

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 4,5-ДИФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ТРИАЗОЛОВ

© 2023 г. А. Н. Туранов¹, В. К. Карандашев², О. И. Артюшин³,
Е. В. Смирнова^{3,*}, В. К. Брель³

¹ Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипяна Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия

³ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119334 Россия
*e-mail: matveeva@gmail.com

Поступило в редакцию 21 февраля 2023 г.

После доработки 22 марта 2023 г.

Принято к печати 27 марта 2023 г.

Разработан метод синтеза 4,5-дифосфорилированных 1,2,3-триазолов и изучены их экстракционные свойства в отношении ионов U(VI), Th(IV) и лантанидов(III). Обнаружен эффект синергизма при экстракции ионов металлов из азотнокислых растворов смесями 4,5-дифосфорилированных 1,2,3-триазолов и динонилнафталинсульфокислоты. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента и концентрации HNO₃ в водной фазе на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. Установлено, что 4,5-дифосфорилированный 1,2,3-триазол с октильным заместителем у атома азота обладает наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах.

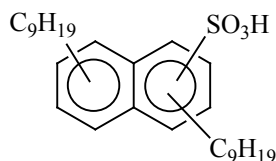
Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), лантаниды(III), фосфиноксиды, динонилнафталин-сульфокислота

DOI: 10.31857/S0044460X23040091, **EDN:** AUJXTI

Экстракционные методы широко используются в процессах разделения и концентрирования лантанидов и актинидов при переработке отработанного ядерного топлива, а также при анализе различных материалов, в том числе объектов окружающей среды [1]. Среди известных экстрагентов высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам обладают нейтральные полифункциональные фосфорорганические реагенты [2–10]. Детально изучены экстракционные свойства тетраалкил- и тетраарилзамещенных дифосфиноксидов при извлечении актинидов и лантанидов из азотнокислых сред [7, 11, 12]. По своей экстракционной способности эти соединения значительно превосходят свои монодентатные

аналоги. При этом было установлено, что природа и строение углеродного мостика, который связывает два фосфиноксидных фрагмента, оказывают существенное влияние на экстракционные свойства используемого дифосфиноксида [13, 14]. Например, этилендифосфиноксиды экстрагируют актиниды и лантаниды из азотнокислых растворов значительно менее эффективно, чем их аналоги с метиленовым мостиком между фосфиноксидными группами [7]. При замене этиленового мостика на виниленовый [15, 16] или *o*-фениленовый [17–19] происходит значительное увеличение коэффициентов распределения актинидов и лантанидов при их экстракции из азотнокислых растворов. В последнее время появились данные, что высокую

Схема 1.



экстракционную способность по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах демонстрируют также бисфосфиноксиды на основе азотсодержащих гетероциклов [20–23].

В 2000 году был синтезирован перспективный полидентатный лиганд, совмещающий в молекуле две фосфорильные группы, разделенные виниленовым мостиком, и донорные атомы азота триазольного цикла, — 4,5-бис(дифенилфосфорил)-1,2,3-триазол [24]. Активное исследование комплексообразования данного лиганда с катионами различных металлов показало, что в кристаллическом виде комплексы с Co(II), Ni(II), Rh(III) и In(III) N,O-координированные, а с U(VI), La(III), Al(III) и Mg(II) O,O-координированные [24–26]. Кроме того были изучены структура и люминесцентные свойства его комплексов с ионами лантанидов [27] и экстракционное поведение в отношении ионов Mg(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) из слабокислых водных растворов [28]. Однако сведения об экстракционной способности этого соединения по отношению к актинидам и лантанидам в литературе отсутствуют.

В связи с этим представляло интерес синтезировать новые 1,2-бисфосфиноксиды, совмещающие в своей молекуле виниленовый мостик и полиазотсодержащий гетероцикл, и исследовать их экстракционные свойства. Поскольку ранее было показано, что экстракция актинидов и лантанидов

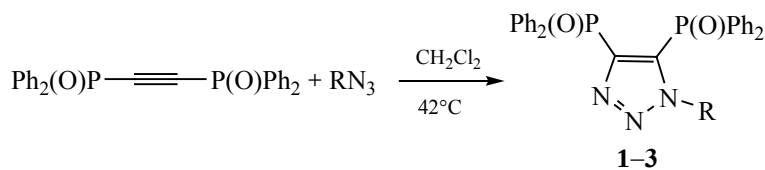
из азотнокислых растворов нейтральными экстрагентами значительно увеличивается в присутствии динонилнафталинсульфонокислоты (схема 1) [29–31], представляло интерес исследовать влияние данной кислоты на экстракцию ионов металлов растворами синтезированных дифосфорилированных триазолов.

