.2	NaNO ₃	1.5	−4.9
CaCl ₂	15.5	19.8	Mg(NO ₃) ₂	21.2	21.8
LaCl ₃	21.0	33	Ca(NO ₃) ₂	12.8	4.5
AlCl ₃	61.1	78.1	LiNO ₃	5.6	0.6
UO ₂ Cl ₂	16.4	28.1	UO ₂ (NO ₃) ₂	6.1	20.3

Кардинальный же способ — переход от сольватного к катионообменному механизму экстракции



где HY — органическая кислота. В водной фазе молекула соли MA_z заменяется на z молекул минеральной кислоты НА. В зависимости от знака энергии перегидратации

$$\Delta \Delta G_{\text{hydr}} = z\Delta G_{\text{hydr}}(\text{HA}) - \Delta G_{\text{hydr}}(\text{MA}_z)$$

возможен даже выигрыш в энергии гидратации, усиливающий экстракцию.

Наиболее корректным методом прогнозирования ЭС является квантово-химический расчет энергий комплексообразования с последующим определением статистических сумм и энтропийной составляющей.[‡] К сожалению, такой подход возможен пока лишь в полумпирическом приближении для минеральных кислот или органических соединений.^{10,11} В большинстве случаев, особенно для d - и f -элементов, прямой (тем более неэмпирический) квантово-химический расчет экстракционных комплексов невозможен. Поэтому для прогнозирования ЭС широко применяются корреляции константы экстракции с различными характеристиками экстрагентов, связанными с его реакционной способностью. Обычно используются: 1) характеристики структурных групп, например, электроотрицательности групп заместителей,¹² реакционные константы этих групп — Тафта (σ^*)¹⁸, Кабачника (σ^{P})^{13,14} — в предположении, что влияние групп аддитивно; 2) характеристики изолированной молекулы экстрагента в целом — электронная плотность (заряд) на функциональном атоме, потенциал ионизации,¹⁵ энергия остовных $1s$ -уровней;¹⁶ 3) характеристики реакционной способности молекулы в целом — основность, экспериментально устанавливаемая по энергии тестовых реакций взаимодействия с простейшими акцепторами электронов,¹⁷⁻²¹ или квантово-химическим расчетом энергии комплексообразования с протоном (средства к протону (СП)), Li^+ , LiH и т.д.^{16,22}

В настоящем обзоре проанализированы зависимости ЭС от строения экстрагентов и возможности ее прогнозирования на основе различных корреляций. Зависимости установлены главным образом на примере экстракции актиноидов, но имеют тем не менее общий характер.[§]

[‡] Строго говоря, необходим расчет с учетом влияния растворителя. Однако, как было установлено в ряде исследований, малополярный растворитель оказывает сравнительно слабое влияние на энергии комплексообразования и экстракции, что обусловлено компенсацией взаимодействий разбавитель — экстрагент и разбавитель — экстрагируемый комплекс (см. ниже).

[§] Обзор написан в основном по результатам работ, выполненных под руководством А.М.Розена в течение последних 30 лет. Активное участие в этих работах принимали З.И.Николотова, Н.А.Картасева, Э.И.Моисеенко, З.И.Нагнибеда, Ю.И.Муринов, Б.В.Мартынов, А.С.Скотникова, А.С.Скотников, Л.П.Хархорина, В.Г.Юркин, Б.В.Крупнов. Разумеется, обсуждаются и работы других авторов.

II. Монодентатные нейтральные фосфорорганические соединения

Ко времени опубликования первых работ по экстракции с применением спиртов, эфиров и кетонов химическая природа процесса была еще неясна. Из-за слабой ЭС реагента изо-термы экстракции в таких работах в основном не имели участка насыщения, характерного для образования соединений (рис. 1, кривые 1, 2). Связь экстракционной способности со строением не прослеживалась, отмечалось лишь, что ЭС уменьшается при увеличении отношения C/O, т.е. при удлинении углеводородной цепочки.^{23, 24} Появление в 50-х годах^{25–30} трибутилфосфата привело к революционным изменениям как в технологии (ЭС возросла на 5–6 порядков, появилась возможность экстрагировать нитраты уранила и плутония без применения высаливателей), так и в теории процессов (на изотермах экстракции появился участок насыщения, четко свидетельствующий об образовании соединений, см. рис. 1, кривые 3, 4).³⁰

Нейтральные фосфорорганические соединения — первый класс соединений, для которого систематически была изучена зависимость ЭС от строения. Для фосфатов, фосфонатов, фосфинов, фосфиноксидов реакционный центр (РЦ) — группа РО — и состав комплексов остаются неизменными (например, дисольваты четырех- и шестивалентных актиноидов, трисольваты трехвалентных актиноидов и лантанидов), а экстракционная способность значительно возрастает. В работе¹² была предложена корреляция $\ln K_{\text{ex}}$ уранилнитрата и азотной кислоты с суммами электроотрицательностей групп заместителей (X) в данном ряду

$$\ln K_{\text{ex}} = A - B \sum X - \rho \sum l, \quad (4)$$

где A — константа, зависящая от реакционной серии (класса экстрагента и индивидуальности экстрагируемого соединения); B — коэффициент чувствительности к электроотрицательности; ρ — коэффициент чувствительности к длине углеводородной цепочки; l — эффективная длина углеводородной цепочки заместителя (в случае нормальных

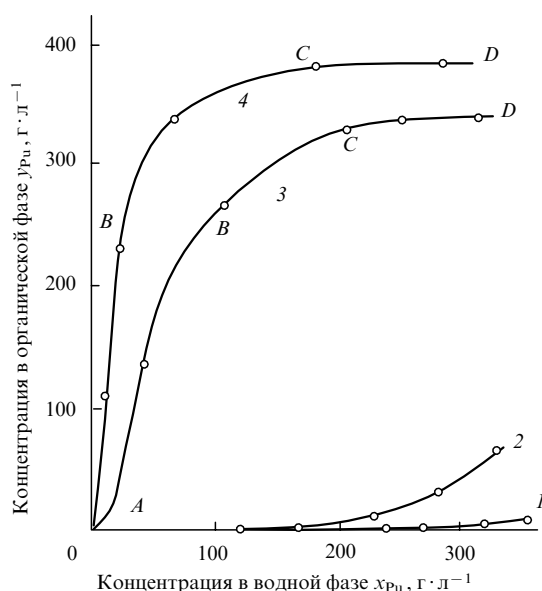


Рис. 1. Изотермы экстракции Pu(IV) при извлечении нейтральными органическими соединениями ($x_{\text{H}} = 0.1$ моль $\cdot$ л $^{-1}$). Экстрагент: 1 — дибутиловый эфир (ДБЭ); 2 — диэтиловый эфир (ДЭЭ); 3 — ТБФ; 4 — диизоамилметилфосфат (ДАМФ); AB — начальный участок изотермы, обусловленный диссоциацией на ионы; BC — участок умеренной неидеальности; CD — участок насыщения.

Таблица 2. Значения электроотрицательностей и констант Тафта для некоторых заместителей.^{6, 12}

Заместитель	X	σ^*
F	4.0	—
Cl	3.0	—
CCl ₃	2.95	2.65
ClCH ₂	2.60	1.05
Cl(CH ₂) ₂	2.32	—
C ₆ H ₅	2.34	0.6
CH ₃	2.07	0.0
Alk	2.0	–0.13
RO	2.9, 2.4 ^a	1.50, 0.75 ^a
H	2.3	0.49

^a Эффективные значения.

радикалов $l = n_{\text{C}}$), значения X определены по спектральной шкале (табл. 2).

К уравнению (4) приводят также следующие рассуждения.³¹ С одной стороны, поскольку комплексы образуются по ЭДА-механизму, можно предположить, что ЭС тем больше, чем больше электронная плотность на донорном атоме. В работе³¹ приведены более последовательные рассуждения, позволяющие оценить значение коэффициента B ,

$$\ln K_{\text{ex}} = a + b|q|,$$

где a и b — константы, q — заряд. С другой стороны, по данным приближенных квантово-химических расчетов^{32, 33}

$$|q| = a'' - b'' \sum X,$$

где a'' и b'' — константы. С учетом этих зависимостей получается уравнение (4). При отсчете от стандартного соединения соотношение (4) приводит к уравнению Гаммета — Тафта¹⁴

$$\ln \frac{K_{\text{ex}}}{K_0} = -B \sum_X (X - X_0) - \rho \sum_X (l - l_0) = r^* \sum \sigma^* + d \sum E_s. \quad (5)$$

Здесь индекс 0 относится к характеристикам стандартного соединения; r^* и d — коэффициенты; E_s — константа стерических препятствий.

Действительно, было найдено,¹⁴ что $X = 2.07 + \sigma^*/2$, т.е. константы Тафта являются относительными электроотрицательностями.

Из уравнения (4) следует вывод: ЭС монодентатных НФОС снижается при введении электроотрицательных заместителей. Этот вывод является достаточно общим, он справедлив для любых металлов (рис. 2). Однако чтобы получить общую корреляцию при рассмотрении более широкого класса НФОС, включающего группы C₆H₅, CCl₃, ClCH₂ и Cl(CH₂)₂ (рис. 3), уравнение (4) пришлось уточнить.^{12, 34} Для алкоксигрупп были введены эффективные (пониженные) электроотрицательности ($X_{\text{ef}} = 2.4$ и $\sigma_{\text{ef}}^* = 0.75$). Возможная причина в том, что X и σ^* описывают только индукционный эффект, а для RO наблюдается также и резонансный.[¶]

Вместо уравнения (4) можно записать

$$\ln K_{\text{ex}} = A - B \sum X_{\text{ef}} - \rho \sum l = A - B \sum X + B' \sum \sigma_{\text{res}} - \rho \sum l, \quad (6)$$

где σ_{res} — константа резонансного взаимодействия, $X_{\text{ef}} = X - \sigma_{\text{res}} B/B'$.

[¶] Не исключено и объяснение скачком энтропии при переходе от одного подкласса к другому (например, от фосфатов к фосфонатам).¹⁴

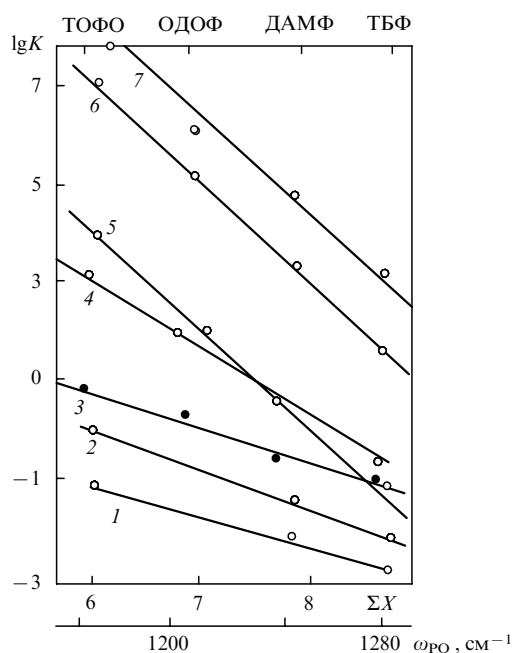


Рис. 2. Зависимость ЭС при экстракции некоторых соединений моновалентными НФОС от суммы электроотрицательностей заместителей (ΣX) и частоты валентных колебаний (ω_{PO}). Экстрагируемое соединение: 1 — нитрат марганца; 2 — перманганат калия; 3 — азотная кислота; 4 — нитрат америция; 5 — хлорид уранила; 6 — нитрат уранила; 7 — нитрат плутония. ОДОФ — октилдифосфинат; ТОФО — триоктилфосфиноксид.

Соотношение (6) эквивалентно использованию констант Кабачника,

$$\lg \frac{K_{ex}}{K_0} = r^P \Sigma \sigma^P,$$

где $\sigma^P = \sigma_{ind}^P + \sigma_{res}^P$ — константа Кабачника, учитывающая резонансный эффект, фактически включающая и член $\rho \Sigma / r^P$. Корреляция с σ^P поэтому не требует введения эффективных величин.

Преимущество электроотрицательности перед константами σ^* и σ^P — более четкий физический смысл, электроотрицательности могут быть определены независимо от каких-либо реакций. К сожалению, независимых способов определения σ_{res}^P нет. Независимым квантово-химическим параметром, характеризующим молекулу в целом и эквивалентным ΣX_{ef} , является энергия $1s$ -орбиталей.

Уменьшение ЭС с возрастанием электроотрицательности заместителей характерно для любых классов нейтральных соединений (единственное исключение для бидентатных НФОС обсуждается ниже).

III. Органические сульфоксиды

Систематические исследования экстракции сульфоксидами (реакционный центр — группа SO) начались и интенсивно развивались в начале 1970-х годов. Исследовательскими группами под руководством Розена, Михайлова и Торгова опубликовано более 20 статей. Обзор этих исследований приведен в работе³⁵.

Было установлено, что алифатические сульфоксиды по своей экстракционной способности приближаются к фосфонатам. Циклические сульфоксиды получают окислением сульфидов нефти, они обладают в 2–3 раза более высокой ЭС (что обусловлено вкладом энтропийного фактора), чем алифатические сульфоксиды. Зависимость ЭС от строения сульфоксидов описывается уравнениями (4) и (5), отличие от НФОС заключается в более высокой чувствительности ЭС к влиянию заместителей (большими значениями B в этих уравнениях). Так, замена одного алкильного радикала на фенильный у НФОС снижает экстракцию урана в 17 раз, у сульфоксидов — в 40 раз. На рис. 4 представлены зависимости константы экстракции уранилнитрата (K_U) от основ-

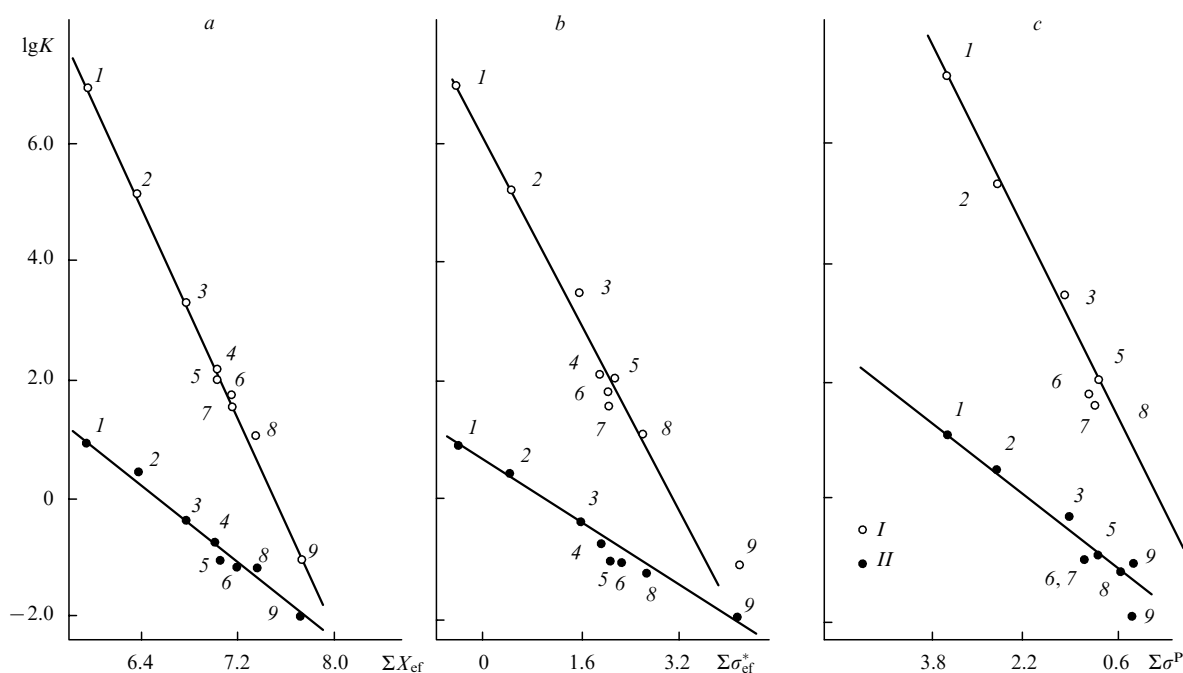


Рис. 3. Зависимость экстракционной способности НФОС от суммы эффективных электроотрицательностей (a), эффективных констант Тафта (b) и констант Кабачника (c) заместителей.

Экстрагент: 1 — ТОФО; 2 — ОДОФ; 3 — ДАМФ; 6 — ТБФ; 7 — триоктилфосфат; 4, 5, 8, 9 — $(i-C_5H_{11}O)_2RPO$, $R = C_6H_5$ (4), $Cl(CH_2)_2$ (5), $ClCH_2$ (8), CCl_3 (9); экстрагируемое вещество: I — $UO_2(NO_3)_2$, II — HNO_3 .

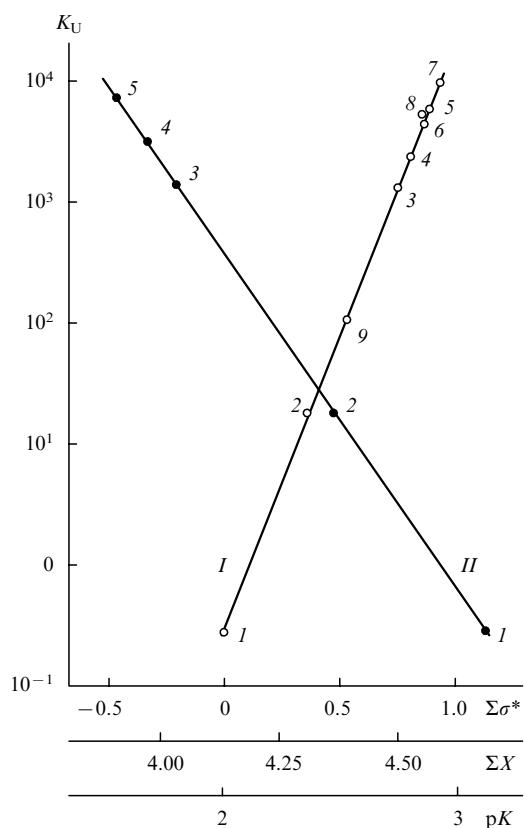


Рис. 4. Зависимости константы экстракции уранилнитрата от основности (I) и от суммы электроотрицательностей заместителей или констант Тафта (II) экстрагентов.

Экстрагент: 1 — дифенилсульфоксид; 2 — фенилгексилсульфоксид; 3 — дигексилсульфоксид; 4 — гексилциклогексилсульфоксид; 5 — гексилтолилсульфоксид; 7 — 2-амилтетрагидротиипиран-S-оксид; 8 — ДАМФ; 9 — ТБФ.

ности и от суммы электроотрицательностей или констант Тафта сульфоксидов.

IV. Изменение экстракционной способности и механизма комплексообразования при варьировании реакционного центра и повышении основности экстрагентов

Зависимость экстракционной способности от строения органических соединений изучалась также для карбонильных соединений, арсин- и аминоксидов (реакционные центры — группы CO, AsO, и NO соответственно). Экстракция соединениями данного типа связана с образованием электронодонорно-акцепторных комплексов, и поэтому чем выше электронодонорные свойства экстрагентов (характеризуемые их основностью), тем выше ЭС. При этом часто наблюдается линейная корреляция $\ln K_{\text{ex}}$ с основностью (см., например, работы^{34–37}, рис. 5)

$$\ln K_{\text{ex}} = a + b pK. \quad (7)$$

Заметим, что рассмотренная выше зависимость ЭС от электроотрицательности заместителей в молекуле экстрагента является частным случаем зависимости ЭС от основности. На примере экстракции сульфоксидами было показано, что выделение уранилнитрата и основность сульфоксидов зависят от суммы электроотрицательностей заместителей

$$\ln K_{\text{ex}} = 3.04 - 5.23 \Sigma(X - 2); \quad (8a)$$

$$pK = 2.67 - 0.94 \Sigma(X - 2), \quad (8b)$$

что эквивалентно зависимости ЭС по урану от основности

$$\ln K_{\text{ex}} = -11.38 + 5.6 pK, \quad (8c)$$

т.е. в пределах класса экстрагентов с одним реакционным центром уравнения (4) и (7) эквивалентны. Уравнение (8b) означает, что при введении в молекулу экстрагента электроотрицательных заместителей его электронодонорная способность (основность) уменьшается, соответственно снижается и ЭС (уравнения (8a) и (8c)).

Имеется несколько шкал основности, определяемых экспериментально (например, титрованием хлорной кислотой в нитрометане (pK),¹⁷ взаимодействием с пентахлоридом фенола^{18,19} и калориметрией взаимодействия с пентахлори-

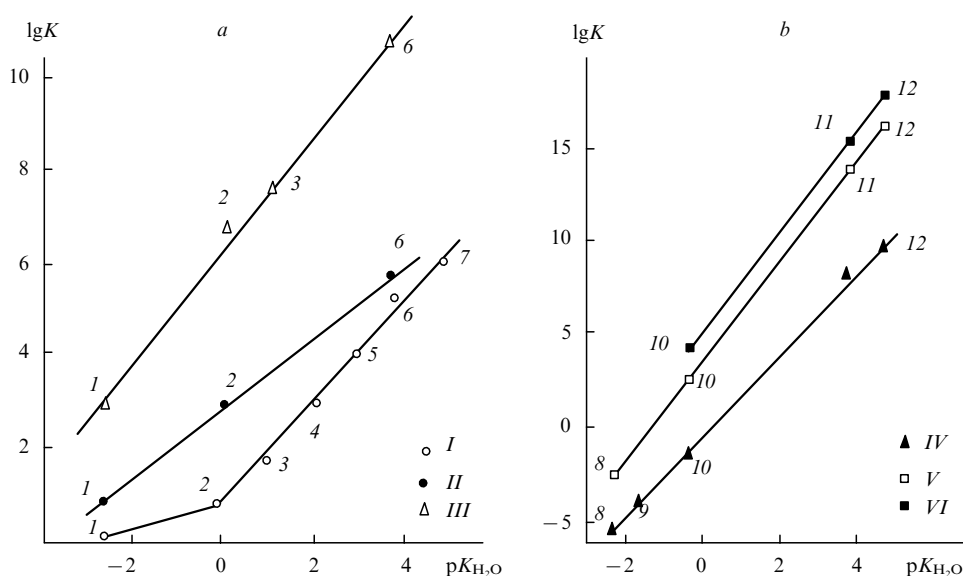


Рис. 5. Зависимость константы экстракции азотной кислоты (I), нитратов америция (II) и уранила (III) (a), моно- (IV) и дисольватов (V) хлорной и технециевой (VI) кислот (b) от основности нейтральных экстрагентов.

Экстрагент: a: 1 — Ph_3PO ; 2 — R_3PO ; 3 — Ph_3AsO ; 4 — Ph_2RAsO ; 5 — PhR_2AsO ; 6 — R_3AsO ; 7 — R_3NO ; b: 8 — ТБФ; 9 — Ph_3PO ; 10 — ТОФО; 11 — R_3AsO ; 12 — R_3NO .

Таблица 3. Шкалы основности экстрагентов.

