

## Экстракционные свойства нейтральных фосфорорганических соединений для фракционирования радиоактивных отходов

Т. А. Мастрюкова, О. И. Артюшин, И. Л. Одинец, И. Г. Тананаев

*ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА МАСТРЮКОВА — доктор химических наук, член-корреспондент РАН, руководитель группы тиофосфорорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: фосфорорганические соединения, физическая органическая химия, межфазный катализ, таутомерия, двойственная реакционная способность, физиологически активные соединения, экстрагенты.*

*ОЛЕГ ИВАНОВИЧ АРТЮШИН — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: фосфорорганические соединения, синтез, экстрагенты, комплексообразователи.*

*ИРИНА ЛЕОНОВНА ОДИНЕЦ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: элементоорганическая химия, фосфорорганические соединения, синтез, стереохимия, фосфорные лиганды, металлокомплексы, катализ.*

*ИВАН ГУНДАРОВИЧ ТАНАНАЕВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), старший научный сотрудник ИФХ РАН. Область научных интересов: радиохимия, химия актиноидов, обращение с радиоактивными отходами.*

119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН, тел. (095)135-93-56, факс (095)135-50-85,  
E-mail odinets@ineos.ac.ru

### Введение

Одна из важных экологических проблем — переработка радиоактивных отходов разного уровня активности, образующихся как при производстве ядерного оружия, так и в результате мирной деятельности по использованию атомной энергии. При переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ) образуется значительное количество жидких азотнокислых радиоактивных отходов. К настоящему моменту в России накоплено около 600 млн м<sup>3</sup> радиоактивных отходов (РАО) активностью около 2,5 млрд Ки. Более 90% этого количества связано с деятельностью по наработке ядерных оружейных материалов и сосредоточено на предприятиях Минатома России. По единому мнению специалистов, перед захоронением таких отходов в каком бы то ни было виде из них должны быть извлечены и переработаны наиболее опасные долгоживущие изотопы трансплутониевых элементов, прежде всего америция и кюрия, способные в течение сотен тысяч лет представлять экологическую угрозу для человечества. Соответствующее решение в России было принято еще в 1989 году, однако его претворение в жизнь по ряду причин, прежде всего финансовых, до сих пор тормозится.

Ключевой операцией в технологиях разделения долгоживущих радионуклидов является селективное выделение из высокоактивных содсодержащих отходов (ВАО) изотопов цезия, стронция, технеция, редкоземельных и трансплутониевых элементов, а также остатков урана, нептуния и плутония. Для выделения этих компонентов предложены различные процессы: осаждение, сорбция, экстракция, хроматография и др. Для выделения трансплутониевых элементов (ТПЭ) из радиоактивных отходов во всех странах, где производится промышленная переработка ВАО, в основном используют экстракционные методы.

Требования, предъявляемые к экстрагентам, жестки и во многом противоречивы: высокая эффективность экстракции ТПЭ, химическая и радиационная устойчивость, возможность проведения экстракции без предварительной обработки сильноокислых радиоактивных растворов, простота реэкстракции, дешевизна, доступность и др. Из всех известных соединений, пригодных для использования в качестве экстрагентов в подобных процессах, наибольшее распространение получили нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС) различных типов. По типам координации с экстрагируемым веществом НФОС делятся на моно-, би- и полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (соответственно МНФОС, БНФОС и ПНФОС). Каждый из этих классов соединений имеет свои специфические экстракционные характеристики.

Настоящий обзор посвящен достоинствам и недостаткам основных типов НФОС при экстракции ТПЭ, при этом мы не затрагиваем методы получения описанных классов соединений.

### Монодентатные нейтральные фосфорорганические соединения

Важнейшим представителем этого класса экстрагентов является трибутилфосфат (ТБФ)—[(BuO)<sub>3</sub>P(O)], который с момента внедрения в радиохимические производства (50-е годы XX века) и до настоящего времени является основным реагентом для выделения урана и плутония из ядерного топлива в большинстве стран, включая Россию [1]. Связано это, как ни странно, с тем, что экстракционная способность ТБФ средняя: она достаточна для эффективного извлечения урана и плутония из азотнокислых растворов без применения «высаливателей»; в то же время, возможна реэкстракция этих элементов лишь с изменением ки-

слотности раствора и температуры в отсутствие других химических реагентов.

Достоинствами ТБФ несомненно являются дешевизна и отработанность всех технологических стадий его использования. Недостатки ТБФ хорошо известны, но с ними до последнего времени приходилось мириться: сравнительно невысокая (особенно в сравнении с другими типами НФОС) экстракционная способность; плохая растворимость сольватов ТБФ-торий и ТБФ-плутоний в углеводородных разбавителях, обычно используемых вместе с ТБФ, что приводит иногда к возникновению второй органической фазы и нарушению технологического процесса; высокая растворимость в воде (0,4 г/л), приводящая к потере экстрагента и загрязнению извлекаемых металлов фосфором; низкая гидро- и радиолитическая стабильность.