Цель настоящей работы состояла в синтезе новых 4,5-бисфосфиноксидов, содержащих 1,2,3-триазольный фрагмент и различные заместители в 1-м положении, оценке их экстракционной способности по отношению к актинидам и лантанидам. Для этого были синтезированы 4,5-дифосфорилированные триазолы **1–3**, содержащие в положении 1 *n*-октильный (**1**), 2-гидроксиэтильный (**2**) и 2-диэтоксифосфорилэтильный (**3**) заместители (схема 2), и изучено межфазное распределение U(VI), Th(IV) и Ln(III) между растворами HNO₃ и органической фазой, содержащей соединения **1–3**. Эффективность экстракции ионов металлов фосфиноксидами **1–3** представлена в сравнении с данными по экстракции ионов металлов с использованием 1,2-бис(дифенилфосфорил)этана **4** в аналогичных условиях.

Синтез фосфорзамещенных 1,2,3-триазолов **1–3** осуществляли конденсацией октил-, 2-гидроксиэтил- и 2-диэтоксифосфорилэтилазидов с 1,2-бис(дифенилфосфорил)ацетиленом при нагревании в растворе хлористого метилена в отсутствие катализаторов (схема 2). Реакция протекает гладко за 24 ч и приводит к образованию целевых 1,2,3-триазолов практически с количественными выходами (после хроматографической очистки выходы составили 79–89%).

Следующий этап наших исследований включал изучение экстракционных свойств синтезированных фосфорилированных триазолов **1–3**. Проведение

Схема 2.



R = *n*-Oct (**1**), CH₂CH₂OH (**2**), CH₂CH₂P(O)(OEt)₂ (**3**).

Таблица 1. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами 0.005 моль/л соединений **1–4** в дихлорэтане из раствора 3 моль/л HNO₃

Соединение	$\lg D_U$	$\lg D_{Th}$
1	1.26	0.57
2	0.41	–0.18
3	0.24	–0.45
4	0.80	2.87

но сравнение эффективности экстракции U(VI) и Th(IV) из растворов азотной кислоты растворами дифосфорилированных триазолов **1–3** и дифосфиноксида **4** в дихлорэтане. Из данных табл. 1 видно, что при экстракции U(VI) соединением **1** значение коэффициента распределения D_U выше, чем при экстракции соединением **4**. Напротив, диоксид **4** экстрагирует Th(IV) значительно более эффективно, чем соединение **1**. Природа заместителя при атоме азота фосфорилированных триазолов **1–3** оказывает существенное влияние на эффективность экстракции ионов металлов. При экстракции U(VI) и Th(IV) из раствора 3 моль/л HNO₃ величины D_U и D_{Th} возрастают в ряду **3** < **2** < **1**.

Было изучено влияние концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе на изменение коэффи-

циентов распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединения **1** в дихлорэтане (рис. 1). Наблюдаемая при этом зависимость D –[HNO₃] соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов U(VI) и Th(IV).

Стехиометрическое соотношение металл–дифосфорилированный триазол в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 2) показали, что соединения **1–3** в дихлорэтане экстрагируют U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов в форме моно- и дисольватов.

Установлено, что ионы Ln(III) практически не экстрагируются соединениями **1–3** из растворов HNO₃. Величины D_{Ln} не превышают 10^{–2} при экс-

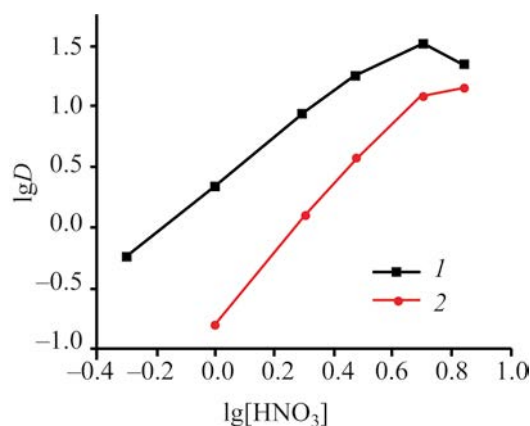


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (**1**) и Th(IV) (**2**) от концентрации HNO₃ в водной фазе при экстракции растворами 0.005 моль/л соединения **1** в дихлорэтане.