Соединение	Сродство к протону, ккал · моль ⁻¹	Донорное число ^{43,44}	Энергия Н-связи с H ₂ O (см. ⁴⁵)	Основность по Тафту – Розену ¹⁹ (C ₆ Cl ₅ OH)
ROH	189.0±1.5	18.0	—	—
R ₂ O	200.2	—	—	0.98
R ₂ CO	190.5	17.0	2.7	1.18
cyclo-C ₆ H ₁₁	—	—	—	1.30
NR ₂ RCO	214.5	26.6; 27.8	—	—
(NR ₂) ₂ CO	219.5	29.6	—	—
(PhO) ₃ PO	—	—	—	1.73
(RO) ₃ PO	217.0	23.7; 25.2	3.9; 4.0	2.56
(RO) ₂ RPO	—	31.2	4.0	2.74
(RO)R ₂ PO	—	32.0	4.8	—
R ₃ PO	224.5	33.8	5.0; 5.3	3.64
(NR ₂) ₃ PO	229.5	38.6	—	—
R ₂ SO	—	29.8	4.4	2.58
R ₃ NO	238.0	—	6.9	—

дом сурьмы (донорные числа Гутмана) и другими кислотами Льюиса).^{20,21} В настоящее время с развитием квантовой химии и методов спектроскопии ионного циклотронного резонанса все большее применение находят шкалы газовой фазной основности и сродства к протону,^{41,42} свободные от влияния растворителя.[†] Представления об упомянутых шкалах дает табл. 3.

Для прогнозирования констант комплексообразования в растворах некоторое преимущество имеют упомянутые выше шкалы, основанные на учете донорно-акцепторных взаимодействий в растворе. При этом желательно, чтобы характер взаимодействий, лежащих в основе шкалы, не менялся во всем диапазоне основности. Такому условию не удовлетворяет шкала основности, базирующаяся на титровании экстрагента хлорной кислотой в неводных средах. Данным способом определена лишь основность сильных электронодоноров (от R₃PO до R₃NO), а слабые основания в этих условиях не протонируются. К сожалению, шкалы, построенные с учетом взаимодействия со слабыми протонодонорами (водой или фенолом) малочувствительны к изменению электронодонорной способности экстрагентов. Более чувствительная шкала основана на взаимодействии с более сильным донором протона — пентахлоридом фенола. Эта шкала успешно применялась при построении корреляций с ЭС для широкого круга экстрагентов — от наиболее слабых (спиртов, эфиров и кетонов) до довольно сильных (сульфоксидов и НФОС).[‡] Указанное выше условие наиболее легко выполняется при построении шкалы на основе взаимодействия с солью металла. Именно поэтому широкое распространение получила шкала донорных чисел по Гутману.

С ростом основности экстрагента наблюдается не только увеличение прочности комплекса, но и меняется механизм комплексообразования. Так, при экстракции азотной кислоты гидратно-сolvатный механизм (присоединение

Таблица 4. Константы экстракции минеральных кислот в виде комплексов с переносом протона [LH]⁺A[−] (K₁) и [LHL]⁺A[−] (K₂).

Кислота	Экстрагент		R ₃ NO	
	R ₃ AsO	R ₃ NO	K ₁	K ₂
HNO ₃	—	—	8.0 · 10 ⁷	4.0 · 10 ¹¹
HCl	—	—	5.0 · 10 ⁵	3.0 · 10 ⁷
HReO ₄	1.0 · 10 ¹⁰	4.8 · 10 ¹⁵	3.6 · 10 ¹¹	7.2 · 10 ¹⁷
HTeO ₄	3.0 · 10 ¹⁰	2.4 · 10 ¹⁶	1.0 · 10 ¹²	2.8 · 10 ¹⁸

молекулы экстрагента через молекулу воды, например HNO₃ · (H₂O)₂ · (ТБФ)₂), постепенно сменяется сольватным (образование молекулярного Н-комплекса с непосредственной связью донорного атома экстрагента с протоном экстрагируемой кислоты, например ТБФ · HNO₃ и ТОФО · HNO₃). При дальнейшем повышении основности происходит образование комплексов с переносом протонов (R₃XOH⁺ · NO₃[−], где X = As или N).³⁴ Подобный механизм комплексообразования был обнаружен и при экстракции сильных кислот — HCl, HClO₄, HReO₄, HTeO₄ и др., — причем образуются как монокомплексы [LH]⁺A[−], так и дикомплексы [LHL]⁺A[−] (см.^{46–48}). Константы экстракции последних особенно велики (табл. 4). Чем сильнее минеральная кислота, тем при меньшей основности экстрагента происходит переход к новому механизму.

Изменение механизма экстракции приводит к существенным изменениям экстракционной способности. При этом характер зависимости экстракции кислот от основности экстрагента в значительной мере определяется силой извлекаемой кислоты. Как нашли Торгов и Николаева,[§] при экстракции слабых кислот (фенолов, фосфорной или уксусной кислоты), механизм экстракции (образование Н-связи) не меняется во всем диапазоне основности экстрагентов и lg K_{ex} линейно зависит от донорной способности экстрагента. Наибольшей экстракционной способностью по отношению к слабым кислотам обладают оксиды аминов. Интересно, что из этих корреляций выпадают амины: обладая близким к аминоксидам газовой фазой сродством к протону и более высокой энергией протонизации в растворе, амины образуют комплексы с водородной связью, не превышающие по прочности комплексы, образуемые менее основными в протонизации фосфиноксидами. Более того, амины извлекают слабые кислоты даже с меньшими коэффициентами распределения, чем фосфиноксиды (например, при извлечении фенола ТОФО — 3.11, а триоктиламино — всего лишь 1.23); возможно, это связано со стерическими препятствиями.

Зависимости ln K_{ex} от основности экстрагента для кислот средней силы (например, азотной) имеют излом при переходе от комплексов с межмолекулярной Н-связью к комплексам с переносом протона³⁶ (см. рис. 5). Как показали квантово-химические расчеты,⁵¹ этот излом обусловлен повышением чувствительности энергии комплекса к основности экстрагента после смены механизма комплексообразования. В работе¹¹ нами было высказано предположение, что изменяя посредством подбора экстрагента и разбавителя «порог» этого перехода, можно достичь существенного повышения коэффициента разделения кислот из их смесей.

Экстракция сильных кислот (например, хлорной, технической), образующих комплексы с переносом протона во всем интервале основности экстрагента, практически линейно возрастает с повышением основности на 10 поряд-

[†] Как показано в работах^{38,39}, наблюдаются значительные отличия в протонной основности в газовой фазе и растворах. В то же время авторы работы⁴⁰ нашли, что различия между энергиями комплексообразования с солями металлов в газовой фазе и в неполярных растворителях невелики.

[‡] Нет уверенности в том, что для наиболее сильных оснований, например арсин- и аминоксидов, не изменится механизм комплексообразования. Изменение этого механизма приведет к значительным погрешностям в прогнозировании.

[§] И.В.Николаева. *Взаимосвязь экстракционной способности оксидов 2-нонилтиридина и триизоамилфосфина и состояния их комплексов с кислотами в неводных средах*. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИНХ СО РАН, Новосибирск, 1996.

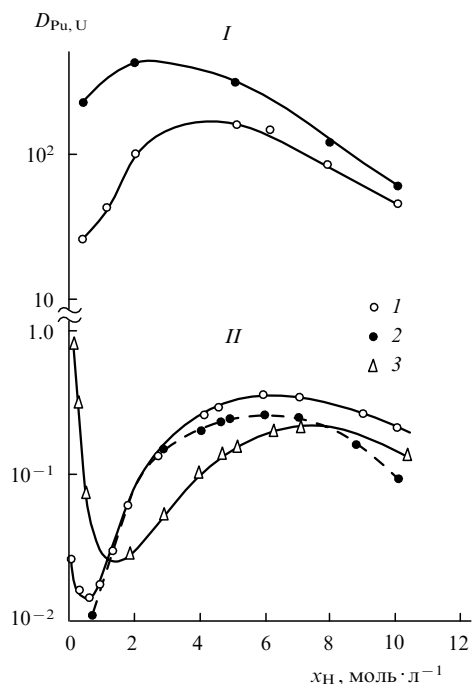


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения Pu^{4+} (I) и UO_2^{2+} (II) от кислотности при экстракции триоктиламинооксидом (1), триоктиламином (2) и триоктиларсиноксидом (3) (концентрация экстрагента в бензоле $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

ков при варьировании заместителей и реакционного центра (SO, PO, AsO, NO) (см. рис. 5, б).^{37, 46, 47}

В результате образования комплексов с переносом протона при извлечении солей металлов, наряду с координацией к кислороду оксида с образованием сольвата (например, $\text{UO}_2(\text{R}_3\text{XO})_2(\text{NO}_3)_2$), проявляется и координация к катиону LH^+ , например, $\text{R}_3\text{XOH}^+ \text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ (в работе³⁶ этот механизм назван аминным). Попытки разделить вклады кислородного и аминного механизмов предприняты авторами работ^{36, 47}.

Обнаружение аминного (анионообменного) механизма экстракции актинидов оксидами R_3AsO и R_3NO позволило объяснить близость коэффициентов распределения урана и плутония при экстракции аминами и оксидами аминов и арсинов (рис. 6).[†]

Для арсиноксидов в области низкой кислотности наблюдается переход к катионообменному механизму.⁴⁹

Зависимость $\ln K_{\text{ex}}$ от основности для азотной кислоты имеет излом при переходе от комплексов с межмолекулярной Н-связью к комплексам с переносом протона (см. рис. 5). Как показали квантово-химические расчеты,⁵¹ этот излом обусловлен повышением чувствительности энергии комплекса к основности экстрагента после смены механизма комплексообразования.

При экстракции солей металлов изменения механизма комплексообразования аналогичны изменениям механизма комплексообразования кислот в широком интервале основности нейтральных экстрагентов. При извлечении слабоосновными экстрагентами (например, эфирами или кетонами) выгоден гидратно-сольватный механизм. В этом случае экстрагент не может вытеснить молекулу воды из первой гидратной оболочки и ион металла извлекается вместе с ней, так как для отрыва гидратированного иона от внешней гидратной оболочки нужно меньше энергии, чем для отрыва

от внутренней оболочки. При этом экстрагент оказывается во внешней сфере комплекса и координируется к иону металла через молекулу воды.[‡] Более сильные экстрагенты разрушают первую гидратную оболочку и извлекают металл без молекул воды.

Наиболее основные экстрагенты — арсин- и аминоксиды — экстрагируют металл по аминному механизму.

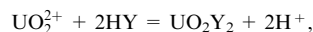
V. Особенности экстракции амин- и арсиноксидами

При экстракции металлов арсин- и аминоксидами наряду с образованием комплексов экстрагента и неорганической кислоты с переносом протона (LH^+)А, аналогичных солям аминов, происходит и комплексообразование по анионообменному механизму. Например, образуются комплексы $\text{LH}^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$, $(\text{LH}^+)_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, где $\text{L} = \text{R}_3\text{AsO}$ или R_3NO .³⁴ Таким образом, при высокой основности стирается грань между нейтральными экстрагентами и аминами.

При низкой кислотности водной фазы, наблюдается еще одно изменение механизма экстракции. Особенно четко оно выражено у арсиноксидов. Как видно из рис. 6, в области с концентрацией HNO_3 меньше $1.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ коэффициент распределения урана возрастает при уменьшении x_{H} , т.е. R_3AsO начинает экстрагировать как органическая кислота.³⁶ Наблюдается характерная для экстракции органическими кислотами зависимость коэффициента распределения от pH (рис. 7)

$$\lg D = a + zpH \quad (9)$$

(z — валентность катиона). Можно заключить,³⁶ что происходит перестройка молекулы арсиноксида, предположительно он превращается в кислоту $\text{R}_3\text{As}(\text{NO}_3)\text{OH}$. Экстракция идет по катионообменному механизму, например, по реакции



[‡] Закономерности экстракции по гидратно-сольватному механизму см. в работе Ю.А.Золотова⁹.

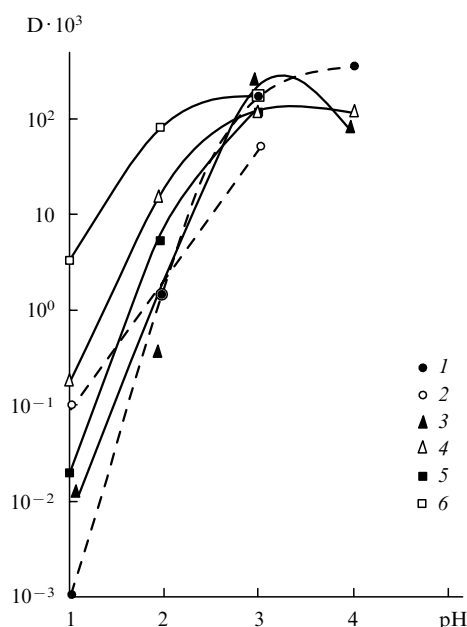


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения $\text{U}(\text{VI})$ (1, 2), $\text{Pu}(\text{VI})$ (3, 4) и $\text{Np}(\text{VI})$ (5, 6) от pH при экстракции арсиноксидами — Ph_3AsO (1, 3, 5) и R_3AsO (2, 4, 6).⁵²

[†] Для R_3NO такая близость была обнаружена еще в 1964 г.⁵⁰ и до появления работы³⁶ оставалась непонятной.

где Y, видимо, $R_3As(NO_3)O$. Такой перестройкой можно объяснить и наблюдавшееся в работах^{52–55} удивительное явление: в слабокислой области экстракция Pu(IV) и Pu(VI) возрастала при замене алкильных радикалов в арсиноксиде на более электроотрицательные фенильные, что, как мы видели выше, при использовании НФОС и сульфоксидов приводит к ослаблению экстракции. Но если учесть «кислотную перестройку», то все становится понятным, поскольку при экстракции органическими кислотами увеличение электроотрицательности заместителей приводит к увеличению силы кислоты и возрастанию экстракции по катионообменному механизму.

Отметим еще одну аномалию (хотя и менее ярко выраженную), которая наблюдалась при экстракции арсиноксидами азотной кислоты.⁵⁶ В слабокислой области константа экстракции первой молекулы кислоты K_{1H} в соответствии с уравнениями (4) и (7) зависит от электроотрицательности заместителей и основности арсиноксидов (для Ph_3AsO , $Ph_2AlkAsO$, $PhAlk_2AsO$, Alk_3AsO она равна $3 \cdot 10^2$; $3 \cdot 10^3$; $5 \cdot 10^4$ и $5 \cdot 10^5$ соответственно); в сильнокислой области изотермы экстракции HNO_3 всеми четырьмя арсиноксидами практически совпадают (см. работу⁵⁶, табл. 3).

Если минеральные кислоты извлекаются R_3AsO и R_3NO с константами экстракции $10^6–10^{10}$, то они становятся уже не высаливателями (как HNO_3 при экстракции солей металлов ТБФ), а сразу конкурентами металлов.

В заключение отметим, что варьируя заместители и реакционный центр (SO, PO, AsO, NO), можно менять ЭС органических оксидов в любую нужную сторону на 10 порядков (см. рис. 5, б).³⁷

VI. Соли аминов и четвертичных аммониевых оснований

Неорганические кислоты экстрагируются аминами по реакции присоединения⁵⁵ с константами экстракции $10^5–10^7$, характерными для образования комплексов с переносом протона, т.е. солей аминов, например $(R_3NH)^+A^-$. Соли аминов, в свою очередь, являются эффективными экстрагентами кислот и солей металлов. В последнем случае экстракция может быть описана либо как анионный обмен, либо как реакция присоединения: термодинамически оба типа реакции неразличимы. В образующихся комплексах (например, $(R_3NH)^+(UO_2A_3)^-$ или $(R_3NH)_2^+(PuA_6)^{2-}$) металл присутствует в анионе, а экстрагент находится во внешней сфере комплекса.⁵⁷ Однако при экстракции платиновых металлов наряду с анионообменными были обнаружены и очень прочные комплексы с непосредственной координационной связью металл–атом азота амина, названные комплексами внедрения.⁵⁸

Электроотрицательность водорода (2.3) выше, чем алкила (2.0), поэтому ЭС растет в ряду соли первичных аминов < соли вторичных аминов < соли третичных аминов < соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) (рис. 8). Отличие аминов от НФОС заключается в более высокой чувствительности к изменению ЭС ($B_{Pu} = 6.8$ вместо 4.5 для НФОС) и длины заместителей. Вопрос о влиянии ассоциации требует отдельного обсуждения. Следует лишь отметить, что из-за различий в степени полимеризации иногда наблюдается нарушение порядка ряда: первичные амины экстрагируют сильнее третичных.

Корреляцию для ЭС солей аминов можно представить и в виде зависимости от основности; в упомянутом ряду наблюдается линейное увеличение lgK_{ex} с возрастанием pK . При широком варьировании природы заместителей в молекулах аминов наблюдаются линейные корреляции ЭС в пределах каждого подкласса аминов — первичных, вторичных и т.д. (соответствующие прямые параллельны между собой). Рост ЭС с увеличением pK характерен для анионообменного механизма экстракции, при образовании же координацион-

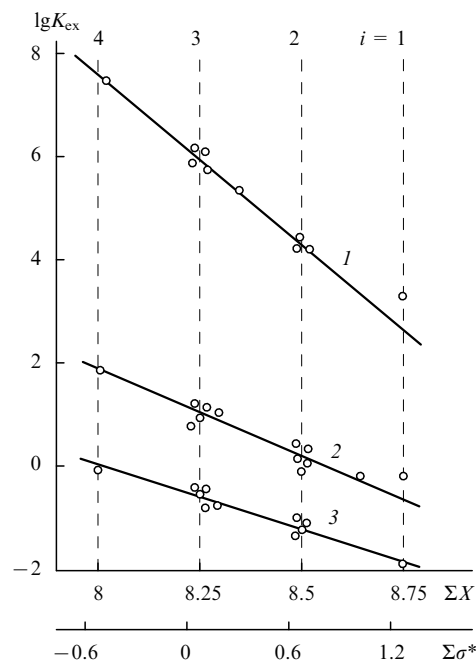


Рис. 8. Зависимость ЭС от суммы электроотрицательностей и константы Тафта экстрагентов при извлечении Pu(VI) (1), U(VI) (2), HNO_3 (3) солями первичных аминов и четвертичных аммониевых оснований $[R_iNH_{4-i}]^+NO_3^-$, где $i = 1, 2, 3, 4$.⁶⁰

ных комплексов внедрения зависимость обратная: прочность комплексов возрастает в ряду третичные < вторичные < первичные амины, т.е. по мере ослабления стерических препятствий к координации.

Экстракционная способность солей аминов зависит также от природы анионов. Шмидт⁵⁹ предложил двухпараметровую корреляцию константы экстракции с параметром гидратации ΔG_{hydr} и влиянием разбавителя (BP):

$$lgK_{ex} = lgK_{ex0} + a\Delta G_{hydr} + bBP. \quad (10)$$

Экстракционная способность солей четвертичных органических оснований $R_4X^+NO_3^-$ (где R — октил) в ряду $X = N, As, P$ была изучена на примере извлечения азотной кислоты, нитратов уранила и плутония.³⁶ Найдено, что ЭС в этом ряду меняется мало. Так, изотермы экстракции азотной кислоты азотнокислыми солями всех трех оснований практически совпадают (рис. 9, а), для нитратов уранила и плутония (рис. 9, б, в) наблюдается незначительное уменьшение ЭС (например, концентрационные константы экстракции монокомплекса уранила $R_2X^+UO_2(NO_3)_3^-$ составляют для этих солей-экстрагентов соответственно 5.3; 5.0 и 4.7). Как видно из рис. 9, существенные изменения происходят лишь в условиях образования второй органической фазы: в ряду $N-As-P$ совместимость образующихся комплексов с разбавителем (CCl_4) заметно возрастает. По-видимому, в данном ряду несколько понижается полярность и соответственно степень полимеризации экстрагентов и комплексов. Первый фактор приводит к снижению ЭС, второй — к улучшению совместности комплексов с растворителем. Незначительность изменений ЭС в данном ряду подтверждает общепринятые представления о преимущественно электростатическом характере взаимодействия между объемистым катионом, находящимся во внешней сфере комплекса, и анионом MA_{z+n}^{n-} . О важной роли водородной связи катион–анион свидетельствует тот факт, что незначительность изменения ЭС в ряду $N > As > P$ не соответствует изменению размеров центрального атома ($N < P < As$), но совпадает с рядом ЭС оксидов R_3XO .

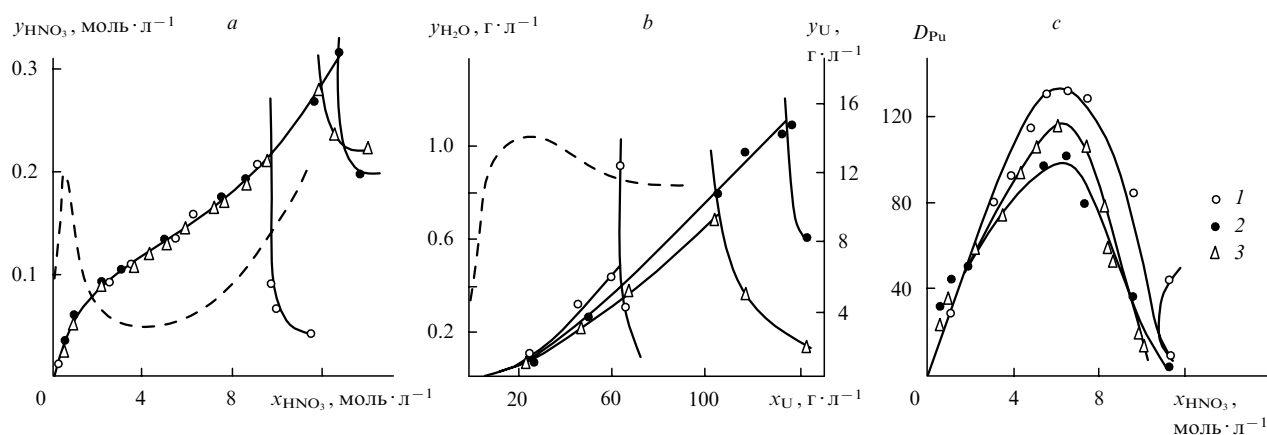


Рис. 9. Изотермы экстракции азотной кислоты (а), нитратов уранила (b) и плутония (c) аммониевыми основаниями $\text{R}_4\text{X}^+\text{NO}_3^-$, где X = N (1), P (2), As (3) (концентрация экстрагента в CCl_4 0.1 моль $\cdot$ л $^{-1}$); пунктир — экстракция воды.

VII. Влияние длины и разветвленности заместителей на экстракционную способность органических соединений

Суммарный стерический эффект заместителей при экстракции нейтральными и ионообменными соединениями определяется действием по крайней мере пяти факторов. Увеличение объема и разветвленности заместителей, как правило, ведет к снижению электроотрицательности заместителя, уменьшению растворимости экстрагента в водной фазе, возрастанию стерических препятствий комплексообразованию, снижению степени полимеризации экстрагента, уменьшению значений вращательной статистической суммы.⁶¹

Первые два фактора способствуют повышению ЭС, а остальные — ее снижению. Очевидно, что при умеренной длине алкильных заместителей наибольшее влияние имеют первые два фактора, значение остальных, как правило, возрастает при объемных и разветвленных заместителях.

Длина углеводородной цепочки заместителя n_C , особенно при нормальном строении, сравнительно слабо влияет на экстракционную способность НФОС и солей аминов. На кривых $K_{\text{ex}} = f(n_C)$ отмечены слабо выраженные максимумы при $n_C = 5-8$ (рис. 10), которые легко объясняются действием перечисленных факторов. Для НФОС коэффициент ρ в уравнении (4) мал: $\rho(\text{UO}_2) = \rho(\text{Pu}) = 0.01$; для солей аминов он заметно выше: $\rho(\text{Pu}) = 0.12$ (см. также рис. 10, b).