В значительной степени от этих недостатков свободны другие МНФОС [2] аналогичной химической природы. Так, триалкилфосфаты  $(RO)_3P(O)$ , содержащие в молекуле остатки спиртов  $C_5-C_8$ , имеют существенные преимущества перед ТБФ: при их использовании в экстракции вторая органическая фаза не образуется, так как комплексы с плутонием и торием хорошо растворимы в углеводородах; они в 20–40 раз хуже растворимы в воде, чем ТБФ и гораздо более устойчивы (особенно фосфаты с разветвленными радикалами) к гидролизу и радиолитическому распаду. Коэффициенты распределения урана и плутония, а также других продуктов деления для высших фосфатов практически не отличаются от таковых для ТБФ.

Хорошими экстракционными свойствами, значительно превосходящими свойства ТБФ, обладают эфиры алкилфосфоновых кислот  $R^1P(O)(OR)_2$  — фосфонаты. Предложенные для практического использования в экстракционных технологиях почти одновременно с ТБФ, они нашли лишь ограниченное применение при выделении ТПЭ (особенно америкия) из азотнокислых растворов [3]. Интерес к фосфонатам пропал после открытия в 60-х годах XX века гораздо более эффективных БНФОС, однако недавно [4] он возобновился ввиду необходимости конверсионной переработки фосфорсодержащих спецполупродуктов. Было показано, что метилдиалкилфосфонаты с  $R = C_5-C_8$  превосходят ТБФ по экстракционной способности примерно в 50 раз при экстракции Am(III) (коэффициент распределения 2–3) и обеспечивают возможность количественного извлечения америкия из сложных по составу азотнокислых растворов. Факторы разделения урана и плутония с америцием превышают  $10^3$  и  $10^4$ . Все это, а также низкие затраты на синтез, позволяет надеяться на возобновление интереса к практическому использованию фосфонатов в ближайшем будущем.

Наиболее эффективными экстрагентами среди МНФОС являются фосфиноксиды  $R_3PO$ , например триоктилфосфиноксид  $(n-Oct)_3PO$  [5]. Однако из-за высокой электронной плотности на кислороде  $P=O$ -группы они очень легко протонируются в кислых средах и перестают выполнять функцию экстрагентов. Практически их можно использовать лишь до концентрации кислоты 0,3 моль/л, т.е. при экстракции требуется нейтрализация растворов. Серьезным недостатком фосфиноксидов является сложность их синтеза и, следовательно, высокая цена. Комплексы, образуемые

фосфиноксиды, весьма прочны, поэтому возникают трудности при реэкстракции. Впрочем, фосфиноксиды, несмотря на указанные недостатки, все же применяются на радиохимических производствах, например изоамилдиалкилфосфиноксид иначе называемый фосфиноксид разнорадикальный (ФОР) [6]. Так, в стендовых испытаниях ФОР, проведенных на имитационных растворах (переработка рафинатов с установки фракционирования ВАО после удаления стронция и цезия), извлечение в экстракт (органическую фазу) составило 99,9% урана, 99,1% альфа-излучателей, более 99% кюрия и РЗЭ.

Первоначально предполагалось [5], что более высокая эффективность триалкилфосфиноксидов при экстракции ТПЭ обусловлена повышением донорных свойств атома кислорода, причем зависимость хорошо коррелирует с константами Тафта для заместителей у атома фосфора [7]. Проблемы, касающиеся основности экстрагентов и затрагивающие механизм экстракции, подробно разбираются в работе [8]. Однако Г. Випфф и др. [9] методом квантово-химических расчетов проанализировали комплексобразование с лантаноидами в ряду

$R_3P=O \rightarrow R_2(R^1O)P=O \rightarrow R(R^1O)_2P=O \rightarrow (R^1O)_3P=O$  и сделали вывод, что стерический эффект оказывает существенно большее влияние на координацию с металлом, чем понижение при последовательной замене алкила на алкоксильную группу основности неподеленной пары кислорода, непосредственно отвечающей за координацию с металлом.

В настоящее время наиболее селективными реагентами для разделения смесей актиноиды/лантаноиды являются фосфиновые и дитиофосфиновые кислоты, представляющие собой основные компоненты коммерческих экстрагентов CYANEX (схема 1) [10].

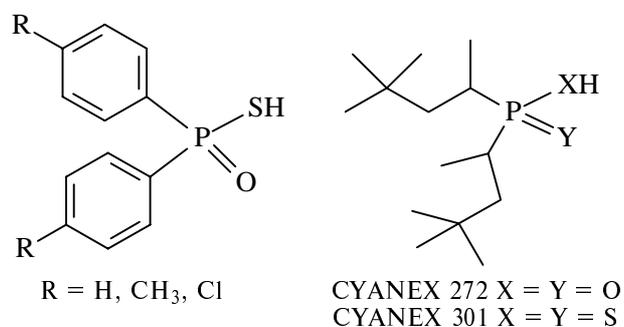


Схема 1. Ароматические дитиофосфиновые кислоты и компоненты CYANEX экстрагентов

Однако обсуждение данного класса интересных фосфорорганических экстрагентов, не принадлежащих формально к классу НФОС, выходит за рамки данного обзора.