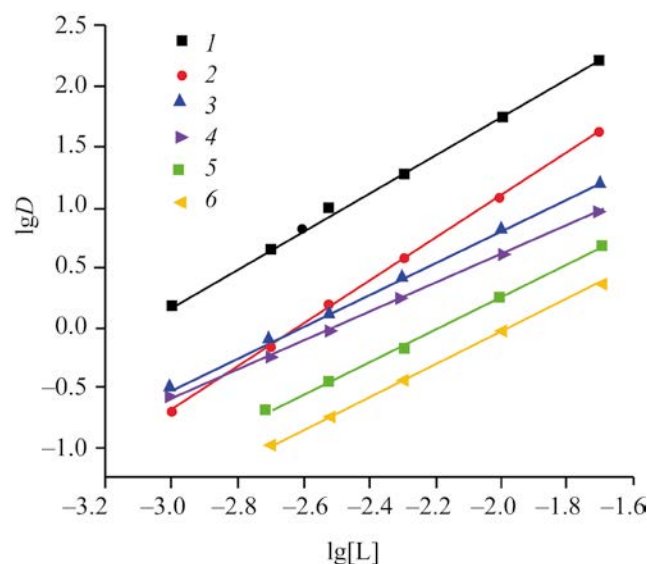


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (**1**, **3**, **4**) и Th(IV) (**2**, **5**, **6**) от концентрации соединений **1** (**1**, **2**), **2** (**3**, **5**) и **3** (**4**, **6**) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃.

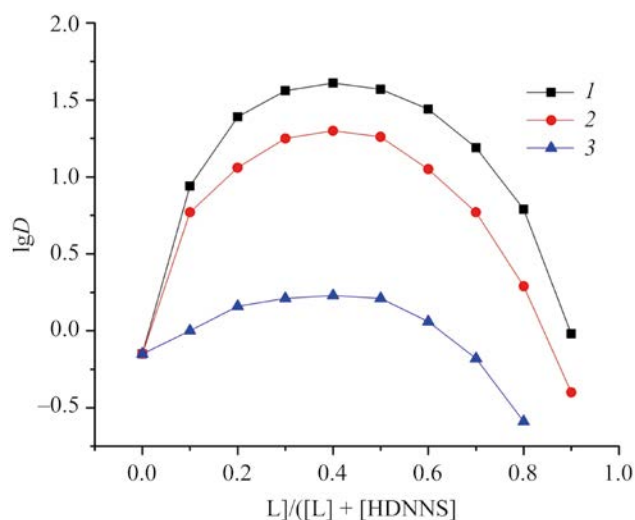


Рис. 3. Экстракция La(III) из раствора 1 моль/л HNO_3 смесями соединений (1–3) и динонилнафталинсульфокислоты в дихлорэтано в зависимости от их мольного соотношения в органической фазе. $[L] + [\text{HDNNS}] = 0.05$ моль/л.

тракции 0.05 мол/л растворами этих соединений в дихлорэтано из раствора 3 моль/л HNO_3 . Однако при экстракции смесями фосфорилированных триазолов и динонилнафталинсульфокислоты переход ионов Ln(III) в органическую фазу значительно возрастает. Данные по экстракции ионов La(III) из раствора 1 моль/л HNO_3 изомольными смесями соединений 1–3 и динонилнафталинсульфокислоты в дихлорэтано (рис. 3) указывают на значительный синергетический эффект в этой системе. По-видимому, это связано с участием гидрофобных анионов динонилнафталинсульфокислоты в образовании экстрагируемых комплексов.

При экстракции Ln(III) смесями триазолов 1–3 и динонилнафталинсульфокислоты из азотнокис-

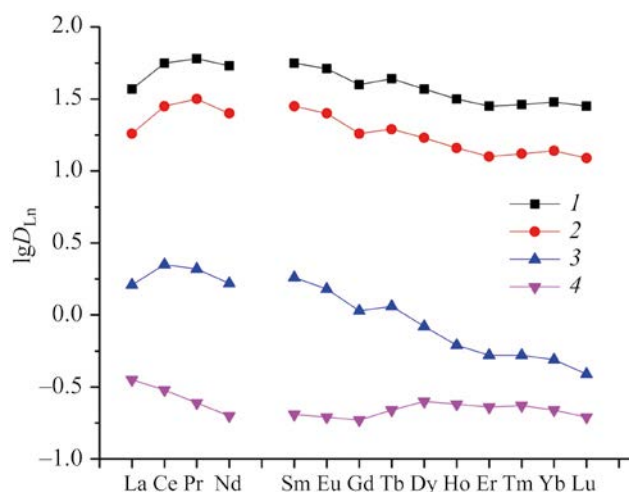


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.025 моль/л соединений 1 (1), 2 (2), 3 (3) в дихлорэтано, содержащем 0.035 моль/л динонилнафталинсульфокислоты, и раствором 0.025 моль/л динонилнафталинсульфокислоты (4) в дихлорэтано из растворов 1 моль/л HNO_3 .