В ранних работах по экстракции (см., например,^{23,24}) при исследовании извлечения неразбавленными спиртами и эфи-

рами отмечалось сильное падение константы экстракции при удлинении цепи углеводородного заместителя. Объяснить такую зависимость не могли, так как не была еще понятна химическая природа экстракции. В настоящее время объяснение очевидно: с учетом образования комплексов константа экстракции (точнее, константа распределения) пропорциональна L_0^q , где L_0 — исходная концентрация экстрагента (моль $\cdot$ л $^{-1}$), q — сольватное число. Исходная концентрация экстрагента при удлинении углеводородной цепочки и увеличении молекулярной массы уменьшается (для диэтилового, дипропилового и дибутилового эфиров $L_0^q = 9.8; 7.5; 5.9$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ соответственно). По-видимому, играет роль и третий фактор, поскольку углеводородные цепочки присоединены непосредственно к донорному центру — атому кислорода.

Разветвление углеводородных цепочек влияет не только на ЭС, но и на селективность экстракции (например, ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) более селективна, чем ди-*n*-октилфосфорная).

Влияние стерических препятствий четко проявляется при экстракции нитратов уранила, трехвалентных лантанидов и актинидов амидами алкилфосфорных кислот. Сообщалось⁶²⁻⁶⁵ об очень высокой ЭС таких соединений, в частности гексабутилтрисазида (ГБТА), значительно превышающей ЭС триалкилфосфиноксидов.⁸ Тщательная проверка экстракционных свойств ГБТА⁶⁶ привела к неожиданным результатам. Оказалось, что при извлечении азотной кислоты, когда образуются моносолеваты как с ГБТА, так и с ТОФО, изотермы экстракции практически совпадают (рис. 11); незначительное превышение (в пользу ГБТА) наблюдается лишь при высокой концентрации HNO_3 , т.е. в области образования полу- и третьесольватов. При извлечении же соляной, хлорной и серной кислот, когда образуются дисольваты, ГБТА экстрагирует значительно слабее, чем ТОФО (рис. 12, табл. 5). Снижение экстракции происходит и при извлечении уранилнитрата, когда также образуются дисольваты. Наиболее низкая (на 3–4 порядка) экстракция трехвалентных америция и церия, извлекаемых в виде три-сольватов. Эти результаты можно объяснить только влиянием стерических препятствий, создаваемых амидными радикалами, причем стерический эффект нарастает нелинейно. Например, для уранилнитрата

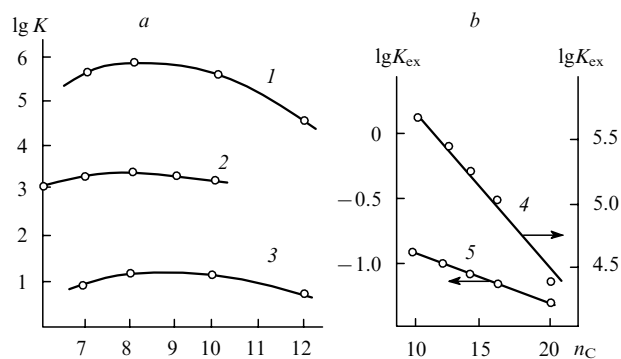


Рис. 10. Влияние длины углеводородной цепи симметричных триалкиламинов на экстракцию нитратов уранила и плутония (а), нитрата плутония и азотной кислоты (b). Экстрагируемое вещество: 1, 4 — Pu(VI) ; 2, 3 — U(VI) ; 5 — HNO_3 ; экстрагент: 1, 3, 5 — амины; 2, 4 — фосфонаты.

⁸ На более высокую комплексообразующую способность амидов указывает и более высокое значение донорного числа по Гутману, хотя значения газовой основности амидов и фосфиноксидов практически не отличаются.⁴¹

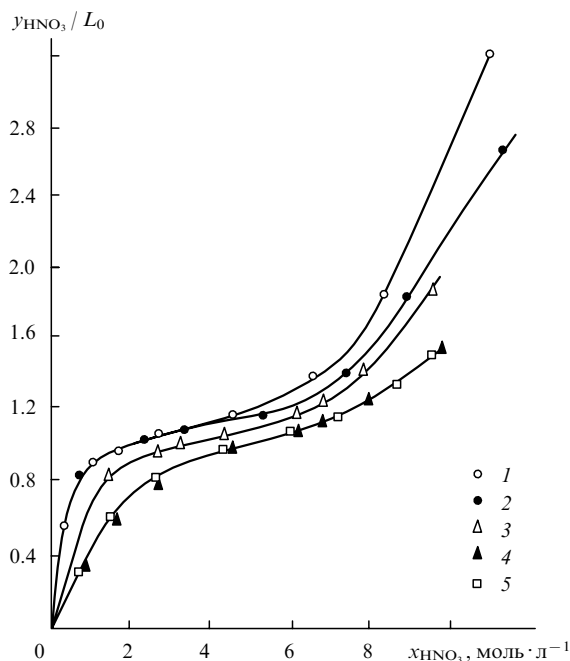


Рис. 11. Изотермы экстракции HNO_3 растворами экстрагентов в бензоле.

Экстрагент: 1 — ГБТА; 2 — ТОФО; 3 — $(\text{NBu}_2)_2\text{BuOPO}$; 4 — $\text{NBu}_2(\text{BuO})_2\text{PO}$; 5 — ДАМФ; концентрация экстрагентов, моль · л⁻¹: 1, 2 — 0.25; 3–5 — 1.0.

$$\lg K_{\text{ex}}[(\text{NR}_2)_n\text{R}_{3-n}\text{PO}] = \lg K_{\text{ex}}(\text{R}_3\text{PO}) - 0.15n^2.$$

Исследованы также пространственное, электронное строение и донорная способность серии карбонильных соединений с амидными группами, а именно ряд кетон–амид карбоновой кислоты–мочевина. Найдено, что неаддитив-

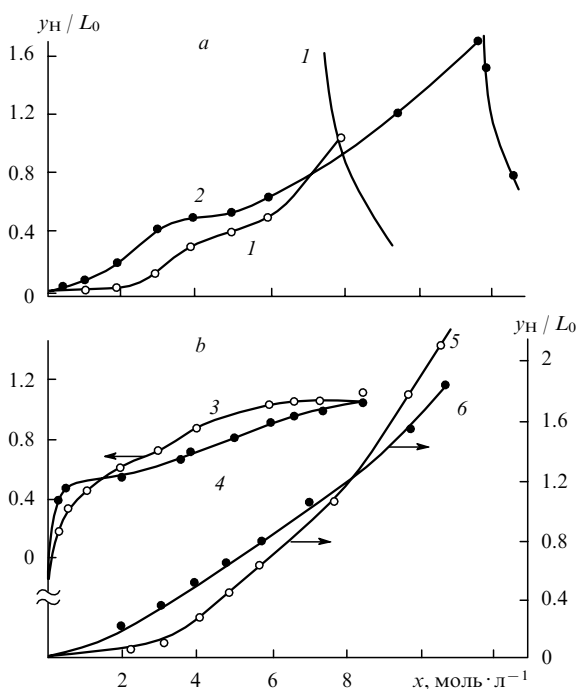


Рис. 12. Изотермы экстракции кислот растворами экстрагентов в бензоле (0.25 моль · л⁻¹).

Кислота: а: 1, 2 — H_2SO_4 ; б: 3, 4 — HClO_4 ; 5, 6 — HCl ; экстрагент: 1, 3, 5 — ГБТА; 2, 4, 6 — ТОФО.

Таблица 5. Константы экстракции кислот растворами ТОФО и ГБТА в бензоле в виде ди- (K_2), моно- (K_1), полу- ($K_{1/2}$) и третьсольватов ($K_{1/3}$).

Кислота	Экстр-агент	K_2	K_1	$K_{1/2} \cdot 10^3$ (см. ^а)	$K_{1/3}$ (см. ^а)
HNO_3	ТОФО	0	18.5	1.7	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	ГБТА	0	18.5	2.9	$3.3 \cdot 10^{-5}$
HClO_4	ТОФО	1620	0.98	0	0
	ГБТА	112	0.91	0.0048	2
HCl	ТОФО	0.146	0.02	$2.2 \cdot 10^{-4}$	—
	ГБТА	0.014	0.0049	—	$2.34 \cdot 10^{-2}$
H_2SO_4	ТОФО	29.7	0.27	$2.8 \cdot 10^{-4}$	—
	ГБТА	1.42	0.07	$3.5 \cdot 10^{-4}$	—

^а Повышение констант $K_{1/2}$ и $K_{1/3}$ для ГБТА, возможно, связано с координацией к атому азота.

ность влияния амидных групп в этих системах (сильное влияние первой амидной группы и слабое — второй) обусловлена геометрическими препятствиями сопряжению в замещенных амидах и мочевилах. Эти препятствия возрастают с увеличением числа амидных групп и длиной углеводородных радикалов (подробнее эта система рассмотрена ниже). Особенностью экстракции с участием амидов является сильное влияние длины амидных радикалов на совместимость с растворами HNO_3 и даже на стехиометрию комплексобразования.⁶⁷ Так, если при экстракции уранилнитрата амидом $\text{OstC}(\text{O})\text{NR}_2$, где $\text{Ost} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, при $\text{R} = \text{Bu}$ преимущественно образуется дисольват ($K_2 = 9.6$, $K_3 = 0.07$), то при $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ — в основном трисольват ($K_3 = 6.3$, $K_2 = 1.2$). Учитывая возрастание стерических препятствий, можно предположить, что молекула экстрагента в трисольвате координируется через молекулу воды.

VIII. Использование квантово-химических расчетов для прогнозирования экстракционной способности

Выше показано, что уравнения, подобные уравнениям (4) и (5), были получены для нейтральных кислородсодержащих соединений, солей аминов и четвертичных аммониевых оснований. Вместе с тем электроотрицательности и константы заместителей могут быть использованы при прогнозировании ЭС лишь для узких рядов соединений с одним реакционным центром. Использование этих параметров также ограничено из-за допущения аддитивности влияния заместителей. Такое допущение в ряде случаев неприемлемо.^{67, 68} Так, в ряду карбонильных соединений кетон–амид–мочевина влияние первой и второй амидных групп неравноценно,⁶⁴ т.е. аддитивность отсутствует. Поэтому целесообразно использовать характеристики, рассчитанные квантово-химическими методами, свободными от допущения аддитивности влияния заместителей.

Рассмотрение корреляции ЭС с квантово-химическими параметрами в различных рядах нейтральных соединений позволяет сделать некоторые выводы. Можно проверить высказанное в ранних работах предположение, что ЭС определяется электронной плотностью (зарядом) на функциональном атоме. С этой целью были проведены расчеты эффективных зарядов на атоме кислорода фосфорильной группы в рядах НФОС. Оказалось, что в общем случае точность оценок эффективных зарядов в разных методах молекулярных орбиталей может быть недостаточной для надежного прогнозирования (это усугубляется и условностями самого метода анализа заселенностей по Малликену).

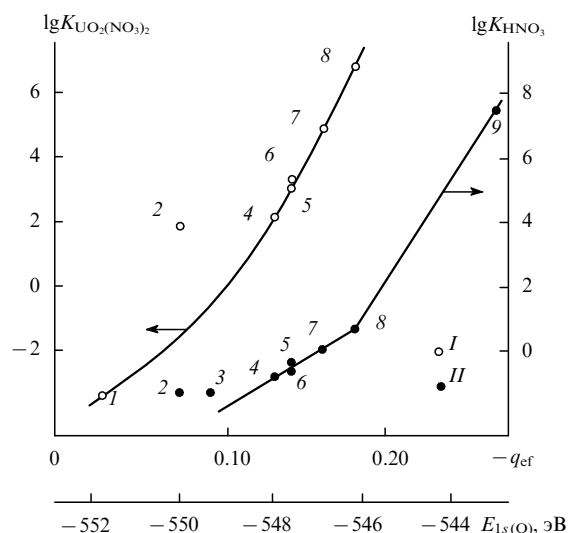


Рис. 13. Зависимость константы экстракции уранилнитрата (I) и азотной кислоты (II) от энергии остовных 1s-уровней атома кислорода и эффективного заряда на атоме кислорода. Экстрагент: 1 — R_2CO , 2 — $(NR_2C)RCO$, 3 — $(NR_2)_2CO$, 4 — $(RO)_3PO$, 5 — R_2SO , 6 — $(RO)_2RPO$, 7 — $(RO)R_2PO$, 8 — R_3PO , 9 — R_3NO .

Более надежной характеристикой распределения электронной плотности в молекуле является энергия остовных молекулярных уровней, значения которой зависят не только от эффективного заряда на атоме, но и учитывают влияние поля других атомов.

Корреляция энергии остовных 1s-уровней донорного атома кислорода ($E_{1s, O}$) с ЭС характерна для широкого ряда экстрагентов с различными реакционными центрами (рис. 13). Нелинейный характер зависимости $\ln K_{ex}$ от $E_{1s, O}$ обусловлен, по-видимому, отмеченными выше изменениями механизма комплексообразования при возрастании основности экстрагента. В то же время выпадение точек, соответствующих амидам и мочевинам, свидетельствует об ограниченности корреляций, выведенных на основе характеристик изолированных молекул экстрагентов. Дело в том, что для подобных соединений значительная стабилизация системы за счет сопряжения связей происходит непосредственно при комплексообразовании. Поэтому более обоснованным кажется использование для прогнозирования ЭС энергий тестовых реакций, позволяющих, кроме того, одновременно учесть такие составляющие энергии ЭДА-взаимодействия, как электростатическая, переноса заряда, геометрической перестройки лиганда и поляризуемость. Действительно, точки, соответствующие амидам и мочевинам, выпадающие на рис. 13, на рис. 14 находятся близко к общей кривой зависимости ЭС от энергии простейшей тестовой реакции протонирования.

Ряд кетон-амид карбоновой кислоты-мочевина (три точки на рис. 15) заслуживает более подробного рассмотрения, поскольку это один из примеров неаддитивности влияния заместителей. Эффекты от введения в молекулу кетона первой и второй амидной группы неравноценны. Введение первой группы увеличивает экстракцию уранилнитрата на три порядка, вторая группа мало что дает.[†] Так же ступенчато изменяются коэффициенты распределения (D), частоты колебаний карбонильной группы (ν_{CO}), сольватный сдвиг частоты гидроксильной группы фенола при комплексообразовании ($\Delta\nu_{OH}$), донорное число по Гутману (D_N) и изменение энтропии комплексообразования с BF_3 (ΔH) (табл. 6). Ясно, что поскольку стандартные корреляционные подходы предполагают аддитивность влияния заместителей, они в этом случае неработоспособны. Рассчитанные же квантово-химическим методом характеристики — заряды на атоме кислорода, энергии остовных уровней и СП — изменяются в

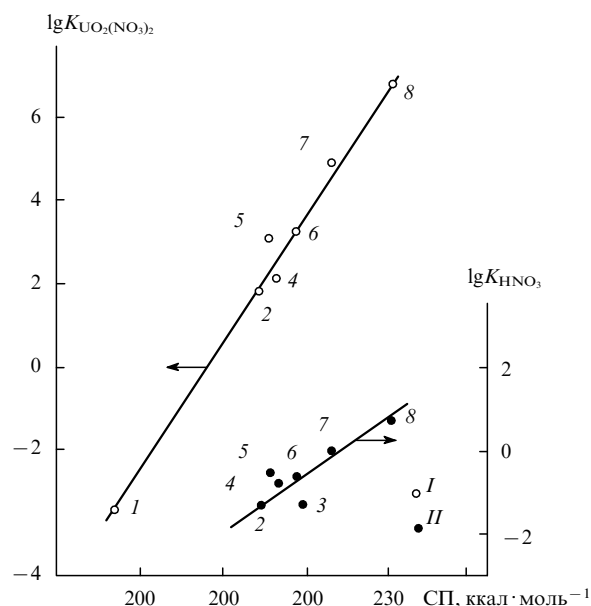


Рис. 14. Зависимость константы экстракции уранилнитрата (I) и азотной кислоты (II) от СП, рассчитанного методом AM1. Экстрагент: 1 — R_2CO , 2 — $(NR_2C)RCO$, 3 — $(NR_2)_2CO$, 4 — $(RO)_3PO$, 5 — R_2SO , 6 — $(RO)_2RPO$, 7 — $(RO)R_2PO$, 8 — R_3PO .

зависимости ($\Delta\nu_{OH}$), донорное число по Гутману (D_N) и изменение энтропии комплексообразования с BF_3 (ΔH) (табл. 6). Ясно, что поскольку стандартные корреляционные подходы предполагают аддитивность влияния заместителей, они в этом случае неработоспособны. Рассчитанные же квантово-химическим методом характеристики — заряды на атоме кислорода, энергии остовных уровней и СП — изменяются в

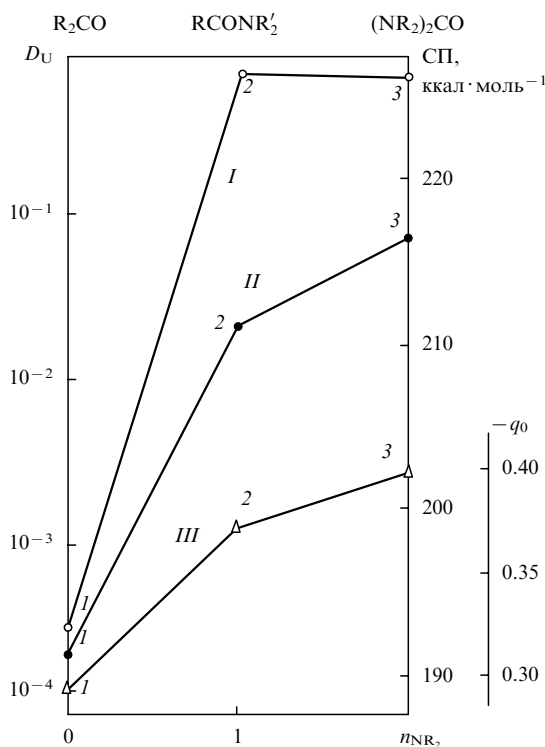


Рис. 15. Зависимости коэффициента распределения нитрата уранила (I), срoдства к прoтону (II) и эффективного заряда атома кислорода (III) от строения экстрагентов. Экстрагент: 1 — кетон, 2 — амид карбоновой кислоты, 3 — мочевина.

[†] Главной причиной слабого влияния второй амидной группы являются стерические препятствия сопряжению неподеленной пары электронов атомов азота амидной группы с π -системой карбонильной связи.

Таблица 6. Свойства карбонильных соединений.

Соединение	$D \cdot 10^2$		ν_{CO} , см ⁻¹	$\Delta\nu_{OH}$, см ⁻¹	D_N	ΔH , ккал · моль ⁻¹
	U(VI)	Pu(VI)				
R ₂ CO	0.037	0.068	1730	74	17.0	18.2
NR ₂ C(O)R	88.5	26.0	1640	200	27.8	26.8
(NR ₂) ₂ CO	89.0	56.4	1642	208	29.6	26.0

данном ряду так же ступенчато, как и физико-химические свойства (см. рис. 15) и могут быть использованы для корреляции с экстракционными данными (причем СП — для корреляции в широком ряду соединений с различными реакционными центрами). Для рассматриваемого ряда соединений ярко проявляются преимущества квантово-химического подхода к интерпретации и прогнозированию ЭС.^{68,69}

Наряду с протонированием в качестве тестовых могут быть использованы реакции с простейшими кислотами Льюиса — H₂O, HNO₃ (см.¹⁶), Li⁺, LiH, LiCl, AlBr₃, AlH₃ и др.²² Современными полумпирическими методами MNDO и AM1 проведены квантово-химические расчеты термодинамических параметров комплексообразования НФОС с указанными акцепторами.⁶⁹ Найдено, что данная реакционная серия изоэнтропийна, что доказывает обоснованность корреляции ЭС с энтакпиями комплексообразования.

Преимуществом прогнозирования ЭС по величинам СП является относительная простота расчета СП. Вместе с тем выявлены и ограничения. Как показали расчеты, в комплексах со слабым ЭДА-взаимодействием алкилзамещенные фосфиноксиды образуют более прочные комплексы, чем фенилзамещенные аналоги, т.е. фенильная группа выступает как электроотрицательный заместитель.²² Это проявляется и во всех известных случаях экстракции металлов монодентатными НФОС.^{6,12,34} Например, в ряду НФОС введение одной фенильной группы вместо алкильной приводит к уменьшению константы экстракции уранилнитрата в 17 раз, америция — в 8 раз. При образовании же прочных комплексов с протоном наблюдается инверсия: фенильные заместители становятся донорными. Поэтому при наличии в реакционной серии амфотерных заместителей в качестве тестовых следует использовать реакции не с протоном, а с более слабым акцептором. Идеальная с этой точки зрения тестовая реакция с водой имеет существенный недостаток — малое изменение энтальпии комплексообразования в пределах реакционной серии.

IX. Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения и эффект аномального арильного упрочнения

Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (БДНФОС) являются мощными экстрагентами. Анализ зависимостей коэффициентов распределения америция, представленных на рис. 16 и 17, показывает, что при экстракции БДНФОС эти коэффициенты на 3–6 порядков выше, чем при экстракции монодентатными НФОС. Они перспективны, в частности, для глубокого извлечения актинидов из отходов радиохимических производств. Одновременно они представляют значительный интерес благодаря необычной зависимости ЭС от строения экстрагентов. Отклонения от зависимостей (4) и (7) были обнаружены при изучении экстракционной способности диоксидов алкилендифосфинов R₂P(O) · (CH₂)_nP(O)R₂ (см.[†]) и карбамоилметилфосфиноксидов R'R''P(O)CH₂C(O)NR₂' (сокращенно R'R''/R'''). Правда, при

[†] Ниже для сокращения принято следующее: если $n = 1$ и $R' = R''$, то экстрагент обозначается 4R, если $R' \neq R''$, то — 2R'R''; если $n > 1$, а $R' = R'' = Ph$, то экстрагент обозначается 4Ph(CH₂)_n.

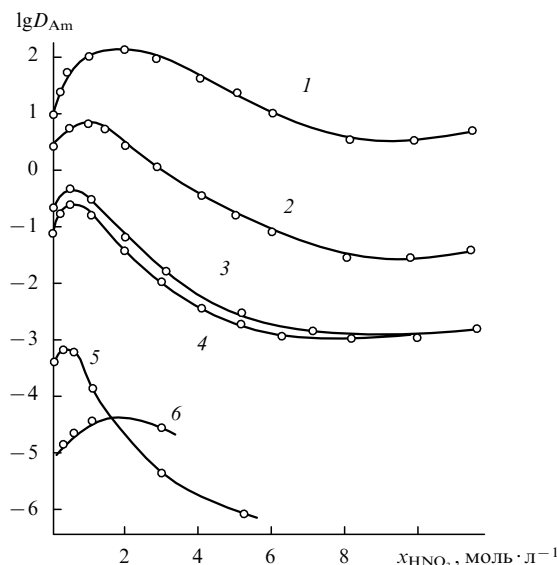


Рис. 16. Зависимость коэффициента распределения америция при экстракции растворами диоксидов метилдифосфинов в дихлорэтане (0.01 моль · л⁻¹), трифенилфосфиноксид и ТОФО в дихлорэтане (0.02 моль · л⁻¹) от кислотности.