Таким образом, МНФОС хорошо зарекомендовали себя при выделении из ОЯТ урана, плутония и тория, но для практического выделения трансплутониевых элементов, в частности Am(III) и Cm(III), они мало пригодны. Для их эффективного использования при выделении долгоживущих радиоактивных нуклидов в азотнокислые отходы необходимо добавлять «высаливатель» (ТБФ и другие фосфаты) либо проводить нейтрализацию растворов почти до нейтральной среды (фосфиноксиды). То и другое трудно реализуемо на

практике, по этой причине отходы после извлечения урана, плутония и тория практически не перерабатывались вплоть до недавнего времени. Такая возможность появилась лишь после синтеза и всестороннего изучения свойств новых классов фосфорорганических экстрагентов — БНФОС и ПНФОС.

### Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения

БНФОС имеют в молекуле два центра координации с ионами металлов, одним из которых всегда является Р=О-группа, а другим может быть или группа Р=О (диоксиды дифосфинов, алкилендифосфонаты или -фосфинаты), или атом кислорода в карбамоильной группе (карбамоилметилдифосфиноксиды, -фосфонаты и -фосфинаты). При замене карбамоильной группы на сложноэфирную экстракционные свойства резко ухудшаются, поэтому эфиры фосфорилированных карбоновых кислот не нашли применения в переработке ОЯТ, хотя они более доступны и дешевле, чем другие БНФОС.

**Диоксиды дифосфинов.** Предшественниками диоксидов алкилендифосфинов при изучении комплексообразующих свойств были достаточно легко доступные тетраалкиловые эфиры алкилендифосфоновых кислот [11]. Результаты, полученные при экстракции этими соединениями тория, урана, прометия, церия и америция, свидетельствовали об их высокой экстракционной способности, что объяснялось возможностью хелатирования ионов металлов с образованием шести- и семичленных циклов. По сравнению с коэффициентами распределения при экстракции МНФОС эти показатели повышались в 10—100 раз, что было громадным шагом вперед [12]. В ходе дальнейших исследований выяснилось, что еще более эффективными экстрагентами являются оксиды алкилендифосфинов. Разными группами ученых в 60-х годах XX века было проведено тщательное изучение влияния характера заместителей у атома фосфора, длины алкиленового мостика и других факторов на извлечение кислот и разнообразных ионов металлов из водных растворов [8, 13].

Наиболее подробно изучены производные с метиленовым мостиком — так называемые оксиды метилендифосфинов [8, 14, 15]. Интересной особенностью этих соединений, обеспечившей им хорошие перспективы практического использования, стал эффект «аномального арильного упрочнения» (ААУ), обнаруженный впервые М.И. Кабачником и К.Б. Яцимирским в 1968 году при исследовании комплексообразования диоксидов тетраалкил(арил)метилендифосфинов с галогенидами щелочных металлов в неводных средах [16]. Сущность ААУ состоит в том, что экстрагирующая способность БНФОС, в отличие от таковой для МНФОС, при замене алкильных заместителей при фосфоре на более электроотрицательные — арильные не только не снижается, а, наоборот, существенно возрастает (в ряде случаев на несколько порядков). Изучению природы ААУ посвящено большое количество работ (см., например, работы А.М. Розена с сотр. [17], Б.Ф. Мясоедова с сотр. [18], М.И. Кабачника с сотр. [19], обзор [8] и процитированные в нем ссылки). Установлено, что эффект ААУ быстро убывает при удлинении алкиленового мостика между фосфинок-

сидными группами и восстанавливается при введении винилиденового мостика вместо алкиленового; полностью исчезает при замене фенолов у атомов фосфора на бензильные группы. Эффект ААУ наблюдается в разных средах (HCl, HNO<sub>3</sub> или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), но ярко проявляется в хлорной кислоте, что объясняется повышением сольватного числа вследствие понижения дентатности связи металл—анион. Эффект ААУ зависит также от природы экстрагируемого элемента, его концентрации в растворе, используемого разбавителя и многих других факторов.

Для отдельных проявлений эффекта ААУ имеются вполне разумные объяснения, однако в полной мере природа этого необычного явления не ясна. Видимо, здесь имеет место сложное взаимодействие электронных и энтропийных факторов: упрочнение экстрагируемого циклического комплекса за счет частичного смещения электронной плотности от фенольных колец в цикл с формированием системы сопряженных связей в цикле; увеличение сольватного числа, которое сопровождается возрастанием константы распределения экстрагируемого комплекса; образование жесткой гидрофобной оболочки из фенольных колец; возможно и образование конформеров с благоприятным расположением групп Р=О в пространстве, стабилизированных в ряде случаев стекинг-взаимодействием фенольных колец [20]. Благодаря эффекту ААУ именно диоксиды алкилендифенилфосфинов оказались наиболее перспективными для извлечения ТПЭ и решения современных экологических проблем, поскольку они проявляют высокую экстрагирующую способность и, что очень важно, обеспечивают определенную селективность извлечения ТПЭ (из-за неодинаковой степени проявления эффекта ААУ при экстракции ионов различных металлов).