лых растворов величины D_{Ln} возрастают в ряду $3 < 2 < 1$ (рис. 4). В ряду лантанидов эффективность экстракции Ln(III) возрастает от La(III) к Sm(III) , а затем снижается по мере увеличения атомного номера лантанида (Z) (рис. 4). Аналогичный характер зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - Z$ наблюдался при экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов растворами ряда бидентатных фосфорорганических соединений, что связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} с увеличением Z [9].

Синергизм при экстракции смесями фосфорилированных триазолов и динонилнафталинсульфокислоты из азотнокислых растворов наблюдается также в системах с U(VI) и Th(IV) (табл. 2). При этом величина синергетического эффекта

Таблица 2. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами 0.002 моль/л соединений 1–4 в дихлорэтано (D_0) и в дихлорэтано, содержащем 0.002 моль/л динонилнафталинсульфокислоты (D), из раствора 3 моль/л HNO_3

Соединение	U(VI)			Th(IV)		
	D_0	D	SC	D_0	D	SC
1	4.36	758	174	0.71	275	388
2	0.76	67.6	88.9	0.21	26.9	128
3	0.57	26.9	47.2	0.11	6.17	56
4	2.29	23.9	10.5	178	398	2.24

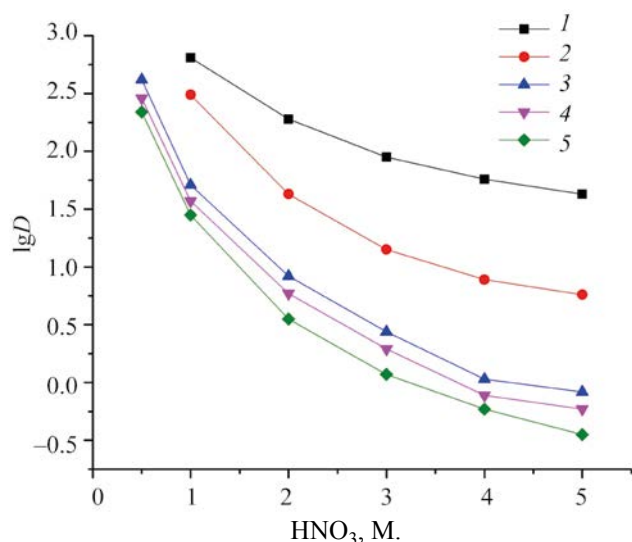


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1), Th(IV) (2), Eu(III) (3), La(III) (4) и Lu(III) (5) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами смесей соединения **1** и динонилнафталинсульфокислоты в дихлорэтано. $[L] = [\text{HDNNS}] = 0.001$ (1, 2), 0.025 (3–5) моль/л.

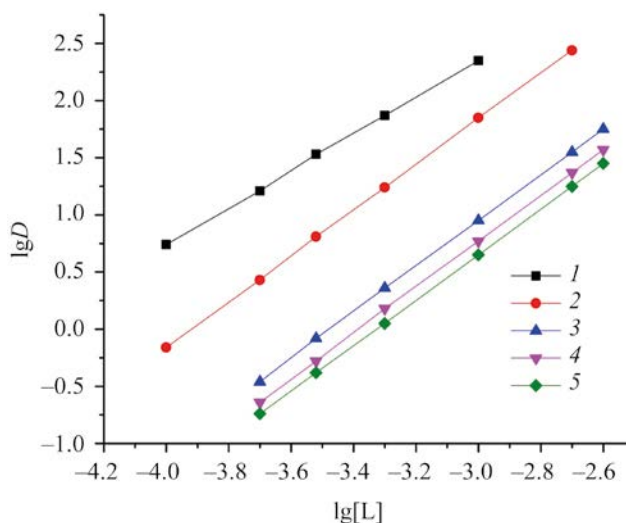


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1), Th(IV) (2), Ce(III) (3), Dy(III) (4) и Lu(III) (5) от концентрации соединения **1** в дихлорэтано, содержащем 0.002 (1, 2) или 0.025 (3–5) моль/л динонилнафталинсульфокислоты, при экстракции из растворов 3 моль/л (1, 2) и 1 моль/л (3–5) HNO_3 .