Экстрагент: 1 — 4Ph, 2 — 2Ph2Oct, 3 — 4Oct, 4 — 4Bu, 5 — ТОФО, 6 — трифенилфосфиноксид.

образовании комплексов с монодентатной координацией, характерной для извлечения минеральных кислот (HNO₃, HClO₄)^{70,71} качественно выполняются закономерности (4) и (7). Введение вместо алкильных групп электроотрицательных заместителей при атоме фосфора приводит к снижению экстракции (в частности, в ряду 4Oct–2Oct2Ph–4Ph, рис. 18). При этом для HNO₃ соотношение (4) выполняется количественно: зависимость логарифма константы экстракции от суммы электроотрицательностей или констант Тафта заместителей линейна.⁷⁰ Для HClO₄ наблюдались отклонения от линейности (рис. 19): введение первых двух фенильных групп сильно снижает ЭС, введение двух последующих групп дает более слабый эффект. При экстракции трехвалентных актинидов и лантанидов образуются комплексы с бидентатной координацией. В этом случае замена алкильных групп более электроотрицательными, такими как AlkO- или Cl(CH₂)₂,

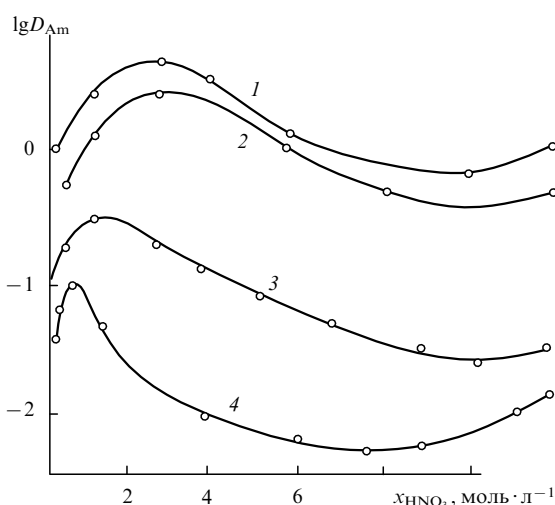


Рис. 17. Зависимость коэффициента распределения нитрата америция при экстракции растворами карбамоилметилфосфиноксидов в дихлорэтане (0.05 моль · л⁻¹).

Экстрагент: 1 — Tol₂/Bu₂, 2 — Ph₂/Bu₂, 3 — OctPh/Bu₂, 4 — Oct₂/Bu₂.

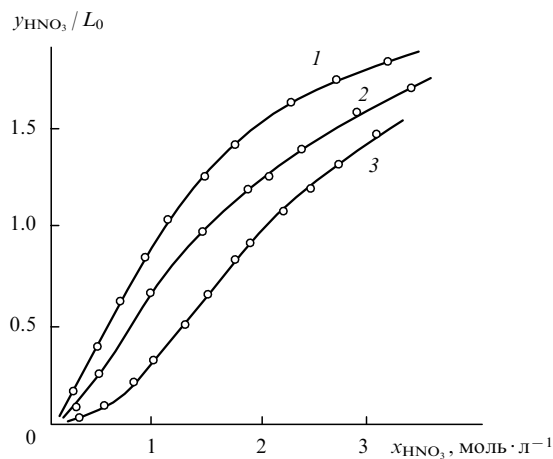


Рис. 18. Изотермы экстракции азотной кислоты растворами диоксидов метилendifосфинов в дихлорэтане (0.025 моль · л⁻¹). Экстрагент: 1 — 4Oct, 2 — 2Oct 2Ph, 3 — 4Ph.

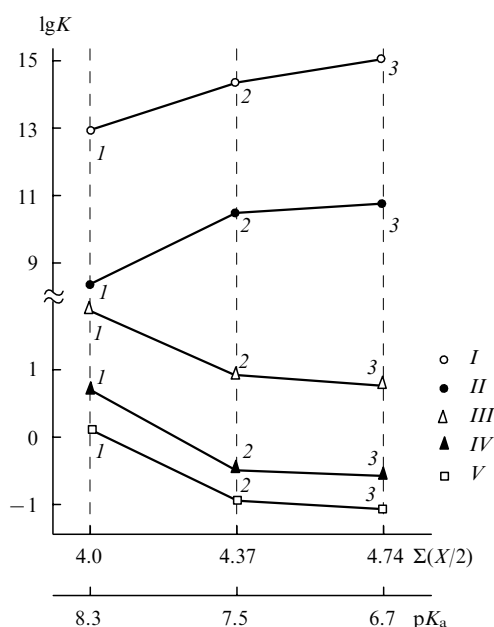


Рис. 19. Зависимость эффективных констант экстракции хлорной кислоты и америция от основности и суммы электроотрицательностей заместителей диоксидов метилendifосфинов.⁷¹

Экстрагируемое вещество: I — трисольват америция; II — дисольват америция; III — молекулярная форма дисольвата хлорной кислоты; IV — моносольват хлорной кислоты; V — ионная форма дисольвата хлорной кислоты; экстрагент: 1 — 4Oct, 2 — 2Oct 2Ph, 3 — 4Ph.

также приводит к снижению ЭС (табл. 7). Однако при введении в молекулу экстрагентов №1 и 4 вместо алкильных фенильных или других арильных заместителей (имеющих такую же электроотрицательность, как и группа Cl(CH₂)₂) происходит нарушение зависимостей (4) и (7). Несмотря на рост электроотрицательности заместителей и снижение основности диоксидов метилendifосфинов, коэффициенты распределения и константы экстракции трехвалентных америция и лантанидов возрастают почти на два порядка (см. рис. 16, 20). Этот эффект, впервые обнаруженный авторами статьи⁷⁴ и обсуждавшийся в работах^{22, 72–79, 81–87}, назван аномальным арильным упрочнением (ААУ). Данные, приведенные в табл. 7, свидетельствуют о том, что эффект связан не с электроотрицательностью, а с химической природой арильных групп.

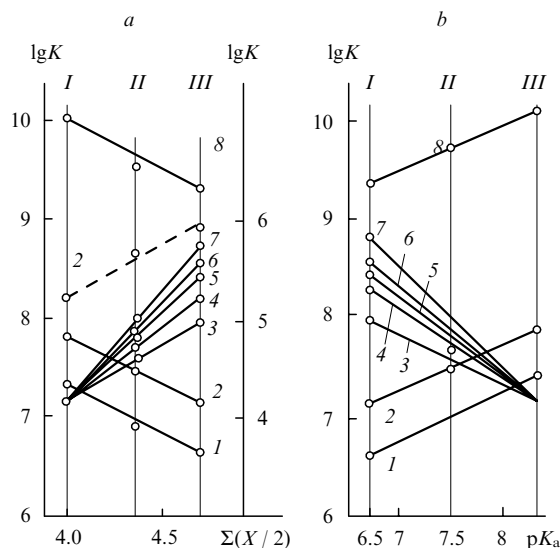


Рис. 20. Зависимость констант экстракции актинидов и лантанидов растворами диоксидов метилendifосфинов от суммы электроотрицательностей заместителей (a) и основности (b). Разбавитель: дихлорэтан (сплошные прямые, шкала слева), хлороформ (пунктир, шкала справа); экстрагент: I — 4Ph, II — 2Oct 2Ph, III — 4Oct; экстрагируемое вещество: 1 — Pu(VI); 2 — U(VI); 3 — Pr(III); 4 — Pm(III); 5 — Eu(III); 6 — Cm, Pu(III); 7 — Am(III); 8 — Pu(IV).

Таблица 7. Эффективные константы экстракции америция(III) из азотнокислых растворов R'₂P(O)CH₂P(O)R''₂ в виде дисольватов (определены методом разбавления в дихлорэтане).^{72–74}

№	Экстрагент		ΣX	K _{ex}
	R'	R''		
1	Oct	Oct	8.0	1.6 · 10 ⁷
2	BuO	Bu	9.6	5.0 · 10 ³
3	Cl(CH ₂) ₂	Cl(CH ₂) ₂	9.32	3.5 · 10 ³
4	Oct	Ph	8.66	1.0 · 10 ⁸
5	Ph	Ph	9.32	6.5 · 10 ⁸
6	Bz	Bz	—	8.0 · 10 ³
7	EtO	Ph	9.46	2.2 · 10 ³

Яцимирский и Кабачник с сотр.,⁸⁰ изучая по электропроводности комплексообразование диоксидов метилendifосфина с некоторыми металлами в ацетонитриле, нашли, что для NaI константа комплексообразования с 4Ph несколько больше, чем для алкильного диоксида. Однако они не обратили внимание на этот результат, не указали его в выводах и не заметили аномалии. Произошло это, возможно, потому, что зависимость комплексообразования от основности лиганда не изучалась (а может быть, и потому, что эффект мало отличался от ошибки эксперимента, которую авторы, учитывая обилие допущений в методике, весьма оптимистично оценили в пределах 20%). Авторы ограничились предположением, что образуется экзотическое соединение: шестичленный цикл замыкается не двумя атомами хлора на катион металла, а через анион — на фосфор. Спустя десятилетие с лишним после того, как аномалия была обнаружена в работе⁷⁴, авторы исследования⁸⁰ провели систематическое изучение, заменив ацетонитрил на тетрагидрофуран, и нашли,⁸¹ что эффект ААУ наблюдается при комплексообразовании ионов щелочных металлов и меди с диоксидами метилendifосфинов и карбамоилметилфосфиноксидами в ионизирующих растворителях (табл. 8).

Эффект ААУ наблюдается в различных средах — HNO₃ (см. рис. 16), HCl и H₂SO₄ (рис. 21), особенно велик этот эффект в хлорнокислой среде (рис. 22), что, как мы пола-

Таблица 8. Значения логарифмов констант устойчивости комплексов щелочных металлов ML^+ с $R'R''P(O)CH_2C(O)NEt_2$ и $R_2P(O)CH_2P(O)R_2$ в тетрагидрофуране.⁸¹

M	Ph ₂ /Et ₂	PhBu/Et ₂	Bu ₂ /Et ₂	4Ph	4Bu
Li	3.69	3.38	3.11	4.72	3.92
Na	3.59	3.24	3.08	—	—
K	2.73	2.48	2.35	—	—

гаем, объясняется повышением сольватного числа вследствие понижения дентатности связи металл—анион (константа экстракции трисольвата составляет $\sim 10^{13}$). Возрастание $\lg K_{ex}$ по мере введения фенильных групп происходит нелинейно (основной вклад дают первые две группы).⁷⁷ Эффект ААУ зависит также от природы трехвалентного элемента (см. рис. 20).^{74, 78} В случае четырех- и шестивалентных актинидов при замене алкильных групп на фенильные коэффициенты распределения возрастают, а константы экстракции незначительно уменьшаются («видимое» упрочнение, рис. 23). Это объясняется тем, что для данных элементов добавка к ΔG , обусловленная ААУ (~ 3 ккал·моль⁻¹ на две фенильные группы согласно оценке авторов работы⁷⁸) недостаточна для преодоления отрицательного индуктивного эффекта фенильных групп (напомним, что коэффициент чувствительности к электроотрицательности B при экстракции НФОС для америция равен 3.1, а для четырех- и шестивалентных актинидов — 4.6, т.е. значительно больше). Повышение же коэффициента распределения достигается за счет подавления экстракции HNO_3 электроотрицательными арильными группами и соответствующего повышения концентрации свободного экстрагента.⁸²

При использовании в качестве разбавителя хлороформа истинное ААУ наблюдается для четырех- и шестивалентных актинидов (см. рис. 20, а). Это можно объяснить усилением взаимодействия кислород—хлороформ в ряду 4Ph—2Ph₂Oct—4Oct и соответствующим снижением ЭС кислорода. Вероятно, при использовании хлороформа сольватное число повышается от двух до трех^{5, 76} вследствие деполимеризации экстрагента.⁷⁶ Не исключено и взаимодействие хлороформа с метиленовым мостиком диоксида.⁷⁸

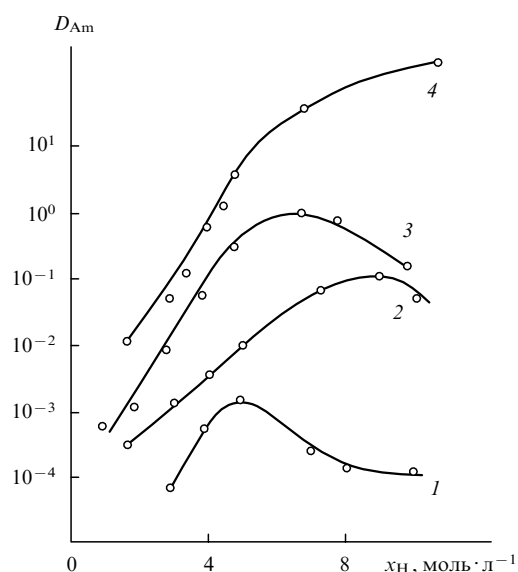


Рис. 21. Зависимость коэффициента распределения америция при экстракции растворами диоксидов метилendifосфинов в дихлорэтане (0.01 моль·л⁻¹) из сернокислых (1, 3) и солянокислых (2, 4) растворов от кислотности: 1, 3 — 4Oct; 2, 4 — 4Ph.

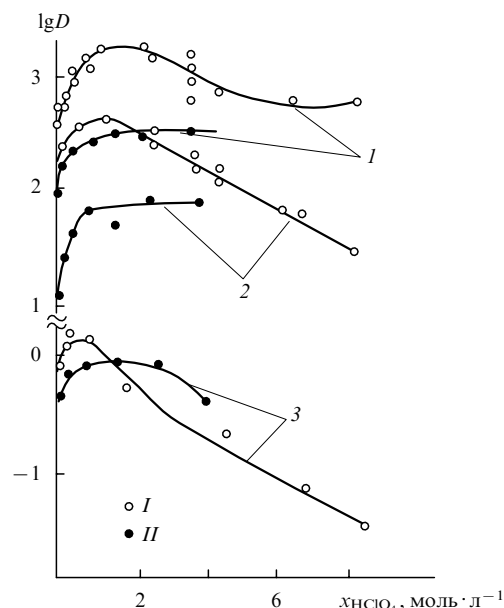


Рис. 22. Зависимости коэффициентов распределения америция (I) и европия (II) при экстракции растворами диоксидов метилendifосфинов в дихлорэтане (0.001 моль·л⁻¹) из хлорнокислых растворов.⁷⁵ Экстрагент: 1 — 4Ph; 2 — 2Oct2Ph; 3 — 4Oct.

Неожиданный результат был обнаружен при экстракции макроколичеств нитрата европия растворами диоксидов тетраалкил- и тетрафенилметилendifосфинов в дихлорэтане. Если при экстракции микроколичеств америция этими экстрагентами в дихлорэтане наблюдалось образование дисольватов (согласно данным о влиянии разбавления в дихлорэтане), то при экстракции нитрата европия по мере насыщения экстрагента европием происходит быстрое уменьшение коэффициента распределения, обусловленное образованием трисольвата (на изотерме экстракции обнаруживается небольшое плато, рис. 24), затем коэффициенты распределения для экстрагентов совпадают.⁷⁶

Аномальное арильное упрочнение при экстракции америция отмечается и для карбаомилметилфосфиноксидов (см. рис. 17);^{84–87} как и для диоксидов метилendifосфинов эффект усиливается в хлорнокислой среде.^{88–90} Однако из-за более слабой экстракционной способности карбаомилметилфосфиноксидов в сравнении с диоксидами метилendifосфинов экстракция из сернокислой среды обнаружена не была. Нако-

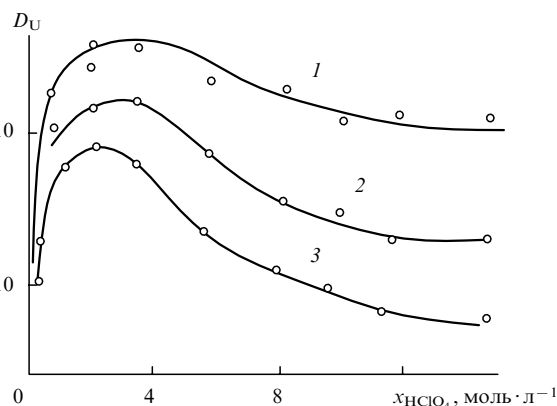


Рис. 23. Зависимость коэффициента распределения урана при экстракции нитрата уранила диоксидами метилendifосфинов (видимое ААУ). Экстрагент: 1 — 4Ph; 2 — 2Oct2Ph; 3 — 4Oct.

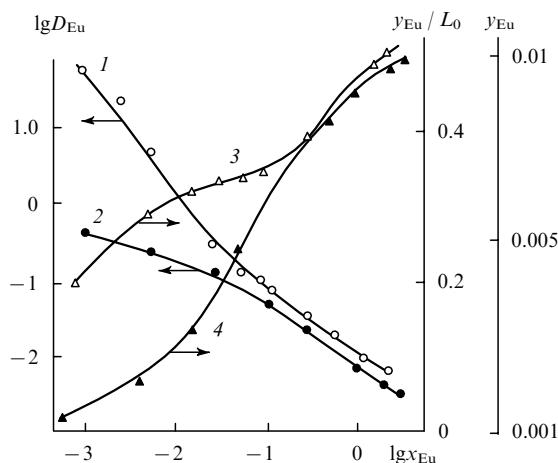
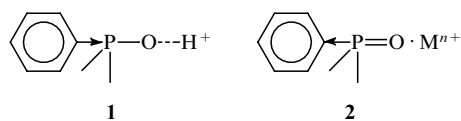


Рис. 24. Коэффициенты распределения (1, 2) и изотермы экстракции (3, 4) макроколичеств европия растворами диоксидов метилендифосфинов в дихлорэтане (0.02 моль · л⁻¹). Экстрагент: 1, 3 — 4Ph; 2, 4 — 4Oct.

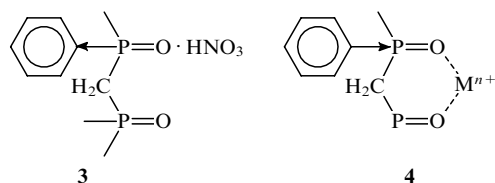
нец, ААУ было обнаружено⁸¹ при комплексообразовании ионов щелочных металлов и CuCl^+ с карбамоилметилфосфиноксидами и диоксидами метилендифосфинов (табл. 8).

Возникновение ААУ и нарушение закономерностей (4) и (7) при экстракции с помощью БДНФОС свидетельствует о существенной перестройке молекулы экстрагента при комплексообразовании. Поэтому как и при экстракции амидами, становится неправильным прогноз ЭС на основе характеристики изолированной молекулы экстрагента.

Какова же природа ААУ? Калориметрические измерения (к сожалению, только одна работа⁷⁶) указывают на связевую природу данного эффекта. Возможным объяснением, впервые данным нами в работе²², является амфотерность арильных групп. В зависимости от акцепторной способности группировки, к которой присоединена фенильная группа, последняя может выступать как донор и как акцептор электронов.²² Квантово-химический расчет показал,²² что в комплексе монодентатного НФОС с протоном (структура 1) фенильная группа является электронодонором. При замене протона на катион металла (структура 2) или молекулу кислоты фенил выступает как электроотрицательный заместитель.



Это означает, что акцепторная способность присоединенной к фенилу группировки в структуре 2 ниже, чем в структуре 1 и недостаточна для превращения Ph из электроноакцепторного в электронодонорный заместитель. То же самое наблюдается при комплексообразовании БДНФОС с монодентатной координацией (например, при экстракции азотной кислоты, структура 3).



При бидентатной же координации экстрагента к металлу (структура 4) возникающий шестичленный цикл обладает

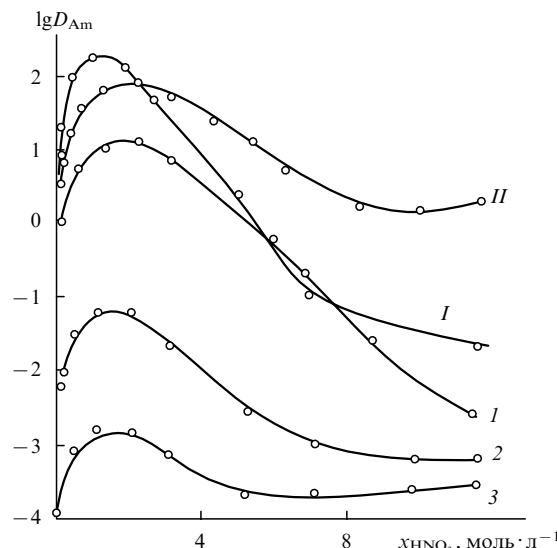


Рис. 25. Влияние длины и строения мостика на экстракцию америция $\text{cis-R}_2\text{P(O)CH=CHP(O)R}_2$ и $\text{Ph}_2\text{P(O)CH}_n\text{P(O)Ph}_2$. Экстрагент: I — *cis*-4Tol с виниленовым мостиком; II — *cis*-4Ph с виниленовым мостиком; 1–3 — $4\text{Ph}(\text{CH}_2)_n$, где $n = 1$ (1), 2 (2), 3 (3).

повышенной акцепторной способностью и фенил превращается из акцептора в донор электронов.

Исчезновение ААУ при отделении фенильной группы от атома фосфора группой CH_2 (при экстракции тетрабензильного диоксида метилендифосфина) указывает на π – π -сопряжение Ph-группы с группой PO, возникающее при образовании комплекса (шестичленного цикла), а также на делокализацию электронной плотности с Ph-группы в цикл. Уменьшение ААУ почти на 3 порядка при замене метиленового мостика между атомами фосфора этиленовым, полное исчезновение при введении пропиленового (рис. 25) и восстановление ААУ при введении виниленового (несмотря на удлинение цикла до семичленного), а также высокая подвижность протонов метиленового мостика[†] в комплексе также свидетельствуют о химической природе эффекта. Можно предположить, что происходит «ароматизация» цикла — образование единой системы сопряженных связей.

Таким образом, имеются аргументы в пользу химической (электронной) природы эффекта ААУ. В то же время ряд доводов указывает на его энтропийный характер. Во-первых, такой вывод был сделан в работе⁷⁴ на основе определения энтальпии экстракции по температурной зависимости концентрационной константы экстракции трехвалентного америция в ряду 4Oct–2Oct2Ph–4Ph (табл. 9). Во-вторых, изменения экстракции HNO_3 , ИК-спектров группы PO и рентгеноэлектронных спектров свидетельствуют об уменьшении донорной способности кислорода фосфорильной группы в данном ряду (что, правда, не исключает упрочне-

Таблица 9. Константы экстракции америция и рассчитанные по их температурной зависимости энтальпии экстракции (0.01 моль · л⁻¹ раствор экстрагентов в дихлорэтане).⁷⁴

Параметр	4Oct	2Oct2Ph	4Ph	$4\text{Ph}(\text{CH}_2)_2$
K_{Am}	$1.5 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^8$	$6.3 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^5$
$-\Delta H$ (расчет), ккал · моль ⁻¹	15.0	14.2	13.0	11.6

[†] Как показала Щербакова,⁷⁶ эти протоны приобретают способность к дейтерообмену, отсутствующую у изолированной молекулы экстрагента.