Невысокая внутригрупповая избирательность и плохая растворимость в углеводородных разбавителях наряду с высокой ценой — главные недостатки диоксидов алкилендифосфинов. В конце 70-х—начале 80-х годов XX века усилия ученых сосредоточились на решении первых двух проблем. Для повышения селективности экстракции М.И. Кабачником в 1979 году было предложено ввести в диоксиды жесткий мостик — фрагмент бензольного кольца [21], в результате чего были получены новые лиганды: *о*- и *м*-бис(дифенилфосфорилметил)бензолы (схема 2).

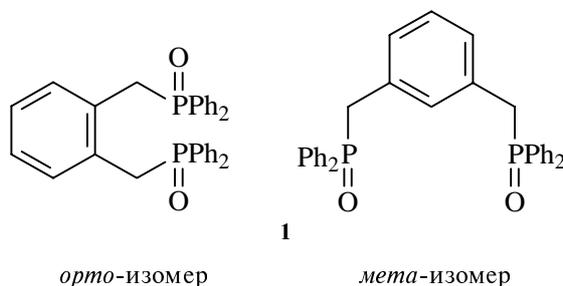


Схема 2. Изомеры бис(дифенилфосфорилметил)бензола

При изучении их экстракции соответствующий *орто*-изомер показал значительно большую селективность U/Pu и Pu/Am, чем *мета*-изомер, хотя последний экстрагирует ТПЭ почти на три порядка лучше ( $K_{ex-o} = 3,26 \cdot 10^2$ ,  $K_{ex-m} = 4,9 \cdot 10^5$ ). Извлечение урана и плутония при переходе от *орто*- к *мета*-

производному увеличивается лишь в несколько раз. По мнению Розена [8], такие результаты можно объяснить тем, что стерические препятствия в *орто*-изомере приводят к образованию комплексов лишь с монодентатной координацией, т.е. подобно ТБФ он плохо экстрагирует трехвалентные элементы. Возможность же бидентатной координации в *мета*-изомере резко повышает его экстракционную способность.

Были синтезированы и изучены диоксиды дифосфинов, содержащие пиридиновый фрагмент в мостике [22]. Хотя такие лиганды формально тридентатны, однако вопрос об участии атома азота в координации остается открытым. Найденное увеличение селективности  $D_{Am}/D_{Eu}$ , объясняется, по-видимому, конформационной жесткостью таких соединений.

Введение жесткого винилиденового мостика между двумя группами  $Ph_2P=O$  приводило к существенному (на три порядка) росту экстракционной способности при *цис*-расположении  $P=O$ -групп и значительному ее снижению при *транс*-расположении по сравнению с экстракционной способностью  $Ph_2P(O)CH_2CH_2P(O)Ph_2$  [23]. Очевидно и здесь, как и в случае бис(дифенилфосфорилметил)бензолов определяющую роль играет изменение характера координации (монодентатный—бидентатный).

Плохая растворимость диоксидов в углеводородах может быть устранена путем целенаправленного изменения их структуры. Так, было показано, что введение заместителей в алкилиденный мостик тетрафенилалкилендифосфиндиоксидов (схема 3), в частности алкильных радикалов  $C_1-C_9$ , повышает их растворимость, не снижая экстракционных свойств в отношении ТПЭ [24].

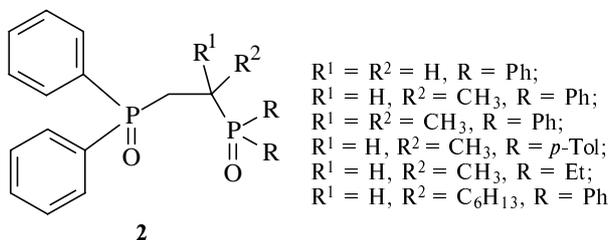


Схема 3. Общая структура производных алкилендифосфиндиоксидов

$R^1 = R^2 = H, R = Ph;$   
 $R^1 = H, R^2 = CH_3, R = Ph;$   
 $R^1 = R^2 = CH_3, R = Ph;$   
 $R^1 = H, R^2 = CH_3, R = p-Tol;$   
 $R^1 = H, R^2 = CH_3, R = Et;$   
 $R^1 = H, R^2 = C_6H_{13}, R = Ph$

Было проведено систематическое исследование экстракционных свойств соединений такого типа, содержащих в молекуле как один, так и два  $C_1-C_6$  алкильных заместителя у одного и того же атома углерода этиленового мостика, а также атомы фосфора с различными заместителями, в отношении лантаноидов (Ln), что позволило сделать следующие выводы [25, 26]:

—  $D_{Ln}$  не изменяется в исследованном диапазоне концентраций азотной кислоты, в отличие от экстракции тетрафенилметилендифосфиндиоксидом, для которого  $D_{Ln}$  возрастает с ростом  $[HNO_3]$ ;

—  $D_{Ln}$  увеличивается с ростом атомного номера металла, тогда как при использовании тетрафенилметилендифосфиндиоксида тенденция имеет прямо противоположный характер;

— селективность этилидендифосфиндиоксидов невысока при  $[HNO_3] < 7 M$  и возрастает с повышением кислотности среды.