$SC = D/D_0$ (где D и D_0 – коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие динонилнафталинсульфокислоты в органической фазе) при экстракции Th(IV) выше, чем при экстракции U(VI) смесями фосфорилированных триазолов и динонилнафталинсульфокислоты. Синергетический эффект возрастает в ряду соединений $4 < 3 < 2 < 1$.

При постоянной исходной концентрации соединения **1** и динонилнафталинсульфокислоты в органической фазе увеличение концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе сопровождается снижением коэффициентов распределения Ln(III), U(VI) и Th(IV) (рис. 5), что характерно для экстракции ионов металлов смесями нейтральных и катионообменных экстрагентов [28–30].

При постоянных концентрациях HNO_3 в водной и динонилнафталинсульфокислоты в органической фазах угловой наклон зависимостей $\lg D - \lg [L]$ близок к 2 в случае экстракции Ln(III) и Th(IV) (рис. 6), что указывает на экстракцию этих ионов в виде дисольватов. При экстракции U(VI) угловой наклон зависимостей $\lg D_U - \lg [L]$ составляет 1.52 (рис. 6), что указывает на экстракцию U(VI) в виде смеси моно- и дисольватов.

При постоянных концентрациях HNO_3 в водной и лиганда **1** в органической фазах угловой наклон зависимостей $\lg D - \lg [\text{HDNNS}]$ близок к 2 в случае экстракции U(VI), к 3 при экстракции Th(IV) и 2.6 при экстракции Ln(III) (рис. 7). На основании этих данных можно предположить, что при экстракции из азотнокислых растворов смесями лиганда **1** (L) и динонилнафталинсульфокислоты ионы U(VI) переходят в органическую фазу в виде комплексов $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{DNNS})_2$ и $\text{UO}_2\text{L}(\text{DNNS})_2$, ионы Th(IV) в виде $\text{ThL}_2(\text{DNNS})_3(\text{NO}_3)$, а Ln(III) в виде $\text{LnL}_2(\text{DNNS})_3$ и $\text{LnL}_2(\text{DNNS})_2(\text{NO}_3)$ (где DNNS^- – анион динонилнафталинсульфокислоты).

Представленные данные показали, что 1-октил-1,2,3-триазоло-4,5-бис(дифенилфосфиноксид), в молекуле которого дифенилфосфорильные группы соединены между собой через виниленовый мостик и триазольный гетероцикл, обладает в азотнокислых средах более высокой экстракционной способностью по отношению к U(VI), чем 1,2-бис(дифенилфосфорил)этан, в молекуле которого дифенилфосфорильные группы соединены этиленовым спейсером, однако существенно уступает ему при экстракции Th(IV) и Ln(III). Экс-

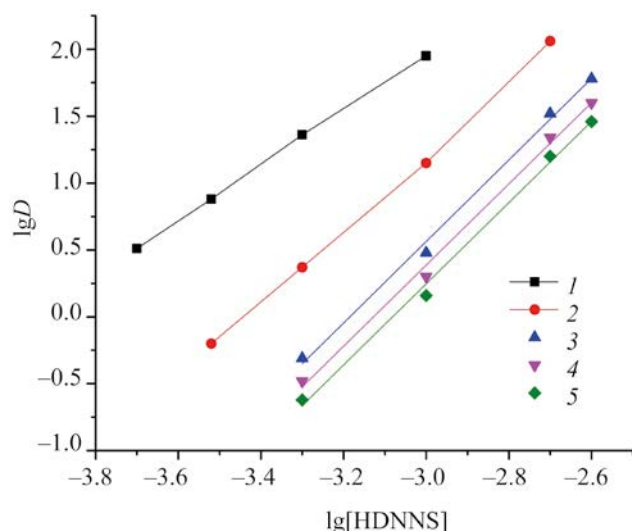


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1), Th(IV) (2), Pr(III) (3), Gd(III) (4) и Tm(III) (5) от концентрации динонилнафталинсульфокислоты в дихлорэтано, содержащем 0.002 (1, 2) или 0.025 (3–5) моль/л соединения 1, при экстракции из растворов 3 моль/л (1, 2) и 1 моль/л (3–5) HNO_3 .