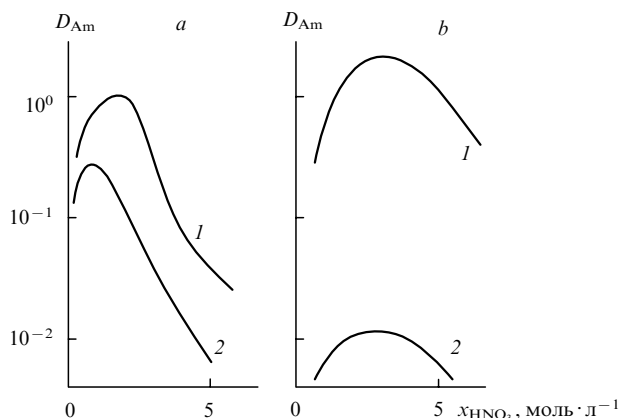


Рис. 26. Изотермы экстракции америция(III) 0.01 М растворами диоксидов метилendifосфинов в бензоле (а) и хлороформе (б). Экстрагент: 1 — 4Ph; 2 — 2Ph₂OEt.

ния при комплексобразовании и замыкания цикла на катион металла).

Чиаризия и Хорвиц,⁹¹ изучая экстракцию Am(III) карбамоилметилфосфиноксидами, обнаружили, что ААУ наблюдается только при высокой полярности разбавителя (когда параметр разбавителя $BP > 3$, например в нитрометане, нитробензоле и хлороформе). В малополярных средах (тетрахлорэтилене, четыреххлористом углеороде, *o*-ксилоле) эффект отсутствует; при этом сольватное число повышается от 2 до 3. С учетом этих данных авторы сделали вывод, что ААУ является эффектом разбавителя. Однако, анализируя их результаты⁸³, мы нашли, что при экстракции диоксидами метилendifосфинов эффект ААУ наблюдается и при использовании малополярного разбавителя бензола (рис. 26). Возможно, что результаты работы⁹¹ объясняются потерей бидентатной координации при повышении сольватного числа. Вместе с тем японские исследователи,^{92, 93} изучив спектры ЯМР, показали, что карбамоилметилфосфиноксиды в трисольватах координируются к атому церия и европия бидентатно. Правда, в качестве разбавителя использовался высокополярный дейтерохлороформ, что может быть причиной сохранения бидентатной координации.

Таким образом, причины ААУ полностью не установлены, не разграничены вклады электронного и энтропийного эффектов. Независимо от этого эффект ААУ полезен на практике. В отличие от монодентатных НФОС, включая фосфиноксиды, хорошо экстрагирующих четырех и шестивалентные актиниды, но плохо — трехвалентные актиниды и лантаниды, бидентатные НФОС, особенно содержащие арильные группы, экстрагируют трехвалентные актиниды с очень высокими коэффициентами распределения.

На экстракционную способность БДНФОС влияют длина и структура алкиленового мостика. Оказалось, что это влияние зависит как от природы заместителей в молекуле БДНФОС, так и от свойств извлекаемого соединения. Например, при экстракции уранилнитрата диоксидами алклендифосфинов с алкильными заместителями влияние длины мостика слабое, а наибольшая ЭС наблюдается в случае этиленового мостика (рис. 27, а).⁹⁴ Хелатный эффект при этом мал (< 10), но если нитрат уранила заменить перхлоратом, то хелатный эффект составит 10^5 и подавляется при удлинении мостика, т.е. наблюдается эффект ААУ, подавляемый при удлинении мостика. В случае арильных заместителей влияние длины мостика очень сильное (см. рис. 25 и 27), вероятно потому, что подавляется эффект ААУ; в случае пропиленового мостика ЭС наиболее низка и соответствует электроотрицательности арильных заместителей. При введении виниленового мостика в *cis*-положение, как мы уже упоминали, восстанавливается сопряжение и ААУ, но в

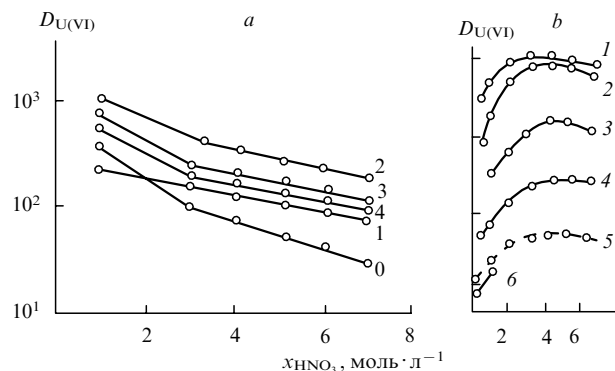


Рис. 27. Влияние длины и строения мостика на экстракцию U(VI) диоксидами дифосфинов.

а — Экстракция диоксидами тетрагексилалкилендифосфина (числа у кривых — длина алкиленового мостика; 0 — экстракция ТОФО); б — экстракция диоксидами с виниленовыми и алкиленовыми мостиками.

Экстрагент: 1 — *cis*-4Tol, 2 — *cis*-4Ph, 3 — 4Ph, 4 — 4Ph(CH₂)₂, 5 — EtPh₂PO, 6 — *trans*-4Ph.

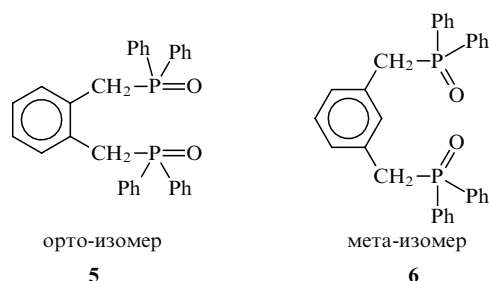
случае уранилнитрата достигается значительно более высокая ЭС, чем для диоксида 4Ph,⁹⁵ а при извлечении америция — более низкая ЭС⁸⁸ (рис. 27, б и 25), причем в азотнокислой среде на порядок, а в хлорнокислой — даже на три порядка. Диоксид с виниленовым мостиком «догоняет» диоксид 4Ph только при замене фенильных заместителей толильными (см. рис. 25). Видимо, здесь играют роль и электронные и стерические эффекты. Заметим также, что различие форм кривых $D = f([HNO_3])$ для UO_2^{2+} и Am^{3+} объясняется различием в стехиометрии: с UO_2NO_3 наряду с дисольватом образуется и моносольват,⁹⁵ что ослабляет вытесняющее влияние HNO_3 и сдвигает максимум коэффициента распределения в сторону более высоких концентраций азотной кислоты.

Изучение влияния замены водорода в метиленовом мостике диоксидов метилendifосфинов и карбамоилметилфосфиноксидов на различные заместители, например, в соединениях $Ph_2P(O)CHY(O)PPh_2$ ($Y = C_3H_7$, CH_3 или Cl), при экстракции актинидов показало, что во всех случаях такая замена приводит к значительному снижению коэффициентов распределения.^{87, 97–98} Мы нашли⁹⁷, что при $Y = C_6H_5$ исчезает ААУ, т.е. для возникновения эффекта нужны оба протона метиленового мостика. Несмотря на снижение ЭС (особенно сильное — на 4 порядка — в хлорнокислой среде) селективность уменьшается. Однако в случае метилendifосфиноксида 4Ph при введении пиридиновой группы в метиленовый мостик существенно увеличивается коэффициент разделения пары транслутониевые/редкоземельные элементы.¹⁰⁰ Для щелочных металлов введение метильных групп в мостик повышает устойчивость комплексов.⁸¹ Видимо, играют важную роль стерические факторы.

На примере экстракции урана было изучено¹⁰¹ влияние заместителей в бензольном кольце на ЭС диоксидов тетраарилметилendifосфинов 4Ag в хлороформе (извлекаются трисольваты, по данным работы¹⁰¹ для 4Ph можно найти $K_U = 0.7 \cdot 10^8$). При переходе от незамещенной фенильной группы к *n*-толилу (т.е. при введении в бензольное ядро группы CH_3) константа экстракции возросла в 1.5 раза; при введении группы *p*- CH_3O — на 2 порядка; группа CH_3O в мета-положении не повышает экстракции. Замена CH_3O на C_4H_9O дополнительно увеличивает константу в ~ 2 раза. Введение галогенсодержащих групп приводит к уменьшению сольватного числа от 3 до 2 и очень сильно понижению экстракции: при $Ag = ClC_6H_4$, BrC_6H_4 , *p*- $CF_3C_6H_4$ и *m*- $CF_3C_6H_4$ константы экстракции составляют соответственно 130, 110, 70 и 14, т.е. уменьшаются с ростом электроотрицательности вводимых групп. При введении

алкильных радикалов при атомах фосфора в бензольные кольца карбаомилметилфосфиноксидов,¹⁰² как и для диоксидов метиленидифосфинов наблюдалось повышение экстракции. Изучалось также и влияние на ЭС карбаомилметилфосфиноксидов заместителя при атоме азота;¹⁰³ оно оказалось слабым, при введении фенила эффект ААУ не имел места.

В работах Чмутовой, Мясоедова с сотр.^{104, 105} исследовалась экстракция азотной кислоты, америция, урана и плутония бидентатными фосфорорганическими соединениями с жестким мостиком — фрагментом бензольного кольца — орто- и мета-изомеров диоксидов ксиленидифосфинов (см. также обзор⁷⁹). Найдено, что введение двух $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ -групп в орто-положение повышает селективность разделения пар U/Pu и Pu/Am: коэффициент разделения достигает значений 10^3 – 10^4 . Этот результат не имеет практического значения (такие же коэффициенты разделения получаются и при экстракции ТБФ), но он важен тем, что указывает возможный путь повышения селективности за счет использования стерических препятствий или жестких звеньев⁹⁹ (см.[†]).



Интересно, что мета-изомер тетрафенилксилендифосфина **5** обладает гораздо меньшей селективностью и основностью, чем орто-изомер **6**,^{104, 105} однако он экстрагирует актиниды со значительно большими коэффициентами распределения. Извлечение америция мета-изомером на три порядка выше, например, для диоксида тетра(*n*-толил)ксилендифосфина $K_{\text{ex } o} = 3.26 \cdot 10^2$, $K_{\text{ex } m} = 4.9 \cdot 10^5$. Извлечение же урана и плутония при переходе от орто- к мета-изомерам увеличивается только в несколько раз. Поэтому коэффициент разделения уран / америций уменьшается на 2 порядка. Эти удивительные результаты были объяснены¹⁰⁶ тем, что при экстракции орто-изомером из-за стерических препятствий с актинидами образуются только комплексы с монодентатной координацией. При этом трехвалентные элементы плохо экстрагируются (как и при экстракции ТБФ), следовательно, разделение An(IV)/An(III) или An(VI)/An(III) усиливается. При экстракции же мета-изомером, вследствие уменьшения стерических препятствий, образуются комплексы с бидентатной координацией, экстракция америция увеличивается и разделение Am/U и Am/Pu ослабляется.

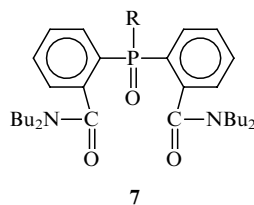
Судя по данным об экстракции азотной кислоты диоксидами тетрафенилксилендифосфина более основным должен быть мета-изомер: $K_{1o} = 0.0336$, $K_{1m} = 0.51$. Это подтверждает и квантово-химический расчет методом AM1: мета-изомер образует с азотной кислотой более прочные комплексы, чем орто-изомер ($\Delta H = -8.6$ и -7.1 ккал·моль⁻¹ соответственно, что согласуется с наблюдаемым различием констант экстракции). В работе¹⁰⁶ было высказано предположение, что при определении основности методом титрования реагента хлорной кислотой в нитрометане образуется комплекс с бидентатной координацией протона. Это и приводит к повышенному значению формальной основности. Действительно, как показали наши расчеты методом AM1, орто-изомер координирует протон биден-

татно (расстояние между атомами кислорода фосфорильных групп $R = 2.3 \text{ \AA}$) и с гораздо большей энергией взаимодействия (СП = $256.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), чем мета-изомер, координирующий протон монодентатно ($R_{\text{O} \cdots \text{O}} = 6.1 \text{ \AA}$, СП = $224.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Напротив, мета-изомер образует более прочный комплекс с катионом лития, чем орто-изомер ($R_{\text{O} \cdots \text{O}} = 2.8$ и $3.9 \text{ \AA}$, $\Delta H = -41.8$ и $-6.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

В таких системах обнаружено¹⁰⁵ явление, напоминающее истинное ААУ, — и это при 10-членном цикле! Для диоксидов тетра(*n*-толил)-*m*-ксилендифосфина и тетрабутил-*m*-ксилендифосфина определены константы экстракции америция, равные $4.89 \cdot 10^5$ и $2.5 \cdot 10^5$ соответственно. Однако для диоксида тетрафенил-*m*-ксилендифосфина найдена константа экстракции америция, равная $1.45 \cdot 10^4$, т.е. истинного арильного упрочнения нет. Видимо, при такой длине цикла добавка энергии на ААУ (~ 1 кДж на 1 моль Ph) мала и ее не хватает для преодоления отрицательного индукционного эффекта фенильных групп; важным может оказаться также действие стерических факторов.

К эффективным бидентатным экстрагентам относятся и диамиды карбоновых кислот, например $\text{CH}_2(\text{C}(\text{O})\text{NOctMe})_2$, предложенный в качестве экстрагента для актинидов.¹⁰⁷

Триденатные дикарбаомилфосфиноксиды **7** интересны тем, что при замене метильного радикала на фенильный наблюдается эффект ААУ.¹⁰⁸



Исследование экстракции полифосфиноксидами, содержащими три и четыре фосфорильные группы, показало, что повышение ЭС по сравнению с ЭС диоксидов было незначительное.¹⁰⁹

Х. Полидентатные нейтральные экстрагенты — краун-эфир

Полидентатные экстрагенты — краун-эфиры — известны своей стереоспецифичностью. Она проявляется преимущественно (из-за гибкости циклов — не всегда) при электростатическом взаимодействии в процессах экстракции щелочных и щелочноземельных металлов. При экстракции кислот и солей металлов — сильных акцепторов электронов — важную роль играют электронные факторы, в частности ЭДА-взаимодействие.^{110–113}

С целью получить количественные данные, необходимые для установления зависимости ЭС краун-эфиров от их строения, была изучена⁹⁸ экстракция азотной кислоты, нитратов плутония, нептуния, уранила и тория краун-эфирами типа 18-краун-6 с различными заместителями. Использовались 18-краун-6, дибензо-18-краун-6, дициклогексил-18-краун-6, а также дибензоэфиры с введенными в бензольное кольцо алкильными или алкоксильными радикалами.[†]

[†] Экстракция HNO_3 и нитратов актинидов изучалась Яшкиным с сотр.^{111, 112} К сожалению, в этих работах не учитывалась сложность равновесий в системах с краун-эфирами (особенно при экстракции HNO_3 , см. ниже), константа экстракции определялась по одной точке, и не проверялось, описывается ли при этом значении константы изотерма в целом (данные о распределении в статье¹¹¹ не приведены). В результате найденные в работах^{111, 112} и приведенные в обзоре¹¹⁴ количественные характеристики экстракции являются лишь качественными и могут отличаться от правильных в несколько раз.

[†] Идея использовать жесткие звенья для улучшения селективности принадлежит М.И.Кабачнику.¹⁰⁰

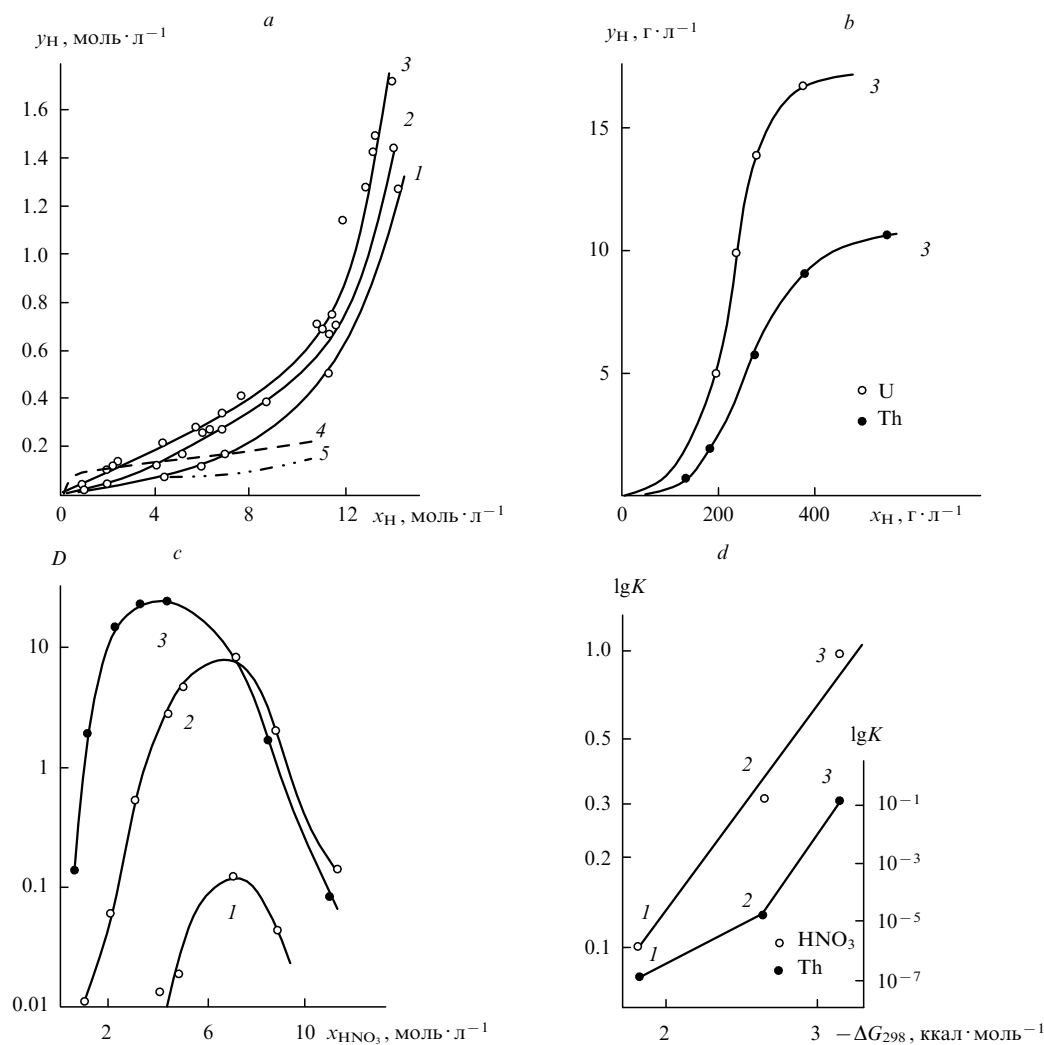


Рис. 28. Изотермы экстракции HNO_3 (a), урана и тория (b), плутония (c) растворами краун-эфиров в дихлорэтаноле ($0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и зависимость константы экстракции от основности (энергии взаимодействия с фенолом) (d). Экстрагент: 1 — дибензо-18-краун-6; 2 — 18-краун-6; 3 — циклогексил-18-краун-6, 4 — ТОФО, 5 — ТБФ.

Полученные данные позволяют заключить, что выполняются закономерности, характерные для экстракции монодентатными соединениями. Так, при повышении кислотности наблюдаются кривые с максимумом (Pu), которые обусловлены сочетанием высаливающего эффекта и вытесняющего действия кислоты.²⁷ Вогнутый начальный участок изотерм экстракции урана и тория обусловлен диссоциацией солей в водной фазе. Плутоний и торий образуют с краун-эфирами дисольваты, уран и HNO_3 — монотетрагидраты. Экстракция краун-эфирами актиноидов сильно зависит от их степени окисления, так же как и при использовании монодентатных экстрагентов, например ТБФ. Экстракционная способность растет в ряду $\text{Th(IV)} < \text{Np(IV)} < \text{Pu(IV)}$ и т.д.

Вместе с тем равновесия с краун-эфирами сложнее, чем с монодентатными экстрагентами. Следует отметить интенсивное извлечение краун-эфирами HNO_3 : при кислотности $> 6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ оно значительно выше, чем при использовании наиболее «мощного» экстрагента из НФОС — фосфин-оксида ТОФО (рис. 28, a). Образуются комплексы $(\text{HNO}_3)_i(\text{H}_2\text{O})_h \cdot \text{L}$, содержащие на одну молекулу лиганда от одной до 20 и более молекул кислоты. В работе¹¹⁰ равновесие описано как образование полимерной цепочки с затуханием (уменьшением константы присоединения последующей молекулы кислоты с увеличением ее номера). Обычное описание с помощью одной константы¹¹¹ здесь не годится. Значения первых констант экстракции, наблюдае-

мые для краун-эфиров, больше, чем для простых эфиров, на 2–3 порядка, что свидетельствует о полидентатной координации. Сложной оказалась изотерма экстракции тория. Для тория разбавление дает видимое сольватное число, равное 1, тогда как по данным о насыщении оно равно 2. Это противоречие объяснено¹¹⁰ диссоциацией комплекса в органической фазе. Константы экстракции краун-эфирами приведены в табл. 10.

Зависимость экстракционной способности краун-эфиров от строения аналогична таковой для нейтральных монодентатных соединений. В частности, можно управлять ЭС краун-эфиров, меняя заместители. В соответствии с уравнениями (4) и (7) ЭС возрастает по мере уменьшения электроотрицательности заместителей (фенил $<$ алкил $<$ циклогексил) и соответствующего роста основности краун-эфира (например, энергии реакции эфиров с фенолом¹¹³) в ряду дибензо-18-краун-6 $<$ 18-краун-6 $<$ дициклогексил-18-краун-6 (см. рис. 28, d).

Нелинейность корреляции, возможно, связана с недостаточно корректным учетом растворимости 18-краун-6 в водной фазе. Введение алкильных радикалов в бензольное кольцо дибензо-18-краун-6 мало сказывается на его ЭС, алкоксильная группа повышает ЭС до уровня ЭС 18-краун-6 (т.е. наблюдаются те же закономерности, что и при экстракции БДНФОС, но ослабленные).

Таблица 10. Концентрационные ($\tilde{K}$) и эффективные (K) константы экстракции краун-эфирами (0.1 моль $\cdot$ л $^{-1}$ в дихлорэтано).¹¹⁰

	HNO ₃	UO ₂ (NO ₃) ₂	Th(NO ₃) ₄	Pu(NO ₃) ₄	Np(NO ₃) ₄
<i>Дибензо-18-краун-6</i>					
$\tilde{K}$	0.1 (0.026)	0.004 (0.062)	$6.5 \cdot 10^{-10}$	~ 5	—
K	—	0.01	$1.6 \cdot 10^{-7}$	—	~ 1.5
<i>18-Краун-6</i>					
$\tilde{K}$	0.3 (0.036)	— (0.036)	$3.0 \cdot 10^{-8}$	~ 40	—
K	0.01	—	$1.0 \cdot 10^{-5}$	—	~ 5
<i>Дициклогексил-18-краун-6</i>					
$\tilde{K}$	1.0 (0.50)	0.20 (0.72)	$5.0 \cdot 10^{-4}$	~ 1000	—
K	0.15	0.5	0.1	—	~ 100

Примечание. Числа в скобках — данные работы⁹⁹.

Полученные результаты являются достаточно убедительным доказательством важной роли электронных факторов. Подробный обзор данных об экстракционных свойствах и комплексообразующей способности краун-эфиров можно найти в монографии¹¹⁴. Анализ различных составляющих в энергию комплексообразования дан в работах^{115, 116}.

К сожалению, краун-эфиры очень слабо экстрагируют трехвалентные актиниды и лантаниды (мала основность кислорода эфирной группы). Целесообразна разработка макроциклических экстрагентов для извлечения и тонкого разделения трехвалентных актинидов и лантанидов.