Решение проблемы, связанной с невысокой растворимостью диоксидов алкилендифосфинов в углеводородах возможно за счет использования сорбционных процессов, в которых экстрагент закреплен на полимерной матрице (например Wofatit ER-60), однако это приводит к заметному снижению и без того не слишком высокой селективности [25].

Таким образом, в настоящее время имеется достаточно широкий набор высокоэффективных экстрагентов на основе дифосфиндиоксидов, способных перерабатывать ОЯТ с выделением ТПЭ. Однако многостадийный синтез целевых соединений приводит к их высокой стоимости. Поэтому другой класс более дешевых БНФОС — карбамоилалкилфосфиноксиды (КМФО) привлекает большее внимание ученых и практиков.

**Карбамоилалкилфосфиноксиды.** Первыми соединениями с карбамоильной группой, примененными в качестве экстрагентов, стали легко синтезируемые вещества с фосфонатным фрагментом (КМФ) [27]. Они хорошо растворяются в углеводородах, относительно дешевы, но уступают по экстракционным свойствам дифосфиндиоксидам. Сиддаль [28] первым исследовал механизм экстракции для этого класса лигандов и, основываясь на измерении равновесного распределения, предположил образование в органической фазе в процессе экстракции трис(бидентатных) хелатных комплексов  $M(КМФ)_3^{3+}$ . Повторное исследование этого процесса провел Хорвитц с сотр., которые подтвердили образование комплексов состава лиганд : металл = 3 : 1 [29].

В 1981 году двумя независимыми группами исследователей (М.И. Кабачник, Б.Ф. Мясоедов с сотр. [30] и Хорвитц с сотр. [31]) были синтезированы и исследованы первые фосфиноксиды, содержащие карбамоилметильный фрагмент, в дальнейшем круг изученных соединений был значительно расширен [32]. Оказалось, что эти соединения, будучи значительно более доступными, чем диоксиды дифосфинов, лишь незначительно уступали им по экстракционной способности. Систематические исследования стерической и электронной модификации молекул КМФ и КМФО (схема 4) с целью поиска оптимальных экстрагентов не прекращаются до настоящего времени.

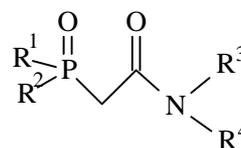


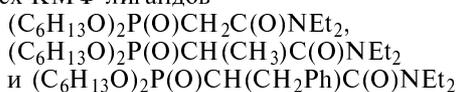
Схема 4. Общая структура производных КМФ(О)

$R^1 = R^2 = O$ -алкил      Карбамоилметилфосфонаты (КМФ)  
 $R^1 = O$ -алкил;      Карбамоилметилфосфинаты (КМФ)  
 $R^2 =$  алкил, арил  
 $R^1 = R^2 =$  алкил,      Карбамоилметилфосфиноксиды  
арил,  $R^3, R^4 =$  алкил      (КМФО)

На основании коэффициентов распределения, полученных при изучении экстракции жидкость-жидкость Am(III) и Fe(III) с использованием серии

карбамоилметилзамещенных лигандов с фосфонатным, фосфинатным и фосфиноксидным атомами фосфора  $[X_2P(O)CH_2C(O)NR_2]$ , где  $X_2 = (C_6H_{13}O)_2$ ,  $(C_6H_{13})(C_6H_{13}O)$  и  $(C_6H_{13})_2$ , Хорвитц и др. [31] сделали вывод, что замена алкоксильного заместителя у атома фосфора на алкильную цепь приводит к повышению гидролитической стабильности и улучшает экстракционные свойства в отношении америция за счет повышения донорных свойств атома кислорода  $P=O$ -группы. Кроме того, введение разветвленных алкильных цепей к атому азота повышает селективность таких экстрагентов [31]. Для КМФО также был обнаружен эффект ААУ [32], и показано, что радикалы у атома фосфора отвечают в основном за комплексообразующие свойства, а у атома азота — за растворимость.

Рассмотрим также экстрагенты, полученные модификацией КМФ и КМФО за счет введения дополнительного заместителя к центральному атому углерода. Так, при сопоставлении экстракционных характеристик трех КМФ лигандов



было показано, что если для первых двух из них коэффициент распределения  $D$  увеличивается с ростом кислотности среды ( $0,01-5 M HNO_3$ ), то для бензильного производного наблюдается прямо противоположная зависимость [33]. На основании этого авторы [33] высказали предположение об изменении механизма экстракции при введении бензильной группы и исследовали специфическую природу комплексов, образуемых такими экстрагентами [34, 35].