тракция актинидов и лантанидов фосфорилированными триазилами из азотнокислых растворов значительно возрастает в присутствии динонилнафталинсульфокислоты в органической фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители марки ХЧ обезвоживали и очищали по стандартным методикам. Динонилнафталинсульфокислоту (Sigma-Aldrich) очищали по методике [32]. 1,2-Бис(дифенилфосфорил)ацетилен [33], октилазид [34], 2-азидоэтанол [35], диэтил(2-азидоэтил)фосфонат [36] и 1,2-бис(дифенилфосфорил)этан 4 [37] получены по ранее описанным методикам.

Спектры ЯМР регистрировали в растворах дейтерохлороформа на приборах Bruker AMX-400 (^1H и ^{13}C) и Bruker AMX-300 (^{31}P), в качестве стандартов использовали ТМС (^1H , ^{13}C , внутренний стандарт) и 85%-ную H_3PO_4 (^{31}P , внешний стандарт). ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре Magna-IR 750 (Nicolet) в таблетках KBr.

Общая методика синтеза соединений 1–3. Раствор смеси 1,2-бис(дифенилфосфорил)ацетилена (0.5 г, 1.17 ммоль) и соответствующего азид

(1.17 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 кипятили в токе аргона 24 ч (контроль по ТСХ и ЯМР ^{31}P). Растворитель удаляли в вакууме, остаток очищали хроматографически на силикагеле, используя в качестве элюента смесь CHCl_3 –EtOH, 50:0.6.

1-Октил-1,2,3-триазоло-4,5-бис(дифенилфосфиноксид) (1). Выход 83%, т. пл. 103–104°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.80 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.05–1.19 м [10H, $(\text{CH}_2)_5$], 1.70–1.73 м (2H, NCH_2CH_2), 5.03 т (2H, NCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 7.22–7.31 м (8H, *m*-H, C_6H_5), 7.39 т (4H, *n*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц), 7.46 д. д (4H, *o*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{PH}}$ 12.6, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 7.88 д. д (4H, *o*-H в C_6H_5 , $^3J_{\text{PH}}$ 13.4, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.68 (CH_3), 22.13 (CH_2), 25.91 (CH_2), 28.44 (CH_2), 28.45 (CH_2), 30.44 (CH_2), 31.20 (CH_2), 51.28 (NCH_2), 127.73 д (*m*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 13.6 Гц), 127.78 д (*m*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 12.8 Гц), 129.55 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 114.8 Гц), 130.96 д (*o*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 131.32 д (*n*-C, C_6H_5 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.4 Гц), 131.94 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 111.0 Гц), 132.19 д (*o*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 11.1 Гц), 132.29 д (*n*-C, C_6H_5 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 135.03 д. д ($=\text{C}^5$, $^1J_{\text{PC}}$ 100.0, $^2J_{\text{PC}}$ 24.3 Гц), 144.69 д. д ($=\text{C}^4$, $^1J_{\text{PC}}$ 131.0, $^2J_{\text{PC}}$ 15.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 17.67 и 21.03 м. д. Найдено, %: C 64.78; H 5.56; N 6.62; P 9.53. $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2 \cdot 0.5 \text{CHCl}_3$. Вычислено, %: C 64.61; H 5.89; N 6.55; P 9.66.

1-(2-Гидроксиэтил)-1,2,3-триазоло-4,5-бис(дифенилфосфиноксид) (2). Выход 89%, т. пл. 69–71°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3338, 1438, 1197 ($\text{P}=\text{O}$), 1121, 729, 690, 537. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 4.07 т (2H, NCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 5.0 Гц), 4.61 уш. с (1H, OH), 5.09 т (2H, CH_2OH), 7.30 дт (4H, *m*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{PH}}$ 3.0 Гц), 7.35 д. т (4H, *m*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{PH}}$ 3.1 Гц), 7.44–7.52 м (8H, *o,n*-H, C_6H_5), 7.94 д. д (4H, *o*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{PH}}$ 13.6, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 52.76 (NCH_2), 61.67 (CH_2OH), 128.02 д (*m*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 12.8 Гц), 128.06 д (*m*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 13.8 Гц), 128.87 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 116.0 Гц), 131.12 д (*o*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 131.64 д (*n*-C, C_6H_5 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 131.72 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 110.8 Гц), 132.40 д (*o*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 11.5 Гц), 132.78 (*n*-C, C_6H_5 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 136.35 д. д ($=\text{C}^5$, $^1J_{\text{PC}}$ 100.9, $^2J_{\text{PC}}$ 24.0 Гц), 144.90 д. д ($=\text{C}^4$, $^1J_{\text{PC}}$ 129.9, $^2J_{\text{PC}}$ 15.4 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 17.74 и 24.09 м. д. Найдено, %: C 63.44; H 5.27; N 7.71; P 11.60. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Вычислено, %: C 63.46; H 4.81; N 7.86; P 11.59.