XI. Органические кислоты

В качестве экстрагентов часто используются фосфорорганические ($R^1R^2\text{POOH}$) и карбоновые (RCOOH) кислоты. Наличие функциональных групп PO и OH у фосфорорганических и CO и OH у карбоновых кислот делает возможным экстракцию металла как по катионообменному, так и по сольватному или смешанному механизмам. Рассмотрим эти механизмы на примере ФОК.

1. Экстракция по катионообменному механизму

В слабокислой области преобладает катионообменный механизм экстракции. С учетом димеризации кислоты процесс описывается уравнением (3), а экстракционная способность характеризуется константой равновесия этой реакции. Извлекаемый катион металла замещает протон органической кислоты и одновременно координируется к атому кислорода фосфорильной группы.

Таким образом в координации участвуют обе функциональные группы — PO и OH. Этим определяется особенность влияния строения ФОК на их экстракционную способность при экстракции по катионообменному механизму. Изменение электроотрицательности заместителей X противоположным образом влияет на реакционную способность групп PO и OH: при росте электроотрицательности возрастает сила кислоты и ЭС группы OH, но ослабляется донорная и экстракционная способность атома кислорода фосфорильной группы.³⁴ В результате, в отличие от НФОС, для которых зависимость ЭС от строения универсальна, при экстракции ФОК характер влияния строения зависит от природы извлекаемого элемента, от того, как этот элемент реагирует с каждым из центров. Так, в ряду $R_2\text{POOH} - R(\text{RO})\text{POOH} - (\text{RO})_2\text{POOH}$ (т.е. с ростом электроотрицательности заместителей) возрастает сила кислоты и экстракция трехвалентных актинидов и лантанидов, образующих преимущественно ионную связь и слабо координируемых атомами кислорода

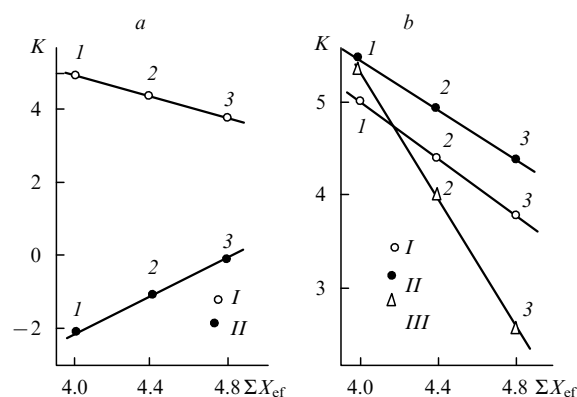


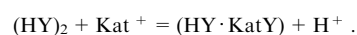
Рис. 29. Зависимость экстракционной способности ФОК (ряд $(\text{RO})_2\text{POOH}$ (1) — RORPOOH (2) — R_2POOH (3)) от суммы эффективных электроотрицательностей. *a* — Константы экстракции UO_2^{2+} (I) и Am^{3+} (II) по ионообменному механизму; *b* — константы экстракции UO_2^{2+} по ионообменному (K_1) (I), обменно-сольватному (K_{12}) (II) и сольватному (K_2) (III) механизмам.

группы PO. И наоборот, в этом ряду ослабляется экстракция четырех- и шестивалентных актинидов, сильно координированных группой PO (образующих преимущественно ковалентную связь) (рис. 29). Можно считать, что^{6, 34, 49}

$$\lg \tilde{K}_{\text{ex}} = A' + (B_{\text{OH}} - B_{\text{PO}}) \Sigma X. \quad (11)$$

При извлечении трехвалентных актинидов и лантанидов $B_{\text{OH}} > B_{\text{PO}}$, и экстракционная способность ФОК растет при увеличении электроотрицательности заместителей. При извлечении уранила $B_{\text{OH}} < B_{\text{PO}}$, поэтому зависимость ЭС от электроотрицательности обратная.

Приведенное объяснение удалось подтвердить и квантово-химическим расчетом полумпирическими методами AM1 и PM3.¹¹⁷ В качестве характеристики ЭС мы использовали значение энтальпии (ΔH_{exch}) газовой обменной реакции



При определении величины ΔH_{exch} (в отличие от определения энтальпии) реакции экстракции не учитываются энергии гидратации протонов и катионов (энергии перегидратации), которые будут неизменными, если варьировать лишь экстрагент. Поэтому вполне оправдано допущение, что неспецифическая сольватация незначительно влияет на энергетику процесса. Суммарный процесс можно представить в виде двух стадий: 1) депротонирование молекулы димера кислоты; 2) образование циклических комплексов. Величина ΔH_{exch} является суммой энтальпий этих реакций. Были рассмотрены кислоты $\text{R}^1\text{R}^2\text{POOH}$, где $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{R}, \text{RO}$ ($\text{R} = \text{Alk}$) и Cl, а в качестве акцептора (Kat^+) выбраны модельные ионы — «жесткий» AlBr_2^+ и «мягкий» HgH^+ . Согласно теории Пирсона, первый ион должен образовывать преимущественно ионные связи, а второй — ковалентные.

Как видно из рис. 30, с ростом силы кислоты в ряду $\text{R}_2\text{POOH} - \text{RORPOOH} - (\text{RO})_2\text{POOH} - \text{Cl}_2\text{POOH}$ расчетное значение ΔH_{exch} возрастает для AlBr_2^+ и снижается (незначительно) для HgH^+ , что согласуется с приведенными выше экспериментальными данными по экстракции.

На рис. 31 представлена зависимость констант экстракции трехвалентных америция и прометия фосфорорганическими кислотами в более широком интервале изменения ΣX и силы кислоты (pK).¹¹⁸ Видно, что увеличивая электроотрицательность заместителей и соответственно силу кислот, можно повысить экстракцию трехвалентных лантанидов и

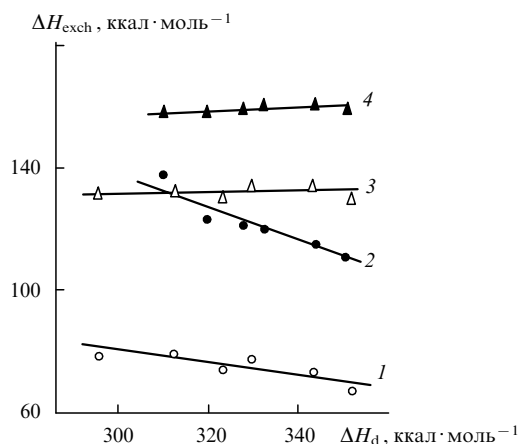


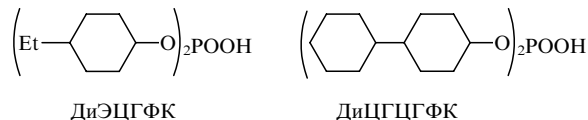
Рис. 30. Зависимость энтальпии реакции обмена ФОК (ΔH_{exch}) с AlBr_2^+ (1, 2) и HgH^+ (3, 4) от энтальпии реакции депротонирования ФОК (ΔH_d). Расчет методами AM1 (1, 3) и PM3 (2, 4).

актинидов на несколько порядков. Наиболее высокую ЭС имеет алкилфенилфосфорная кислота ($pK = 1.4$);[†] дальнейшее повышение ЭС, вероятно, могла бы дать замена алкоксильной группы на PhO ($pK = 0.8$) и $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O}$ ($pK = 0.2$).

Наряду с наращиванием ЭС важным аспектом усовершенствования ФОК как экстрагентов является, во-первых, повышение фазовой устойчивости их комплексов за счет подавления полимеризации, приводящей к образованию гелей, нерастворимых в разбавителе и снижающих емкость экстрагента; во-вторых, повышение селективности, особенно при разделении лантанидов и актинидов. Обе задачи можно решить путем оптимизации углеводородной цепочки. Около 30 лет назад в качестве экстрагента стала использоваться диэтилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), обладающая более высокой селективностью и фазовой устойчивостью, чем *n*-диокилфосфорная кислота, за счет разветвления в β -положении. Однако недавно обнаружено, что и свободная Д2ЭГФК, и некоторые ее комплексы полимеризованы сверх

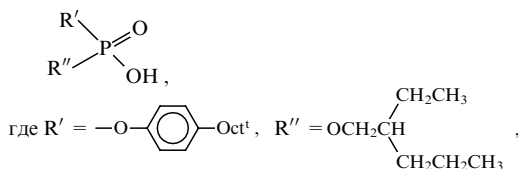
[†]Качество корреляции неудовлетворительное, возможно потому, что мы использовали старые данные; как и в случае НФОС, для группы RO пришлось ввести эффективную электроотрицательность ($X_{\text{ef}} = 2.2$).

димера.^{119, 120} Возможно дальнейшее улучшение свойств ФОК путем удлинения углеводородной цепочки, но авторами работы¹²¹ было предложено лучшее решение — замена алкильных заместителей объемистыми этилциклогексильными (диэтилциклогексилфосфорная кислота, ДиЭЦГФК), либо циклогексилциклогексильными (дидициклогексилфосфорная кислота, ДидЦГГФК):



Объемистые заместители подавили полимеризацию при экстракции РЗЭ; образования гелей не наблюдалось, емкость $c_{\text{M}}/c_{\text{Hf}}$ повысилась (например, в случае Nd соответственно до 40 и 35% вместо 25% для Д2ЭГФК), а рассчитанная методом молекулярного моделирования полная энергия комплексов $\text{Nd}(\text{HR}_2)_3$ повысилась вдвое и втрое — от 550 для Д2ЭГФК до 1120 для ДиЭЦГФК и 1700 ккал·моль⁻¹ для ДидЦГГФК. Существенно повысилась по сравнению с Д2ЭГФК и экстракционная способность — для ДидЦГГФК на 1–2 порядка (рис. 32) а также селективность (особенно для пар La/Ce и Gd/No).

В работе¹²² показано, что моноосновная кислота



аналог Д2ЭГФК, оказалась более эффективным экстрагентом, чем последняя.

В этой же работе показано, что для извлечения и разделения РЗЭ эффективны дикислоты общей формулы

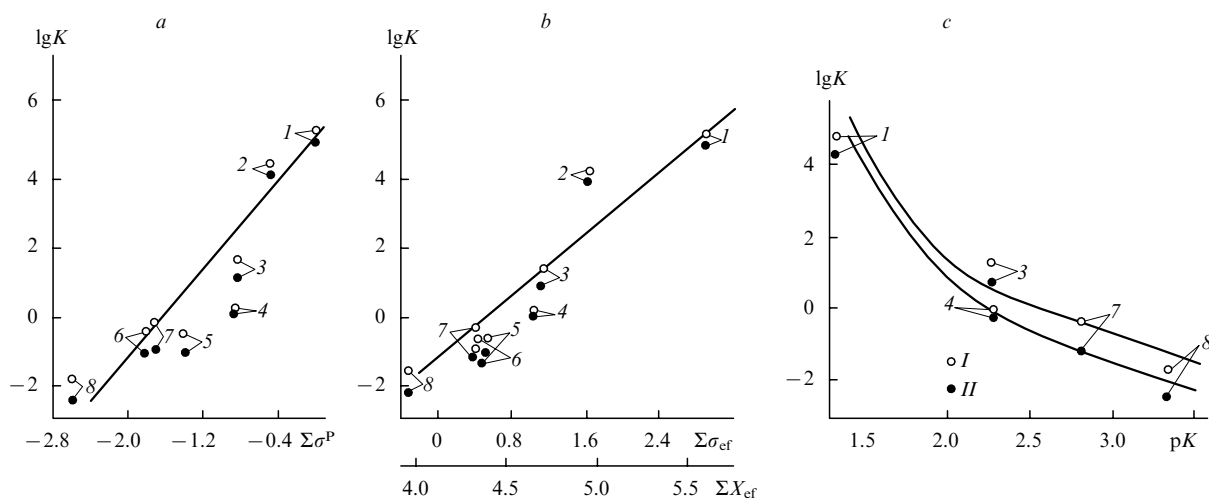
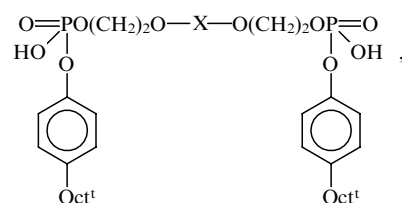


Рис. 31. Зависимость констант экстракции прометия (I) и америция (II) фосфорорганическими кислотами $\text{R}^1\text{R}^2\text{POOH}$ от констант заместителей Кабачника (a), Тафта (b) и pK (c) в широком интервале основности. Экстрагент: 1 — $\text{ROC}_6\text{H}_5\text{L}$, 2 — ROClCH_2L , 3 — $\text{ROC}_6\text{H}_5\text{L}$, 4 — $(\text{RO})_2\text{L}$, 5 — ROCH_3L , 6 — $\text{RC}_6\text{H}_5\text{L}$, 7 — RORL , 8 — R_2L , где R — ди-2-этилгексил, L = POOH.

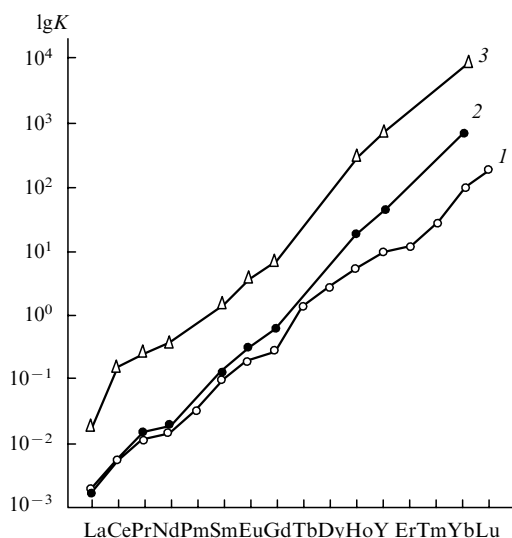


Рис. 32. Зависимость константы экстракционного равновесия от атомного номера РЗЭ.

Экстрагент: 1 — Д2ЭГФК, 2 — ДиЭЦГФК, 3 — ДиЦГЦГФК.

где X может быть равен $-(\text{CH}_2)_2-$, $o\text{-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-C}_6\text{H}_4$. Наиболее эффективной и селективной (преимущественно к тяжелым лантанидам) оказалась дикислота, содержащая в середине мостика фенильную группу в пара-положении (n -ДК). Авторы объясняют полученные результаты стерическими препятствиями, создаваемыми мостиком, преимуществами n -ДК — жесткостью мостика с фенилом в пара-положении. Отмечается, что n -ДК присутствует в растворе в виде тримера (остальные дикислоты димеризованы).¹²²

Интересные результаты получены в работе Юаня с соотр.¹²³ Изучено влияние стерических факторов на примере экстракции РЗЭ алкилфосфоновыми кислотами $\text{R}(\text{RO})\text{POOH}$ с различной структурой алкильной и алкоксильной цепочек. Отмечено, что при практически одинаковой основности ($pK = 4.1-4.5$) кислоты на порядок отличаются и по ЭС, и по селективности (табл. 11). Разветвление алкильной цепочки повышает разделение преимущественно тяжелых лантанидов, разветвление алкоксильной цепочки — легких лантанидов. Влияние разветвления тем больше, чем ближе оно к центральному атому фосфора.

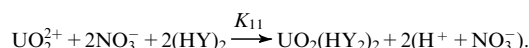
В той же работе¹²³ сделана попытка методами молекулярной механики и квантовой химии выявить оптимальные

конформации кислот и исследовать влияние их строения на электронные характеристики.

2. Экстракция по обменно-сольватному и сольватному механизмам

Мы уже упоминали, что экстракция ФОК не исчерпывается катионообменным механизмом комплексообразования. По мере роста кислотности водной фазы этот механизм подавляется и возникают новые механизмы. Рассмотрим этот вопрос на примере экстракции уранила.

В слабокислой области преобладает катионообменный механизм экстракции, например, для уранила



При этом коэффициент распределения урана (как и всех других металлов) с повышением кислотности быстро уменьшается ($D_U \sim x_{\text{HNO}_3}^{-2}$). Однако, как видно из рис. 33, это уменьшение сменяется возрастанием, наблюдается минимум, а затем и максимум коэффициента распределения (для Д2ЭГФК — соответственно при кислотности 3 и 6 моль $\cdot \text{л}^{-1}$).^{49, 127} Это свидетельствует об изменении механизма комплексообразования. Авторы работ^{125, 126} предположили, что катионообменный механизм экстракции сменяется сольватным



Однако было показано^{124, 127}, что представления авторов работ^{125, 126} слишком упрощены и описание данных ошибочно. Согласие с экспериментом было достигнуто при допущении, что коэффициенты активности уранилнитрата в водной фазе $\gamma_{\pm}$ постоянны, тогда как при изменении ионной силы от 0.5 до 10 они увеличиваются от 0.5 до 2.5, т.е. в 5 раз, а входящее в уравнение закона действующих масс значение $\gamma_{\pm}^3$ — в 100 раз.

В действительности оказалось, что при повышении кислотности второй экстракционной реакцией является не реакция (12), а образование обменно-сольватного комплекса, содержащего один минеральный и один органический анион



Реакция же (12) для Д2ЭГФК практически не реализуется: $K_{11} = 10^4$, $K_{12} = 3 \cdot 10^4$, $K_{22} < 10$ — возможно, из-за стерических затруднений (для ди- n -октилфосфорной и ди- n -гептилфосфорной кислот $K_{22} = 5 \cdot 10^2$, т.е. величина заметная, хотя и относительно малая).

Таблица 11. Экстракция РЗЭ фосфорорганическими кислотами $\text{R}^1\text{R}^2\text{POOH}$.

R ¹	R ²	pK _a	lgK _{ex}				$\beta_{\text{Sm/Nd}}$	$\beta_{\text{Yb/Y}}$
			Nd	Sm	Y	Yb		
AmCHMeCH ₂ CH ₂ O	AmCHMeCH ₂ CH ₂ O	3.25	1.56	2.23	4.36	5.23	4.68	7.41
AmCHMeCH ₂ CH ₂	Me ₃ CCH ₂ O	4.15	-0.55	0.61	2.86	3.75	14.45	7.76
AmCHMeCH ₂ CH ₂	BuCHEtCH ₂ O	4.21	-0.99	0.12	2.55	3.61	12.88	11.48
AmCHMeCH ₂ CH ₂	HexCHMeO	4.37	-1.46	-0.51	1.89	2.94	8.91	11.22
AmCHMeCH ₂ CH ₂	AmCHMeCH ₂ CH ₂ O	4.08	-0.81	0.34	2.75	3.99	14.13	17.38
<i>i</i> -Pr	Me ₃ CCH ₂ O	4.37	-0.80	0.86	2.76	3.24	45.71	3.02
<i>i</i> -Pr	AmCHMeCH ₂ CH ₂ O	4.36	-0.56	0.61	2.59	3.72	4.79	13.49
BuCHEtCH ₂ O	Me ₃ CCH ₂ O	4.39	-1.19	-0.14	2.21	3.14	11.22	8.51
BuCHEtCH ₂ O	AmCHMeCH ₂ CH ₂ O	4.42	-1.45	-0.40	1.88	2.91	11.48	10.72
HexCHMe	Me ₃ CCH ₂ O	4.51	-1.24	0.11	2.22	2.71	22.39	3.09
HexCHMe	AmCHMeCH ₂ CH ₂ O	4.37	-0.92	-0.06	2.30	3.31	7.20	10.23
AmCHMeCH ₂ CH ₂	AmCHMeCH ₂ CH ₂	5.12	-2.20	-1.27	0.93	2.06	8.51	13.49

Примечание. Приняты следующие обозначения: Am — C₅H₁₁, Hex — C₆H₁₃.

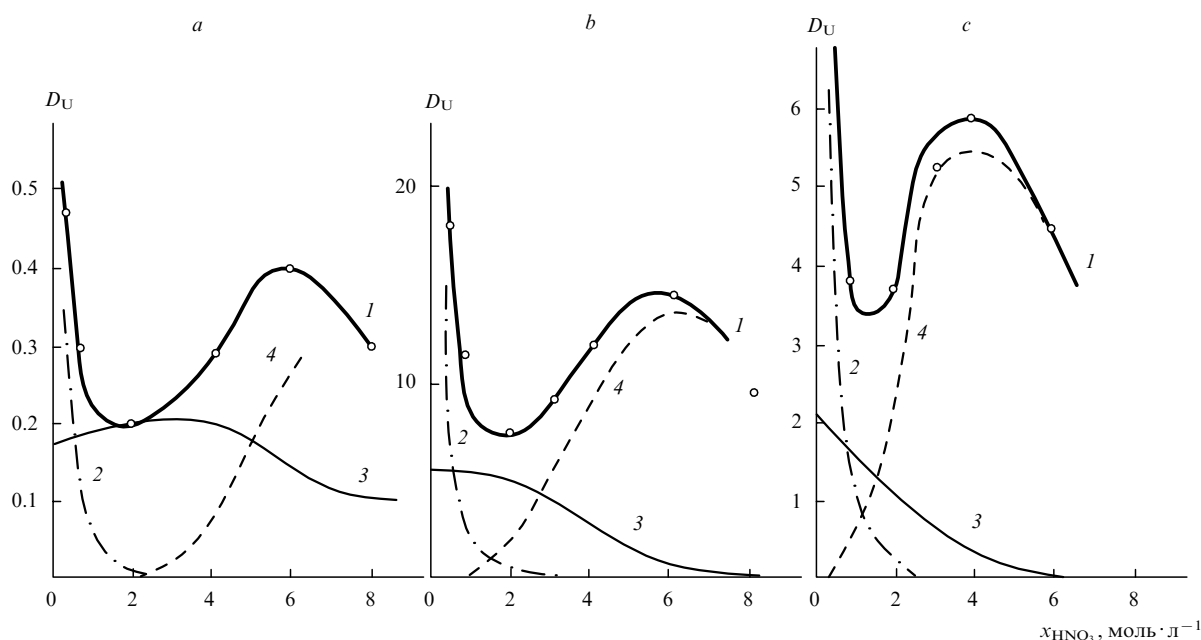


Рис. 33. Вклад различных механизмов в экстракцию U(VI) дигептилфосфорной (а), фосфоновой (b) и фосфиновой (с) кислотами (0.0005 моль · л⁻¹ в *о*-ксилоле).

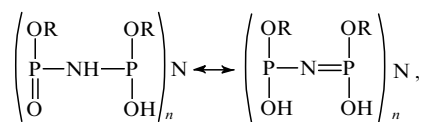
1 — Экспериментальные данные; 2 — ионообменный механизм; 3 — обменно-сolvатный механизм; 4 — сольватный механизм.

Роль сольвообразования по реакциям (12) и (13) возрастает в ряду алкилфосфорные–фосфоновые–фосфиновые кислоты, т.е. по мере повышения донорной способности атома кислорода фосфорильной группы.^{34, 49} «Чувствительность» константы экстракции к изменению строения заместителей (их электроотрицательности) по мере перехода от ионообменного механизма к обменно-сolvатному и сольватному усиливается (см. рис. 29).