Триподандные лиганды **3** (схема 5), полученные при введении к центральному атому углерода дополнительного донорного центра — второго карбамоилметильного фрагмента [36—38], при низкой концентрации кислоты сравнимы по своим характеристикам со своими КМФ-предшественниками, но при повышении кислотности существенно им уступают [39]. Таким образом, введение любых заместителей к центральному атому углерода в молекуле КМФО в принципе снижает экстракционные свойства.

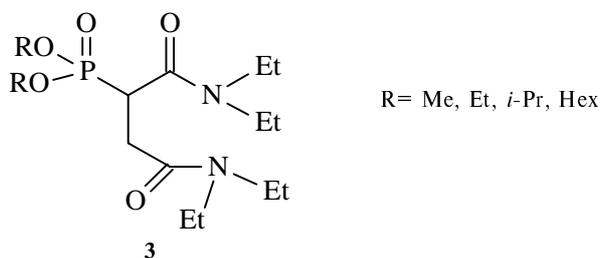


Схема 5. Общая структура триподандных лигандов

Изучена роль азотной кислоты при экстракция КМФО-лигандами: в зависимости от ее концентрации экстрагировались комплексы КМФО с одной, двумя и тремя молекулами  $HNO_3$  [40], и хотя, как отмечено выше, экстракция ТПЭ с применением КМФО подчиняется законам бидентатной координации, закономерности процесса можно рассчитывать, используя таковые для монодентатной координации. Именно поэтому КМФО столь эффективны для выделения ТПЭ из сильнокислых растворов: использование эф-

фекта ААУ усиливает экстракцию ТПЭ и ослабляет экстракцию азотной кислоты, что приводит к двойному выигрышу [8].

На основе одного из КМФО, а именно оксида октилфенил- $N,N$ -диизобутилкарбамоилметилфосфина, Хорвитц [41] предложил TRUEX (Transuranium Extraction) — процесс для реального извлечения ТПЭ из радиоактивных отходов. Российский вариант ТРУЭКС-процесса разработан и испытан в совместных исследованиях Радиового института, института Геохимии и аналитической химии и ПО «Маяк». В отличие от «классического» ТРУЭКС-процесса, в котором используют октилфенил- $N,N$ -диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид в смеси с ТБФ в углеводородном разбавителе, в модифицированном ТРУЭКС-процессе предлагается применение дифенил- $N,N$ -дибутилкарбамоилметилфосфиноксида во фторированном нитроароматическом разбавителе — метанитробензотрифториде (МНБТФ). Преимущество модифицированного ТРУЭКС-экстрагента состоит в том, что в нем не требуется применение солилизатора (ТБФ) ввиду достаточной растворимости КМФО и его сольватов с металлами в МНБТФ.

В последнее время все большее внимание привлекают КМФО, содержащие вторичный амидный фрагмент  $-C(O)NHR$ . Наличие атома водорода у атома азота повышает гидрофильность молекулы КМФО и потенциально может изменить характер комплексообразования с ионами актиноидов. В частности, при сорбции на полимерных матрицах с нековалентно закрепленными лигандами можно ожидать, что гидрофильная амидная группа в КМФО— $NHR$  будет увеличивать гидрофильность сорбентов, тем самым ускоряя сорбцию актиноидов. Так, для использования в сорбционных процессах на кремнеземных мезопористых подложках были получены КМФО— $NHR$ -силаны с фосфонатным фрагментом

$(EtO)_2P(O)(CH_2)C(O)NH(CH_2)Si(OEt)_3$  [42]. Несмотря на достаточно неудобный метод синтеза и невозможность очистки сырых продуктов, при использовании полученных на их основе сорбентов при  $pH < 1$  и высокой концентрации нитрат-аниона из модельных растворов экстрагировалось более 99% плутония.

Авторы [43] разработали одностадийный, препаративный и дешевый способ получения КМФО— $NHR$  с дифенилфосфиноксидным фрагментом  $Ph_2P(O)CH_2C(O)NHR$ , где  $R = C_2-C_{12}$ -алкил,  $(CH_2)_2Ar$ ,  $(CH_2)_2Het$ , прямым аминированием коммерчески доступного этилового эфира дифенилфосфорилуксусной кислоты соответствующими аминами. На примере экстракции америция(III) показано, что все соединения примерно одинаковы по своей эффективности и практически ни в чем не уступают КМФО, существенно выигрывая у них в доступности.

Фрагменты КМФО и КМФО— $NHR$  использовали для модификации гидрофобной поверхности додекаборат-дианиона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  (схема 6) [44]. Хотя можно полагать, что основные надежды авторы связывают с возможным использованием полученных соединений в медицине (в частности, для нейтронзахватной терапии рака), для соединений **6** и **7** (содержит монодентатный дибутилфосфорильный фрагмент) были проведены также эксперименты по экстракции  $Eu$  и  $Am$ .