1-[2-(Диэтоксифосфорил)этил]-1,2,3-триазоло-4,5-бис(дифенилфосфиноксид) (3). Выход 79%, т. пл. 99–101°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.30 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 2.39 д. т (2H, CH_2P , $^2J_{\text{HH}}$ 19.0, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 4.06–4.13 м (4H, POCH_2), 5.26 д. т (2H, NCH_2 , $^3J_{\text{PH}}$ 8.0, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 7.31 д. т (4H, *мета*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{PH}}$ 3.0 Гц), 7.35 д. т (4H, *м*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^3J_{\text{PH}}$ 3.1 Гц), 7.44–7.52 м (8H, *о*,*п*-H, C_6H_5), 7.91 д. д (4H, *о*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{PH}}$ 13.5, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 15.63 д (CH_3 , $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 26.90 д (PCH_2 , $^1J_{\text{PC}}$ 138.7 Гц), 45.59 (NCH_2), 127.52 д (*м*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 12.6 Гц), 127.55 д (*м*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 13.6 Гц), 128.90 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 114.9 Гц), 130.60 д (*о*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 9.9 Гц), 131.16 (*п*-C, C_6H_5), 131.32 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 107.3 Гц), 131.79 д (*о*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 11.2 Гц), 132.20 (*п*-C, C_6H_5), 134.99 д. д ($=\text{C}^5$, $^1J_{\text{PC}}$ 99.2, $^2J_{\text{PC}}$ 24.3 Гц), 144.79 д. д ($=\text{C}^4$, $^1J_{\text{PC}}$ 129.7, $^2J_{\text{PC}}$ 14.9 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 17.39, 21.13, 25.18. Найдено, %: C 51.16; H 4.90; N 5.42; P 12.04. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_5\text{P}_3 \cdot 1.2 \text{CHCl}_3$. Вычислено, %: C 51.33; H 4.57; N 5.41; P 11.96.

Исследование экстракционных свойств. Распределение Ln(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.3–5.0 моль/л HNO_3 . Исходные водные растворы с концентрацией каждого элемента 4×10^{-6} моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 до требуемой концентрации. Все Ln(III) (кроме Pm) присутствовали в исходных водных растворах. Используемые реактивы соответствовали марке ХЧ В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки ХЧ (Вектон).

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (D).

Содержание Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической

фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Туранов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5064-191X>

Артюшин Олег Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-5973>

Смирнова Екатерина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7161-4793>

Брель Валерий Кузьмич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4645-3251>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (№075-03-2023-642) Министерства науки и высшего образования РФ с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E. // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54. N 13. P. 1156. doi 10.1134/S0016702916130115
2. Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Усп. хим.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943; *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. doi 10.1070/RCR4588
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A

4. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
5. *Werner E.J., Biro S.M.* // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. P. 2067. doi 10.1039/C9QO00242A
6. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // Radiochim. Acta. 2019. Vol. 107. P. 931. doi 10.1515/ract-2018-3064
7. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // Rus. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
8. *Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Koiro O.E., Pribylova G.A., Nesterova N.P., Medved T.Y., Kabachnik M.I.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 1. P. 61. doi 10.1080/07366298608917853
9. *Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. doi 10.1080/07366298608917877
10. *Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
11. *Siddall T.H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. Vol. 25. P. 883. doi 10.1016/0022-1902(63)80376-0
12. *Mrochek J.E., Banks V.C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27. P. 589. doi 10.1016/0022-1902(65)80265-2
13. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Юдина К.С.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 5. С. 1151.
14. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // Радиохимия. 1986. Т. 28. № 3. С. 407.
15. *Беркман З.А., Бертина Л.Э., Кабачник М.И., Коссых В.Г., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Розен А.М., Юдина К.С.* // Радиохимия. 1975. Т. 17. № 2. С. 210.
16. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Юдина К.С., Кабачник М.И.* // Радиохимия. 1976. Т. 18. № 6. С. 846.
17. *Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P., Stash A.I., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Godovikov I.A., Aysin R.R., Moiseeva A.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // Polyhedron. 2021. Vol. 198. Article ID 115085. doi 10.1016/j.poly.2021.115085
18. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Костикова Г.В., Федосеев А.М., Брель В.К.* // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 8. С. 1289; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Kostikova G.V., Fedoseev A.M., Brel V.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. P. 1479. doi 10.1134/S1070363222080163
19. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Brel V.K.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. N 2. P. 166. doi 10.1080/07366299.2019.1708001
20. *Konopkina E.A., Matveev P.I., Huang P.-W., Kirsanova A.A., Chernysheva M.G., Sumyanova T. B., Domnikov K.S., Shi W.-Q., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Borisova N.E.* // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 11180. doi 10.139/d2dt01007k
21. *Zakirova G.G., Matveev P.I., Mladentsev D.Yu., Evsiunina M.V., Tafeenko V.A., Borisova N.E.* // Mendeleev Commun. 2019. Vol. 29. N 4. P. 463. doi 10.1016/j.mencom.2019.07.037
22. *Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G., Zakirova G.G., Petrov V.G., Belova E.V., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F.* // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 2554. doi 10.1039/C8DT04729D
23. *Artyushin O.I., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31. P. 306. doi 10.1016/j.mencom.2021.05.009
24. *Rheingolg A.L., Liable-Sands L.M., Trofimenko S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. P. 3321. doi 10.1002/1521-3773(20000915)39:18<3321::AID-ANIE3321>3.0.CO;2-V
25. *Moya-Cabrera M., Jancik V., Castro R.A., Herbst-Irmer R., Roesky H.W.* // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45. P. 5167. doi 10.1021/ic051567p
26. *Alcantara-Garsia J., Jancik V., Barroso J., Hidalgo-Bonilla S., Cea-Olivares R., Toscano R.A., Moya-Cabrera M.* // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 5874. doi 10.1021/ic900166u
27. *Correa-Ascencio M., Galvan-Miranda E.K., Rascon-Cruz F., Jimenez-Sandoval O., Jimenez-Sandoval S.J., Cea-Olivares R., Jancik V., Toscano R.A., Garcia-Montalvo V.* // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. P. 4109. doi 10.1021/ic902120e
28. *Mukai H., Sohrin Y.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362. P. 4526. doi 10.1016/j.ica.2009.06.01327
29. *Ramadan A., Mahmoud M., Khalifa S.M., Souka N.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1993. Vol. 176. P. 457. doi 10.1007/bf02177682
30. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 6. С. 520.

31. Turanov A.N., Karandashev V.K. // *Solv. Extract. Ion Exch.* 2018. Vol. 36. P. 257. doi 10.1060/07366299.1459157
32. Danesi P.R., Chiarizia R., Scibona G. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. Vol. 35. N 11. P. 3926. doi 10.1016/0022-1902(73)80089-2
33. Полянский К.Б., Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б. Пат. RU 2616628 C2 (2017).
34. Baek S.-Y., Kim Y.-W., Yoo S.-H., Chung K., Kim N.-K., Kim J.-S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51. N 28. P. 9669. doi 10.1021/ie300316f
35. Smith Jr. R.H., Mehl A.F., Shantz Jr. D.L., Chmurny G.N., Michejda C.J. // *J. Org. Chem.* 1988. Vol. 53. N 7. P. 1467. doi 10.1021/jo00242a022
36. Artyushin O.I., Vorob'eva D.V., Vasil'eva T.P., Osipov S.N., Roeschenthaler G.-V., Odinets I.L. // *Heteroatom Chem.* 2008. Vol. 19. P. 293. doi 10.1002/hc
37. Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I. // *Synthesis.* 1986. N 3. P. 198. doi 10.1055/s-1986-31510

Synthesis and Extraction Properties of 4,5-Diphosphorylated Triazoles

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, O. I. Artyushin^c, E. V. Smirnova^{c,*}, and V. K. Brel^c

^a Yu.A. Ossipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^b Institute of Microelectronics Technology and High Pure Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^c A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: matveeva@gmail.com

Received February 21, 2023; revised March 22, 2023; accepted March 27, 2023

A method for the synthesis of 4,5-diphosphorylated 1,2,3-triazoles has been developed, and the extraction of U(VI), Th(IV), and lanthanides(III) from nitric acid solutions by them was studied. A synergistic effect was found in the extraction of metal ions with mixtures of 4,5-diphosphorylated 1,2,3-triazoles and dinonylnaphthalenesulfonic acid. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the influence of the structure of the extractant and the concentration of HNO₃ in the aqueous phase on the efficiency of the extraction of metal ions into the organic phase was considered. It was established that 4,5-diphosphorylated 1,2,3-triazole with the octyl substituent at nitrogen atom has the highest extraction ability with respect to actinides and lanthanides in nitric acid media.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), lanthanides(III), phosphine oxides, dinonylnaphthalenesulfonic acid