При извлечении ионов более высокой валентности картина усложняется, так как возможно появление нескольких обменно-сolvатных комплексов, например, для Pu(IV) — образование MY₃NO₃, MY₂(NO₃)₂, MY(NO₃)₃. Высказывалось⁴⁹ предположение о существовании симметричного обменно-сolvатного комплекса MY₂(NO₃)₂, но доказательств не приводилось. Отметим, что экстракция Pu(IV), эффективно координируемого атомом кислорода фосфорильной группы,³⁰ как и для уранила ослабляется в ряду фосфиновые–фосфоновые–фосфорные кислоты, т.е. по мере роста электроотрицательности заместителей и ослабления ЭС группы РО.⁴⁹

3. Экстракция полидентатными фосфонитрильными кислотами

Экстракционная способность ФОК сильно снижена из-за димеризации, в результате которой связываются оба реакционных центра — РО и ОН. Соответственно возможен новый канал управления их ЭС: создание препятствий к димеризации, например, использование многозвенных полифосфонитрильных кислот. Эти кислоты в качестве экстрагентов предложены Ласкориным с сотр.¹²⁸ Действительно, было найдено,^{129, 130} что константы экстракции трехвалентных америция и европия полифосфонитрильными кислотами выше констант экстракции этих элементов ДЭГФК на 8 порядков. Для четырех- и шестивалентных актинидов увеличение ЭС было сравнительно небольшим. Это можно объяснить тем, что интенсификации экстракции Am(III) и Eu(III) содействовала имидная перегруппировка



поскольку увеличивалось число ОН-групп, успешно координирующих трехвалентные элементы, однако при этом исчезали РО-группы, наиболее эффективно координирующие четырех- и шестивалентные актиниды.

Достоинство полидентатных фосфонитрильных кислот как экстрагентов — очень высокая ЭС, недостаток — низкая избирательность.

ХИ. Соли органических кислот

Как известно, кислые соли некоторых металлов (Zr, Hf, Ti и др.) обладают большей ЭС, чем соответствующие фосфорные кислоты.^{131–133} Это явление обычно объясняют усилением кислотных свойств, рассматривая соль (например, ZrY₄(HY)₂) как сильную металлокислоту (например, H₂ZrY₆), неявно предполагая, что зависимость ЭС от строения кислот и их солей подчиняется общим закономерностям. В этом случае можно предположить, что возможности повышения ЭС солей (и соответственно повышения концентрации минеральной кислоты, при которой эти экстрагенты способны эффективно извлекать радионуклиды) далеко не исчерпаны. Можно использовать более сильные органические кислоты, например, сульфокислоты.

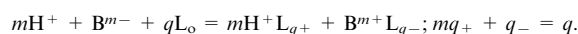
Вместе с тем такое объяснение не кажется нам единственным, так как усиление кислотности может сопровождаться одновременным снижением энергии комплексообразования с катионами металлов. Квантово-химический расчет показал, что соли ФОК действительно являются более сильными экстрагентами, чем сами кислоты,¹¹⁷ однако главной причиной различий экстракционных способностей ФОК и их кислых солей с металлами являются различия в энергиях стерического напряжения лигандов.¹³⁴

Большой интерес как экстрагенты представляют соли органических кислот с органическими основаниями, например, R₄NY (бинарная экстракция, предложенная Хольки-

ным^{135, 136}). Бинарный экстрагент относится к нейтральным. Например, реакция экстракции кислоты H_mB протекает по уравнению

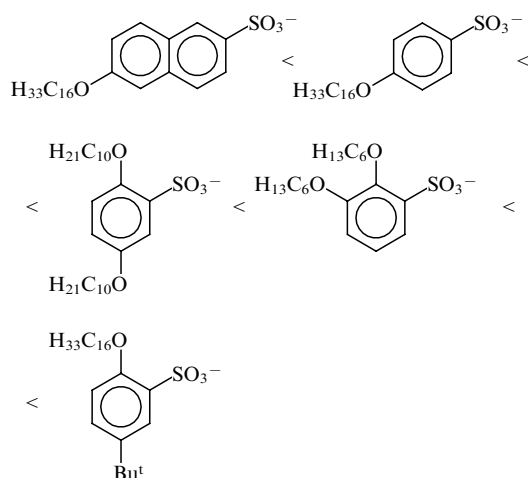


Однако начальный участок изотермы экстракции линейен, а коэффициент распределения приблизительно постоянен,^{135–137} тогда как при экстракции обычными нейтральными экстрагентами $x \rightarrow 0$ и $D \rightarrow 0$.²⁷ Можно показать, что бинарный процесс аналогичен экстракции нейтральными экстрагентами с диссоциацией соединения в органической фазе



В обоих случаях число частиц (ионов) при экстракции не меняется, поэтому при $x \rightarrow 0$ имеем $D(0) = \text{const}$.^{137, 140} Однако для управления бинарным процессом существуют несравненно большие возможности. В частности, ЭС бинарного экстрагента можно повысить, используя более слабую кислоту HY ; константа экстракции $K(H_mB) \sim K_a^{-m}$, где K_a — константа диссоциации кислоты HY . Этот факт подтвержден при экстракции минеральных кислот и платиновых металлов.¹³⁸ В последнем случае бинарные экстрагенты имеют большое преимущество перед минеральными солями аминов и четвертичных аммониевых оснований, поскольку не образуют комплексов внедрения и позволяют легко осуществлять реэкстракцию.

Заметим, что ЭС бинарных экстрагентов может определяться не только силой кислот, но и действием стерических факторов. Например, экстракция H_2PdCl_4 алкил(алкокси)-сульфонатами тетраоктиламмония увеличивается в рядах анионов, близких по силе сульфокислот



т.е. при увеличении числа заместителей и удлинении цепи алкильных радикалов.¹³⁸

Своеобразными кислыми экстрагентами являются дикарболиды кобальта, эффективно экстрагирующие цезий (при концентрациях HNO_3 до $4-6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), стронций, а также трехвалентные актиниды и лантаниды.¹³⁹

ХIII. Влияние разбавителей на экстракционную способность органических соединений

Природа разбавителя сравнительно слабо влияет на экстракцию моодентатными соединениями, например НФОС, и сильно — на экстракцию БДНФОС. Чем это объясняется? Напомним, что эффективная константа экстракции равна^{5, 34, 140}

$$K = \frac{K_T \gamma_L^q}{\gamma_c}, \quad (14a)$$

где K_T — термодинамическая константа экстракции, γ_L и γ_c — коэффициенты активности экстрагента и комплекса соответственно, q — сольватное число. Термодинамическая константа не зависит от природы разбавителя, его влияние определяется параметром

$$\text{dil} = \frac{\gamma_L^q}{\gamma_c}. \quad (14b)$$

Коэффициенты активности экстрагента и комплекса в разбавителях основных классов (предельные и ароматические углеводороды, апротонные хлорпроизводные) были определены экспериментально на примерах экстракции уранилнитрата ТБФ (комплекс $UO_2(NO_3)_2L_2$)^{141, 142} и уранила Д2ЭГФК (комплекс $UO_2(HY)_2$).¹⁴³ В табл. 12 приведены значения γ_L и γ_c при нулевой концентрации экстрагентов и комплексов, а также значения $\text{dil}(0)$ и $\text{dil}/\text{dil}_{CCl_4} = D/D_{CCl_4}$. Сравнение найденных значений dil с данными экстракционного эксперимента показывает хорошее согласование. Коэффициенты γ_L для различных разбавителей сильно отличаются (например, для бензола и гексана — на порядок). Поскольку в данных системах $q = 2$, можно было бы ожидать различия значений параметров dil и D на 2 порядка. Но как видно из табл. 11, коэффициенты активности комплекса меняются «в ту же сторону», что и γ_L , и происходит компенсация, значения dil и D для различных разбавителей мало отличаются друг от друга (исключением является разбавление хлороформом, когда dil и D существенно снижены).

Таблица 12. Характеристики разбавителей по измерениям коэффициентов активности и по экстракционным данным.⁵

Параметр	CCl_4	C_6H_6	C_6H_{14}	$CHCl_3$
<i>Экстракция нитрата уранила ТБФ (экстрагируемый комплекс $UO_2(NO_3)_2(TBF)_2$).</i>				
$\gamma_L(0)$	0.38	0.38	4.36	0.01
$\gamma_c(0)$	0.15	0.06	13.3	0.08
$\text{dil}(0) = \gamma_L^2(0)/\gamma_c(0)$	1.0	2.42	1.55	0.013
$\text{dil}/\text{dil}_{CCl_4} = (D/D_{CCl_4})$ (эксперимент)	1.0	2.35	1.5	0.03
<i>Экстракция уранила Д2ЭГФК (экстрагируемый комплекс $UO_2(HR)_2$).</i>				
$\gamma_L(0)$	0.052	0.040	0.61	0.0039
$\gamma_c(0)$	0.0047	0.0028	0.15	0.00016
$\text{dil}(0) = \gamma_L^2(0)/\gamma_c(0)$	0.58	0.55	2.44	0.097
$\text{dil}/\text{dil}_{CCl_4}$	1.0	0.95	4.2	0.16
D/D_{CCl_4} (эксперимент)	1.0	0.97	4.7	0.14

Чтобы понять полученные результаты, следует учесть, что коэффициенты активности и dil определяются действием трех факторов:³⁴ 1) атермическим эффектом (возрастанием энтропии при смешении молекул, отличающихся размером и формой); 2) ван-дер-ваальсовыми силами; 3) химическим взаимодействием (последний фактор уменьшает как γ_L , так и γ_c). Можно показать, что влияния первых двух факторов на γ_L и γ_c взаимно компенсируются, даже при противоположном знаке неидеальности (например, для гексана и бензола). Компенсация наиболее полная при образовании моносольватов (в частности, поэтому HNO_3 наименее чувствительна к природе разбавителя), удовлетворительная при образовании дисольватов, но если образуются трисольваты, то атермический эффект для бензола и CCl_4 компенсируется не полностью; поскольку $\gamma_{L, \text{atherm}}^3 \ll 1$, то dil и D снижаются по сравнению с предельными углеводородными разбавите-

лями. Химические же взаимодействия вообще не компенсируются. Они и являются определяющими, причем взаимодействие с экстрагентом уменьшает dil и D , а с комплексом, наоборот, повышает. Химические взаимодействия с разбавителями CCl_4 и C_6H_6 сравнительно слабые и роли не играют; с C_6H_{14} — вообще отсутствуют. Взаимодействие же с $CHCl_3$ существенное (с ТБФ образуется Н-связь с энергией ~ 5 ккал·моль $^{-1}$), причем оно более сильное с экстрагентом, чем с комплексом, поскольку в последнем кислород группы РО блокирован экстрагируемым металлом. Соответственно η_L^2 и экстракция существенно снижаются (для ТБФ — в 30 раз, см. табл. 11).

В отсутствие заметных химических взаимодействий коэффициенты активности экстрагента и комплекса закоррелированы,³⁴ что позволяет описывать влияние разбавителя одним параметром.¹⁴⁴

Таким образом, при экстракции металлов и кислот монодентатными экстрагентами инертный растворитель обычно не влияет на зависимость ЭС от строения экстрагентов. Так, в подавляющем большинстве изученных систем экстракция органическими оксидами R_nXO независимо от природы разбавителя и экстрагируемого соединения возрастает в ряду ТБФ < диоктилсульфоксид (ДОСО) < 2-нонилпиридин-N-оксид (2-НПО) < триизоамилфосфиноксид (ТАФО). К немногочисленным исключениям относится экстракция кислот растворами 2-НПО и ТАФО в различающихся по сольватирующей способности разбавителях.^{145, 146} Относительная экстракционная способность этих экстрагентов определяется формой существования экстрагируемых комплексов, зависящей от природы кислоты и разбавителя.^{145, 146} Например, при экстракции кислот средней силы (HNO_3) в слабосольватирующих разбавителях (гептан, CCl_4 , бензол) для обоих экстрагентов образуются Н-комплексы, константы экстракции которых выше у ТАФО, чем у 2-НПО. В более сильно сольватирующих разбавителях (хлороформ, 1, 2-дихлорэтан) состояние комплекса с ТАФО не меняется, в то время как комплекс с 2-НПО существует в виде ионной пары. За счет повышенной сольватации ионной пары разбавителем константы экстракции для 2-НПО выше таковых для ТАФО.

Для бидентатных экстрагентов — дифосфиндиоксидов и карбаомилфосфиноксидов — влияние разбавителя оказалось очень сильным (см., например, рис. 26). При использовании хлороформа, взаимодействующего с реакционными центрами БДНФОС, экстракция, как и в случае монодентатных экстрагентов, понижена. Но при использовании полярного разбавителя — дихлорэтана, слабо реагирующего с кислородом, наблюдается сильное (почти на два порядка) возрастание экстракции. По-видимому, дихлорэтан реагирует с комплексом (возможно, с протоном метиленовой группы⁸³), что, как указывалось выше, приводит к увеличению экстракции. При введении в метиленовый мостик диоксидов метилendifосфинов и карбаомилметилфосфиноксидов вместо одного из атомов водорода различных заместителей не только уменьшается экстракция, исчезает ААУ, но и существенно ослабляется влияние разбавителей.¹⁴⁷ Видимо, разбавители действительно взаимодействуют с протонами мостика,⁸³ и их кислотность при замещении резко снижается.

Заметим, что разбавители, способные, подобно хлороформу, реагировать с реакционными центрами и блокировать их, могут качественно изменять зависимость ЭС от строения экстрагента. Если эта зависимость описывается уравнением (4) и таким же уравнением, но с другими значениями коэффициентов A' и B' описывается константа взаимодействия экстрагент–разбавитель (K_{Ld}), то справедливо равенство

$$\lg K = \lg \frac{K_0}{K_{Ld}} = A - A' + (B - B')\Sigma X, \quad (15)$$

где K_0 — константа экстракции в отсутствие взаимодействия экстрагента с разбавителем. Если $B' > B$, зависимость $\lg K$ от ΣX может поменять знак, что и наблюдается при экстракции четырех- и шестивалентных актинидов диоксидами метилendifосфинов в случае замены дихлорэтана на хлороформ (см. рис. 20, а).

XIV. Примеры разработок новых экстрагентов

Рассмотренные выше закономерности были использованы для решения двух практически важных задач в радиохимической технологии.

1. Совершенствование первого основного экстракционного цикла регенерации отработавшего топлива АЭС. Разработка экстрагента — заменителя трибутилфосфата

Трибутилфосфат, широко применяющийся в радиохимической технологии, имеет оптимальные экстракционные свойства. Он с высокой эффективностью извлекает уран и плутоний, при этом не требуются высаливатели. С помощью ТБФ сравнительно легко осуществляется и вторая необходимая операция — реэкстракция данных элементов; при этом не требуется введения дополнительных реагентов, достаточно изменения кислотности и температуры среды. Однако ТБФ имеет ряд недостатков. Главный из них — сравнительно низкая растворимость дисольвата плутония с ТБФ в предельных углеводородах. Для 30%-ных растворов ТБФ в алканах (с длиной углеводородной цепочки $n_C = 12 - 14$) при комнатной температуре растворимость лишь незначительно превышает $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ по плутонию. Поэтому при переработке смешанного уран-плутониевого топлива с высокой концентрацией плутония, а также при аффинаже плутония возникает опасность образования второй органической фазы и угроза недопустимых нарушений процесса (в частности, потери ядерной безопасности). Кроме того, ТБФ обладает сравнительно высокой растворимостью в водной фазе, что приводит к потерям экстрагента, а при аффинаже может привести к загрязнению продукта фосфором.

При поиске нового экстрагента (с учетом изложенных выше результатов) стремились сохранить экстракционную способность на уровне ТБФ, но изменить его физические свойства.

Как было показано, ЭС сильно меняется при изменении химической природы заместителей в молекуле экстрагента и слабо — при изменении углеводородной цепочки. Следовательно, необходимо сохранить химическую природу заместителей, т.е. использовать триалкилфосфаты (если взять фосфонаты, даже содержащие электроотрицательный фенильный заместитель, уже возникают трудности с реэкстракцией). Физические же свойства можно «регулировать», оптимизируя углеводородную цепочку — удлиняя ее и используя разветвления (что снижает склонность к полимеризации улучшает совместимость с разбавителями и одновременно снижает растворимость в водной фазе).

В соответствии с этими рекомендациями были изучены экстракционные свойства некоторых триалкилфосфатов, в которых суммарная длина углеводородной цепочки варьировалась от 12 (ТБФ) до 21 (тригептилфосфат). Лучшими оказались триизоамилфосфат (ТИАФ, $n_C = 15$) и диизобутилизооктилфосфат (ДИБИОФ, $n_C = 16$).^{148–150}

Применение ТИАФ решает вопрос об экстракции плутония из концентрированных растворов, ибо вторая органическая фаза не образуется даже при полном насыщения экстрагента плутонием. Если же перейти к ДИБИОФ, т.е. удлинить углеводородную цепочку еще на один атом, то исключается и образование второй органической фазы с нитратом тория (рис. 34). Коэффициенты распределения

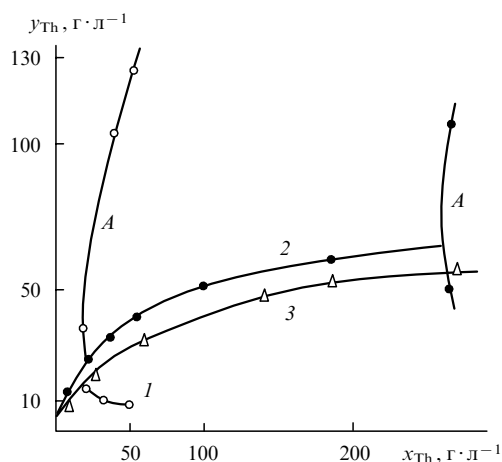


Рис. 34. Изотермы экстракции тория 30%-ным ТБФ (1), 33%-ным ТИАФ (2) и 35%-ным диизобутилизеокилфосфатом (ДИБИОФ) (3) в *n*-тетрадекане.

Концентрация экстрагента в *n*-тетрадекане, %: 1 — 30, 2 — 33, 3 — 35; А — область расслоения на две фазы.

при использовании ДИБИОФ и ТБФ мало отличаются друг от друга (рис. 35), поэтому скорости расслаивания фаз сравнимы. Достоинством обоих экстрагентов является пониженная (более чем в 10 раз) растворимость в водной фазе, что уменьшает загрязнение продуктов фосфором при условии, что будет устранен и механический унос.

Триизоамилфосфат и диизобутилизеокилфосфат успешно прошли проверку на высокооблученном топливе (100 ГВт·сут·т⁻¹) быстрых реакторов (активность растворов составляла до 10³ Ки·л⁻¹, концентрация Рu до 30 г·л⁻¹). Опасность поражения экстрагента была предотвращена за счет применения центробежных экстракторов с малым временем контакта фаз. Показатели извлечения и очистки ценных компонентов были лучше, чем при использовании ТБФ (в том числе на каскаде смесителей-отстойников).¹⁵¹ Под руководством Никифорова, Захаркина, Смелова и других триизоамилфосфат успешно применен вместо ТБФ в промышленном масштабе на заводе по регенерации отработавшего топлива водо-водяных энергетических реакторов (было использовано более 100 м³ 33%-ного экстрагента в углеводородном разбавителе).^{152–154} Как и ожидалось,

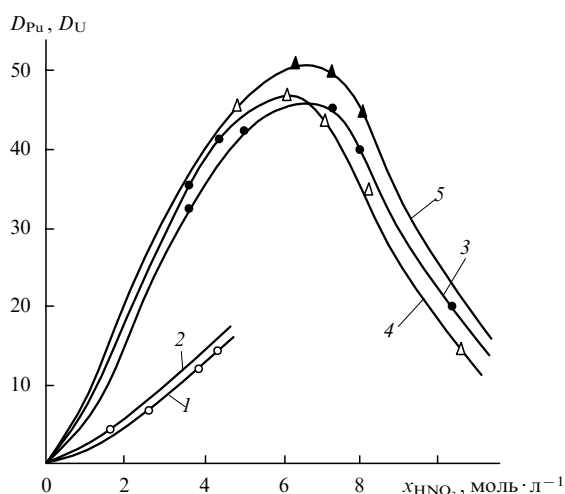


Рис. 35. Зависимость коэффициентов распределения Pu(IV) (1, 2) и U(VI) (3–5) от кислотности при экстракции растворами ТБФ (1, 4), ТИАФ (2, 5) и ДИБИОФ (2, 3) в *n*-тетрадекане.

новый экстрагент не привнес в технологию негативных моментов: значения факторов разделения урана, плутония и нептуния, а также коэффициенты очистки от радионуклидов, характерные для систем с ТБФ, стабильно воспроизводились. Наряду с этим он позволил заметно (в 1.5 раза) снизить потери экстрагента. Этот эффект будет более значительным, если исключить механический унос органической фазы, который для ТИАФ и ТБФ одинаков. Использование ТИАФ при аффинажной экстракции плутония принципиально расширило технологические возможности на этой стадии процесса: повышено концентрирование плутония и упрощен контроль за его накоплением в ступенях экстракторов.

2. Экстрагенты для глубокого извлечения трансплутониевых элементов из отходов радиохимической технологии

Монодентатные фосфорорганические экстрагенты (даже наиболее сильные фосфиноксиды, например ТОФО) мало пригодны для извлечения трансплутониевых элементов из отходов. При использовании ТБФ необходимо вводить высаливатель, а фосфиноксиды эффективно экстрагируют америций, но лишь при низкой кислотности (до 0.3 моль·л⁻¹).¹⁵⁵ Для их применения необходима нейтрализация раствора. Снижение экстракции при увеличении кислотности связано с конкуренцией азотной кислоты за свободный экстрагент: константа экстракции азотной кислоты велика, а концентрация свободного экстрагента обратно пропорциональна ей.

Таким образом, необходим экстрагент с повышенной ЭС по отношению к трехвалентным актинидам и одновременно с пониженной ЭС по отношению к HNO₃. Как ни удивительно, но эти, казалось бы совершенно несовместимые требования, можно выполнить, воспользовавшись необыкновенными свойствами бидентатных фосфорорганических соединений — диоксидов метилendifосфинов и карбамоилметилфосфиноксидов. Действительно, при введении в молекулу этих соединений электроотрицательных арильных заместителей наблюдается эффект ААУ и усиливается экстракция америция и других актинидов, координируемых бидентатно; одновременно эти же заместители подавляют экстракцию HNO₃, координируемую монодентатно. В

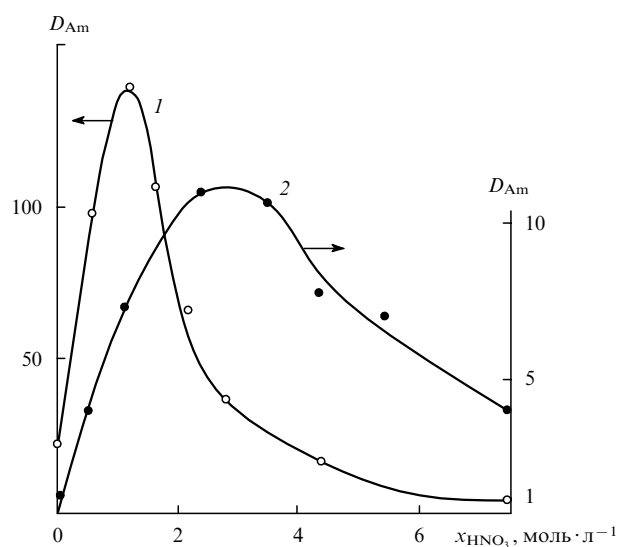


Рис. 36. Зависимость коэффициента распределения Am(III) от кислотности при экстракции растворами 2Tol2Ph (1) и Tol₂/Bu₂ (2) в трихлорбензоле. Концентрация лантанидов в водной фазе 10 г·л⁻¹, концентрация экстрагента в органической фазе — 0.3 моль·л⁻¹.