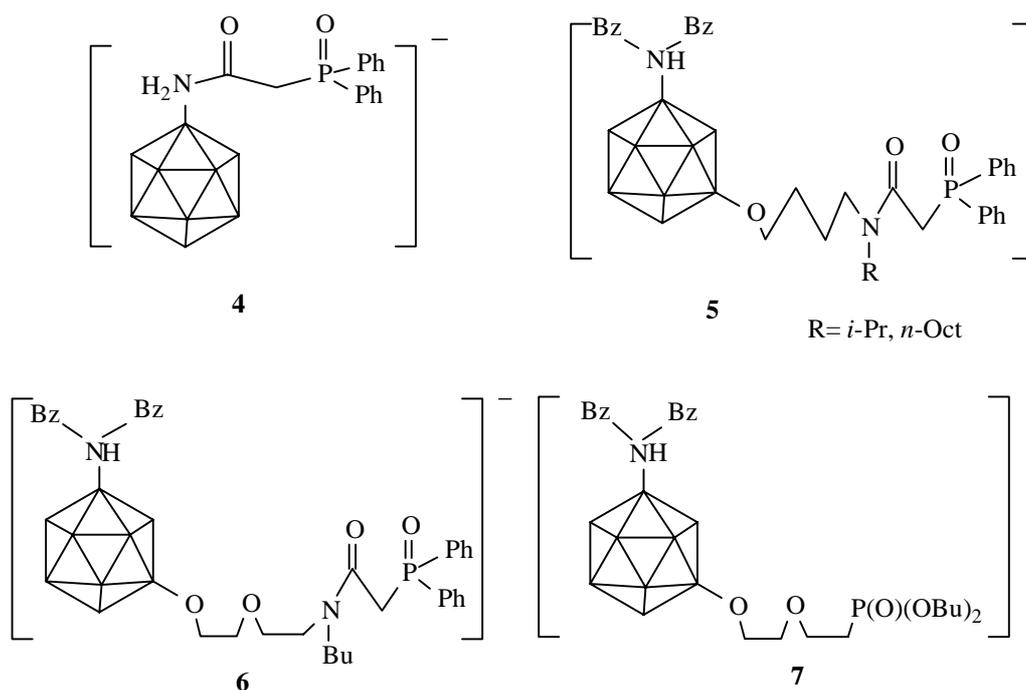
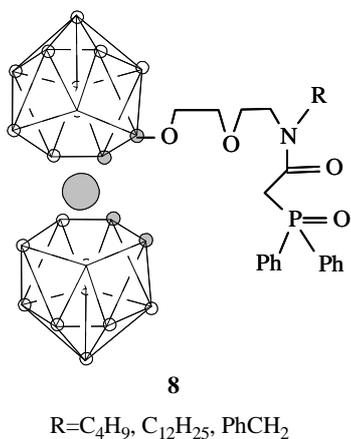


Схема 6. КМФО и КМФО—NHR с фрагментами додекаборат-дианиона

Оба соединения оказались высокоэффективными экстрагентами, причем КМФО-содержащий анионный лиганд **6** превосходил по экстракционной способности и соединению **7**, и обычные КМФО-производные. Однако такая высокая экстракционная способность наблюдалась лишь в слабокислых средах ( $< 0,1 M HNO_3$ ), где коэффициенты распределения составили более 100. Уже в  $1-3 M HNO_3$  эффективность экстракции уменьшилась по крайней мере в 50 раз.

Еще более высокой экстракционной способностью обладает гибрид КМФО и кобальт бис(дикарболлид)-аниона **8** (схема 7) [45].



$R=C_4H_9, C_{12}H_{25}, PhCH_2$

Схема 7. Строение гибрида КМПО и бис(дикарболлид) кобальта

Такое сочетание эффективной комплексообразующей группировки и большого гидрофобного остова дало прекрасные результаты по экстракции Eu и Am

(более 95%) даже в сильнокислых ( $4 M HNO_3$ ) средах, хотя селективность оказалась невысокой. Однако, учитывая, что наиболее разработанной технологией выделения радионуклидов из ВАО на сегодняшний день является экстракционная технология с использованием в качестве экстрагента хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) в полярном разбавителе [46] и что способ его модификации фрагментами КМФО достаточно прост, можно ожидать, что такой экстрагент найдет промышленное применение. Кроме того, достоинством такого реагента является высокая растворимость в неполярных растворителях, таких как толуол и ксилолы, что могло бы позволить отказаться от применения экологически более вредных фторированных и хлорированных растворителей.