результате достигается двойной выигрыш (см. рис. 16 и 17): коэффициенты распределения америция возрастают (по сравнению с коэффициентами распределения при использовании фосфиноксидов) на 3–5 порядков, создается возможность глубокого извлечения актинидов из растворов любой кислотности без какой-либо их подготовки.

Рекомендованные в работах^{156, 157} экстрагенты — карбамоилфосфиноксид и диоксиды дифосфинов — успешно прошли проверку в процессе переработки упомянутого выше высокооблученного топлива (активность исходного водного раствора $\sim 10^3$ Ки · л⁻¹).¹⁵¹ Коэффициенты распределения представлены на рис. 36. (Чтобы смоделировать условия экстракции из упаренного рафината первого цикла в водную фазу вводили 10 г · л⁻¹ РЗЭ.)

Упомянутые разработки были защищены авторскими свидетельствами.^{148, 156}

Литература

1. L.L.Burger *J. Phys. Chem.*, **62**, 590 (1958)
2. T.V.Healy, I.Kennedy. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 128 (1959)
3. T.Sekine. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'88. Vol. 1*. Nauka, Moscow, 1988. P.15
4. A.M.Rozen. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'90. Kyoto, 1990. Vol. A*. Elsevier, Amsterdam, 1992. P. 92
5. А.М.Розен. В кн. *Химия экстракции*. (Под ред. В.А.Михайлова). Наука, Новосибирск, 1984. С. 84
6. А.М.Розен. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'88. Vol. 1*. Nauka, Moscow, 1988. P. 62
7. А.М.Розен. *Докл. АН СССР*, **249**, 134 (1979)
8. А.М.Розен. *Журн. физ. химии*, **69**, 441 (1995)
9. Ю.А.Золотов. *Успехи химии*, **32**, 220 (1963)
10. А.М.Розен, Б.В.Крупнов. *Журн. физ. химии*, **68**, 737 (1994)
11. А.М.Розен, В.В.Крупнов. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference on Organic Substances, ISECOS'92. Vol. 1*. Nauka, Voronezh, 1992. P. 8
12. А.М.Розен, З.И.Николотова. *Журн. неорг. химии*, **9**, 1725 (1964)
13. Т.А.Мастрюкова, М.И.Кабачник. *Успехи химии*, **38**, 1751 (1969)
14. А.М.Розен, Н.А.Константинова. *Докл. АН СССР*, **161**, 132 (1966)
15. А.М.Розен, Н.М.Клименко, Б.В.Крупнов, А.С.Никифоров. *Докл. АН СССР*, **287**, 915 (1986)
16. А.М.Розен, Н.М.Клименко, В.В.Крупнов. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'88. Vol. 1*. Nauka, Moscow, 1988. P. 70
17. В.В.Якшин, М.И.Тымонюк, Л.И.Сокальская, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН СССР*, **247**, 128 (1979)
18. R.S.Taft, D.Gurka. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4801 (1969)
19. А.М.Розен, Ю.И.Муринов, Ю.Е.Никитин, В.С.Пилюгин. *Радиохимия*, **16**, 118 (1974)
20. B.N.Laskorin, V.V.Yakshin, N.M.Meshchjakov, V.G.Yagodin. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'88. Vol. 1*. Nauka, Moscow, 1988. P. 99
21. Б.Н.Ласкорин, В.В.Якшин, Л.И.Сокальская. *Докл. АН СССР*, **223**, 1405 (1975)
22. А.М.Розен, Н.М.Клименко, Б.В.Крупнов. В кн. *Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по экстракции, Адлер, 1991*. Наука, Москва, 1991. С. 16
23. E.Gluckauf, H.McKay, A.Mathieson. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 437 (1951)
24. H.McKay, A.Mathieson. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 428 (1951)
25. Х.Мак Кей. В кн. *Химия ядерного горючего*. ОНТИ, Москва, 1954. С. 499
26. С.Карпачева, Л.Хархорина, А.М.Розен. *Журн. неорг. химии*, **2**, 6 (1957)
27. А.М.Розен. *Атом. энергия*, **2**, 445 (1957)
28. А.М.Розен, Л.П.Хархорина. *Журн. неорг. химии*, **2**, 1956 (1957)
29. А.М.Розен, Э.И.Моисеенко. *Журн. неорг. химии*, **4**, 1209 (1959)
30. А.М.Розен, Э.И.Моисеенко. В кн. *Экстракция. Вып. 2*. Атомиздат, Москва, 1962. С. 235
31. А.М.Розен, Д.А.Денисов. *Радиохимия*, **18**, 921 (1976)
32. E.L.Wagner. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 161 (1963)
33. О.А.Раевский, В.Б.Бельский, В.В.Зверев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2491 (1973)
34. А.М.Розен. *Радиохимия*, **10**, 273 (1968)
35. Ю.Е.Никитин, Ю.И.Муринов, А.М.Розен. *Успехи химии*, **45**, 2233 (1976)
36. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Докл. АН СССР*, **209**, 1369 (1973)
37. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева, А.С.Скотников. *Радиохимия*, **25**, 603 (1983)
38. М.И.Кабачник. *Успехи химии*, **48**, 1523 (1979)
39. Л.М.Эпштейн, А.В.Иогансен. *Успехи химии*, **59**, 229 (1990)
40. И.П.Ромм. Дис. д-ра хим. наук. Физико-химический ин-т им. Карпова, Москва, 1986
41. J.C.Bollinger, R.J.Houriet, C.W.Kern. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5352 (1985)
42. D.H.Aue, M.T.Bowers. In *Gas Phase Ion Chemistry. Ch. 9*. (Ed. M.T.Bowers). Academic Press, New York, 1979
43. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм. *Донорно-акцепторная связь*. Химия, Москва, 1973
44. V.Gutmann. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction*. Plenum, New York, 1978
45. Б.Н.Шарапов. Дис. канд. хим. наук. ВНИИХТ, Москва, 1975
46. А.М.Розен, А.С.Скотников. *Докл. АН СССР*, **259**, 869 (1981)
47. А.М.Розен, А.С.Скотников. *Журн. неорг. химии*, **27**, 1272 (1982)
48. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева, А.В.Фокин. *Докл. АН СССР*, **265**, 1193 (1982)
49. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева, Б.В.Мartiнов, Л.А.Мамаев, Д.А.Денисов. *Радиохимия*, **16**, 682 (1974); *J. Inorg. Nucl. Chem., Suppl.*, 229 (1976)
50. I.Kennedy, J.Perkins. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1601 (1964)
51. А.М.Розен, Н.М.Клименко, Б.В.Крупнов. *Журн. физ. химии*, **68**, 941 (1994)
52. А.М.Розен. *Журн. неорг. химии*, **29**, 1886 (1984)
53. Б.Н.Ласкорин, В.В.Якшин, В.А.Белова, Е.А.Филиппов, Г.Г.Архипова. *Радиохимия*, **20**, 702 (1978)
54. Б.Н.Ласкорин, В.В.Якшин, Е.А.Филиппов, Н.А.Любосветова. *Докл. АН СССР*, **249**, 651 (1979)
55. Б.Н.Ласкорин, В.В.Якшин, Н.А.Любосветова. *Успехи химии*, **50**, 860 (1981)
56. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева, Л.И.Касумова. *Журн. неорг. химии*, **23**, 113 (1978)
57. В.С.Шмидт. *Экстракция аминами*. Атомиздат, Москва, 1980
58. Л.М.Гиндин. *Экстракционные процессы и их применение*. Наука, Москва, 1984.
59. В.С.Шмидт. В кн. *Химия экстракции*. (Под ред. В.А.Михайлова). Наука, Новосибирск, 1984. С. 96
60. А.М.Розен, З.И.Нагнибеда. *Радиохимия*, **13**, 284 (1971)
61. Э.Г.Чудинов. *Препринт ИАЭ им. И.В.Курчатова*, № 2125 (1971)
62. C.Gonnet, A.Lamotte, M.Portbault. *Anal. Chim. Acta*, **62**, 237 (1972)
63. Е.А.Филиппов, Г.Г.Архипова, В.А.Белов, Д.И.Скороваров, Б.Н.Ласкорин, В.В.Якшин. В кн. *Применение фосфоразоторганических комплексообразователей в процессах жидкостной экстракции урана и трансураниевых элементов*. Атомиздат, Москва, 1978. С. 2
64. В.В.Якшин, М.И.Тымонюк, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН СССР*, **258**, 965 (1981)
65. Л.И.Сокальская. Дис. канд. хим. наук. ВНИИХТ, Москва, 1975
66. А.М.Розен, А.С.Никифоров, З.И.Николотова, Н.А.Карташева, Л.И.Сокальская. *Докл. АН СССР*, **298**, 661 (1988)
67. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева, Л.Г.Андруцкий, И.В.Пастухова. *Радиохимия*, **34**, 49 (1992)
68. А.М.Розен, Н.М.Клименко, Б.В.Крупнов. *Журн. физ. химии*, **63**, 1239 (1989)
69. А.М.Розен, Б.В.Крупнов. *Журн. физ. химии*, **69**, (1995)
70. А.М.Розен, З.А.Беркман, З.И.Николотова. *Радиохимия*, **18**, 490 (1976)
71. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Журн. неорг. химии*, **23**, 76 (1978)
72. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Радиохимия*, **19**, 709 (1977)

73. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Радиохимия*, **32**, 70 (1990)
74. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Докл. АН СССР*, **222**, 1151 (1975); *Радиохимия*, **17**, 237 (1975)
75. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Докл. АН СССР*, **237**, 148 (1977); *Радиохимия*, **20**, 725 (1978)
76. А.М.Розен, В.В.Ахачинский, Н.А.Карташева, З.И.Николотова, Н.И.Чирин, Э.Г.Чудинов. *Докл. АН СССР*, **263**, 938 (1982)
77. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Журн. неорг. химии*, **24**, 1642 (1979)
78. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Радиохимия*, **28**, 407 (1986)
79. А.М. Rozen. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **143**, 341 (1990)
80. К.Б.Яцимирский, М.И.Кабачник, З.И.Щека, Т.Я.Медведь, Э.И.Синявский, Ю.М.Поликарпов. *Теорет. и эксперим. химия*, **4**, 446 (1968)
81. К.Б.Яцимирский, М.И.Кабачник, Э.И.Синявская. *Журн. неорг. химии*, **29**, 884 (1984)
82. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Радиохимия*, **17**, 772 (1975)
83. А.М.Розен, А.С.Никифоров, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Докл. АН СССР*, **286**, 667 (1986)
84. М.К.Чмутова, Н.П.Нестерова, Н.Е.Кочеткова, О.Э.Койро, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **24**, 31 (1982)
85. М.К. Chmutova, N.E. Kochetkova, O.E. Koïro, B.F. Myasoev, T.Ya. Medved', N.P. Nesterova, M.I. Kabachnik. *J. Radioanal. Chem.*, **80**, 63 (1983)
86. А.М.Розен, А.С.Никифоров, З.И.Николотова, Н.А.Карташева, А.В.Фокин. *Докл. АН СССР*, **285**, 165 (1985)
87. B.F. Myasoev, M.K. Chmutova, N.E. Kochetkova, O.E. Koïro, G.A. Prilylova, N.P. Nesterova, T.Ya. Medved', M.I. Kabachnik. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **4**, 61 (1986)
88. М.К.Чмутова, М.Юссоннуа, М.Н.Литвина, Н.П.Нестерова, Б.Ф.Мясоедов, М.И.Кабачник. *Радиохимия*, **32**, 56 (1990)
89. М.К.Чмутова, М.Н.Литвина, Н.П.Нестерова, Н.Е.Кочеткова, Б.Ф.Мясоедов, М.И.Кабачник. *Радиохимия*, **32**, 88 (1990)
90. М.К. Chmutova, M.N. Litvina, N.P. Nesterova, B.F. Myasoev, M.I. Kabachnik. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10**, 439 (1992)
91. R. Chiarizia, E.P. Horwitz. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10**, 101 (1992)
92. T. Nakamura, C. Miyake. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **12**, 931 (1994)
93. T. Nakamura, C. Miyake. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **12**, 951 (1994)
94. J.E. Mroczek, J.W. O'Laughlin, C.V. Banks. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 603 (1965)
95. Л.И.Архипова, З.А.Беркман, Л.Э.Бертина, М.И.Кабачник, А.М.Розен. *Докл. АН СССР*, **209**, 1093 (1973)
96. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Радиохимия*, **18**, 846 (1976)
97. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Радиохимия*, **25**, 609 (1983)
98. Н.Е.Кочеткова, О.Э.Кайро, Н.П.Нестерова, Т.Я.Медведь, М.К.Чмутова, Б.Ф.Мясоедов, М.И.Кабачник. *Радиохимия*, **28**, 338 (1986)
99. А.М.Розен. *Радиохимия*, **33**, 14 (1991)
100. Г.В.Бодрин, Л.А.Иванова, Е.И.Матросов, М.К.Чмутова, Ю.М.Поликарпов, Б.Ф.Мясоедов, М.И.Кабачник. *Радиохимия*, **34**, 65 (1992)
101. Б.Н.Ласкорин, М.И.Кабачник, Л.Э.Бертина, Т.Я.Медведь, В.Г.Косых, К.Ф.Юдина, А.М.Непряхин. В кн. *Химия процессов экстракции*. Наука, Москва, 1972. С. 81
102. М.К.Чмутова, Л.А.Иванова, Н.Е.Кочеткова, Н.П.Нестерова, Б.Ф.Мясоедов, А.М.Розен. *Радиохимия*, **37**, 422 (1995)
103. М.К.Чмутова, М.Н.Литвина, Г.А.Прибылова, Н.П.Нестерова, В.Е.Клименко, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **37**, 430 (1995)
104. B.F. Myasoev, G.V. Bodrin, M.K. Chmutova, T.Ya. Medved', Yu. M. Polikarpov, M.I. Kabachnik. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **1**, 689 (1983)
105. М.К.Чмутова, Г.В.Бодрин, М.Н.Литвина, А.Г.Матвеева, Е.И.Матросов, П.Л.Хижняк, Б.Ф.Мясоедов, М.И.Кабачник. *Радиохимия*, **31**, 83 (1989)
106. А.М.Розен. *Радиохимия*, **32**, 54 (1990)
107. C. Cuillerdier, H. Hubert, P. Hoel, C. Musikas. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'88. Vol. 1*. Nauka, Moscow, 1988. P. 291
108. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Радиохимия*, **32** (3), 70 (1990)
109. Б.Н.Ласкорин, Д.И.Скороваров, Л.А.Федорова, В.В.Шаталов, Е.А.Филиппов. *Атом. энергия*, **28**, 383 (1970)
110. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Докл. АН СССР*, **263**, 1165 (1982)
111. В.В.Якшин, Е.В.Филиппов, В.М.Абашкин, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН СССР*, **241**, 159 (1978)
112. В.В.Якшин, Е.В.Филиппов, В.М.Абашкин, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН СССР*, **247**, 1398 (1979)
113. В.М.Абашкин, В.В.Якшин, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН СССР*, **257**, 1374 (1983)
114. Ю.А.Золотов, А.А.Формановский, И.В.Плетнев, С.Г.Дмитренко, М.Л.Беклемишев, Н.В.Исакова, Е.Н.Моросанова, Н.А.Пасекова, Л.К.Шпигун, Р.Д.Цингарелли, И.Н.Торочешникова. *Макроциклические соединения в аналитической химии*. Наука, Москва, 1993
115. A.A. Varnek, A.S. Glebov, O.M. Petrukhin, R.P. Ozrov. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'88. Vol. 1*. Nauka, Moscow, 1988. P. 264
116. А.Ю.Цивадзе, А.А.Варнек, В.Е.Хуторской. *Координационные соединения металлов с краун-лигандами*. Наука, Москва, 1991
117. А.М.Розен, Б.В.Крупнов. В кн. *Тез. докл. X конф. по экстракции Уфа-94*. Наука, Москва, 1994. С. 51
118. А.М. Rozen. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Chemistry Conference*. North-Holland, Göteborg, 1967. P. 167
119. А.М.Розен, В.Г.Юркин, Ю.В.Коновалов, М.П.Шаповалов, Б.В.Крупнов. *Журн. физ. химии*, **69**, 245 (1995)
120. А.М.Розен, В.Г.Юркин, Ю.В.Коновалов, М.П.Шаповалов. *Журн. физ. химии*, **70**, 504, (1996)
121. K. Yoshizuka, T. Shinohara, K. Ohto, K. Inoue. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Chemistry Conference, ISEC'96. Vol. 1*. University of Melbourne, Melbourne, 1996. P. 317
122. M. Goto, S. Matsumoto, F. Nakashio, K. Yoshizuka, K. Inoue. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Chemistry Conference, ISEC'96. Vol. 1*. University of Melbourne, Melbourne, 1996. P. 281
123. Ch. Yuan, S. Li, H. Feng. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Chemistry Conference, ISEC'96. Vol. 1*. University of Melbourne, Melbourne, 1996. P. 329
124. А.М.Розен, Б.В.Мартынов, В.И.Аникин. *Докл. АН СССР*, **199**, 838 (1971)
125. T. Healy, J. Kennedy. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 128 (1959)
126. C. Hardy. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 348 (1961)
127. А.М.Розен, Б.В.Мартынов, В.И.Аникин. *Радиохимия*, **15**, 24 (1973)
128. Б.Н.Ласкорин, Е.А.Филиппов, Д.И.Скороваров, В.А.Кузнецов. А.с. 181812 СССР; *Бол. изобрет.*, (10), 80 (1966)
129. А.М.Розен, В.И.Волк, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Радиохимия*, **23**, 809 (1981)
130. А.М.Розен, В.И.Волк, З.И.Николотова, Н.А.Карташева. *Журн. неорг. химии*, **27**, 131 (1982)
131. B.J. Weaver. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2233 (1968)
132. Н.А.Плесская, О.А.Синегрибова, Г.А.Ягодин. *Журн. неорг. химии*, **22**, 16 (1977)
133. А.А.Вашман, И.В.Мухин, И.С.Пронин, В.С.Смелов, В.Н.Шестериков. *Журн. неорг. химии*, **32**, 1050 (1987)
134. А.М.Розен, Б.В.Крупнов. *Журн. физ. химии*, **70**, (1996) (в печати)
135. А.И.Холькин, В.И.Кузьмин. *Журн. неорг. химии*, **27**, 2080 (1982)
136. А.И.Холькин, В.И.Кузьмин, Г.Л.Пашков, Г.Л.Пашков, Н.В.Протасова, О.А.Логутенко, В.В.Белова, И.Н.Флейтлих. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 3 (1990)
137. А.М.Розен, А.И.Холькин. *Докл. АН СССР*, **301**, 661 (1988)
138. В.В.Белова, А.И.Холькин, Т.И.Жидкова. *Цв. металлы*, 26 (1995)
139. V. Ya. Galkin, V. M. Esimantovskii, L. N. Lazarev, R. I. Lyubtsev, V. N. Romanovskii, L. Kodlezova, M. Kyrsh, I. Rais. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Chemistry Conference, ISEC'88. Vol. 4*. Nauka, Moscow, 1988. P. 215

140. А.М.Розен. В кн. *Экстракция. Вып. 1*. Атомиздат, Москва, 1962. С. 5
141. А.М.Розен, Л.П.Хархорина, В.Г.Юркин. *Докл. АН СССР*, **153**, 1387 (1963)
142. А.М.Розен, Л.П.Хархорина, В.Г.Юркин. *Журн. неорг. химии*, **12**, 244 (1967)
143. А.М.Розен, В.Г.Юркин. *Докл. АН СССР*, **207**, 1165 (1972)
144. В.С.Шмидт, К.Д.Рыбаков. *Атом. энергия*, **50**, 403 (1981)
145. В.Г.Торгов, М.К.Дроздова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **11** (1985)
146. V.G.Torgov, I.V.Nikolayeva, M.K.Drozдова. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Chemistry Conference, ISEC'88. Vol. 1*. Nauka, Moscow, 1988. P. 91
147. А.Ю.Шадрин, И.В.Смирнов, Р.Н.Киселева, Н.П.Нестерова, Ю.М.Поликарпов, М.И.Кабачник. *Радиохимия*, **35**, 70 (1993)
148. А.с. 841402 СССР; *Бюл.изобрет.*, (14) 319 (1982)
149. А.М.Розен, А.С.Никифоров, З.И.Николотова, В.С.Шмидт, Н.А.Картасева. *Докл. АН СССР*, **274**, 1139 (1984)
150. А.М.Розен, А.С.Никифоров, З.И.Николотова, Н.А.Картасева. *Атом. энергия*, **59**, 413 (1985)
151. A.S.Nikiforov, B.S.Zakharkin, E.V.Renard, A.M.Rozen. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Chemistry Conference, ISEC'88. Vol. 4*. Nauka, Moscow, 1988. P. 168
152. А.М.Розен, А.С.Никифоров, Б.С.Захаркин. *Атом. энергия*, **72**, 453 (1992)
153. Е.Г.Дзекун, Г.А.Лаптев, В.Д.Мельников, В.И.Основин, В.М.Стариков, В.П.Уфимцев, В.В.Долгов, А.Н.Левищев, А.М.Нудель, В.Г.Шацилло, А.Б.Ястребов, В.М.Дубровский, А.Н.Кондратьев, В.А.Куринос, А.В.Серов, Б.В.Никипелов, Б.С.Захаркин, Э.А.Ненарокомов, А.С.Никифоров, А.М.Розен, В.С.Смелов, А.С.Соловкин. *Атом. энергия*, **72**, 432 (1992)
154. A.M.Rozen, A.S.Nikiforov, B.S.Zakharkin, N.A.Kartasheva, Z.I.Nikolotova. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Chemistry Conference, ISEC'93. Vol. 3*. Elsevier, York, 1993. P. 1615
155. З.И.Николотова. *Справочник по экстракции. Т.1*. (Под ред. А.М.Розена). Атомиздат, Москва, 1976.
156. А.с. 601971 СССР; *Бюл. изобрет.*, (35), 2571 (1979)
157. A.M.Rozen, Z.I.Nikolotova, N.A.Kartasheva. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Chemistry Conference, ISEC'88. Vol. 4*. Nauka, Moscow, 1988. P. 133

DEPENDENCE OF THE EXTRACTION ABILITY OF ORGANIC COMPOUNDS ON THEIR STRUCTURE

A.M.Rozen, B.V.Krupnov

*State Scientific Centre «A.A.Bochvar All-Russian Scientific Research Institute of Inorganic Materials»
P.O.Box 369, 123060 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095) 196-4168*

Data on the relationship between the extraction ability of main classes of organic compounds and their structures are surveyed. Mono- and bidentate neutral organophosphorus compounds (NOPC), sulfoxides, amines, tertiary ammonium, arsonium, and phosphonium bases, amine and arsine oxides, organophosphorus compounds and their salts, and crown ethers are considered. It is shown that the extraction ability of NOPC with respect to any metal increases with the basicity of extractant and decreases on introduction of electron withdrawing substituents into its molecule. It is noted that as the basicity of neutral extractants increases, qualitative changes in the mechanism of complex formation occur. The influence of diluting agents on the extracting ability of organic compounds is analysed. Methods for the prediction of extraction ability are discussed. Examples of the use of the regularities identified for the development of new extractants are given.

Bibliography — 157 references.

Received 8th April 1996