**Координационная химия КМФО с трансурановыми элементами.** Для создания более эффективных экстрагентов необходимо понимание фундаментальной координационной химии имеющихся экстракционных систем, поэтому в ряде работ рассматривается строение комплексов *f*-элементов с фосфорорганическими лигандами, в основном комплексы, образованные КМФ и КМФО. Комплексы, образующиеся в процессе реальной экстракции из кислых сред в органической фазе, часто не соответствуют комплексам, полученным в модельных экспериментах в нейтральных средах. Так, КМФ в процессе экстракции образуют трис(бидентатные) хелатные комплексы  $M(KMФ)_3^{3+}$ , тогда как комплексы, выделенные в модельных экспериментах (спирт—вода, спирт, ацетонитрил), имеют другой состав и могут отличаться даже типом координационной связи. Так, при исследовании комплексообразования  $(RO)_2P(O)CH_2C(O)NEt_2$  ( $R = Et, i-Pr$ ) с ТПЭ были выделены и охарактеризованы спектраль-

ными методами, а в ряде случаев и методом РСА, комплексы типа  $UO_2(NO_3)_2(KMФ)$  [47],  $Th(NO_3)_4(KMФ)_2$  [48],  $Ln(NO_3)_3(KMФ)_2$  ( $Ln = La-Gd$ ) [49] и  $Ln(NO_3)_3(KMФ)_2 \cdot H_2O$  ( $Ln = Tb-Eu$ ) [49]. В комплексах первых трех типов КМФ выступал в качестве бидентатного O,O-лиганда, тогда как в последнем случае КМФ-лиганд связан с ионом лантаноида через фосфорильный атом кислорода, а карбонильный кислород оказался водородно-связанным с лантаноидом, координированным с молекулой воды [49]. Результаты рентгеноструктурного исследования комплексов КМФ [КМФ =  $(EtO)_2P(O)CH_2C(O)NMe_2$ ] с лантаноидами типа  $Ln(NO_3)_3(KMФ)_2$  ( $Ln = La, Sm, Yb, Er, Ce, Eu, Gd$ ) с бидентатной координацией двух лигандов по атомам кислорода фосфорильной и карбонильной групп представлены в работе [50]. Комплекс урана с КМФ [КМФ =  $Ph_2P(O)CH_2C(O)NEt_2$ ] имеет строение, аналогичное строению комплекса с КМФ, т.е.  $UO_2(NO_3)_2(KMФO)$  [51]. Для лигандов КМФ [ $(iPrO)_2P(O)CH(CH_2Ar)CONEt_2$ ] [35] и КМФО [ $Ph_2P(O)CH(CH_2Ar)CONEt_2$ ] [34], модифицированных бензильной группой, получены комплексы  $La(NO_3)_3(KMФ)_2$ ,  $Er(NO_3)_3(KMФ)_2 \cdot H_2O$ ,  $UO_2(NO_3)_2(KMФ)$  и  $UO_2(NO_3)_2(KMФ)_2$ , тип которых по данным ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгенодифракционного исследования монокристаллов — бидентатный. Формально тридентатные КМФО, содержащие две карбамоилметильные группы, образуют комплекс с РЗЭ состава 2 : 1 [ $Er(NO_3)_3L_2 \cdot H_2O$  [37] и  $Gd(NO_3)_3L_2 \cdot H_2O$  [39]], причем комплекс гадолиния изоструктурен исходному лиганду [ $(i-PrO)_2P(O)CH_2C(O)NEt_2$ ][ $CH_2C(O)NEt_2$ ].

Интересна структура комплекса лантана с КМФО, модифицированным бис(дикарболлидом) кобальта, в котором три координационно связанных с металлом аниона с зарядом  $-1$  компенсируют его заряд [46]. При этом металл образует прочную координационную связь с шестью атомами кислорода  $P=O$ - и  $C=O$ -групп (по два из каждого лиганда), а три молекулы воды заполняют недостающие координационные места.

Таким образом, КМФО-лиганды и их производные являются, пожалуй, наиболее перспективным классом НФОС. В настоящее время внимание уделяется не только экстракционным, но и сорбционным процессам выделения ТПЭ, основанным на применении носителей с нековалентно закрепленными комплексообразователями, в том числе и БНФОС. Например адсорбция КМФО на магнитных полиакриламидных частицах усиливает экстракцию америция и плутония [52], а сорбент, полученный нековалентным закреплением на матрице XAD-7<sup>TM</sup> дифенил(*N*-*n*-октилкарбамоилметил)фосфиноксидом (КМФО- $NHOct$ ), эффективен для извлечения урана из 5 *M* азотной кислоты [44].

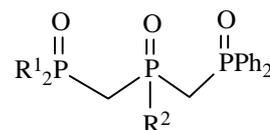
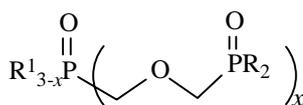
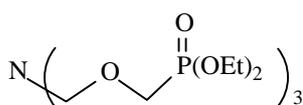


Схема 9. Общая структура производных полифосфинполиоксидов

### Олигодентатные нейтральные фосфорорганические комплексообразователи

Достаточно высокая экстракционная эффективность КМФО не вызывает сомнений, однако их недостатком является невысокая селективность разделения актиноидов и лантаноидов. Актиноиды хотя и составляют незначительную часть ядерных отходов, но они намного токсичней, поэтому «идеальный» экстрагент должен обладать высокой селективностью в отношении этих элементов. По этой причине большое внимание уделяется моделированию функционализированных макроциклических молекул, несущих на своем остоле предорганизованные комплексообразующие группы и проявляющих чрезвычайно высокую экстракционную способность в сочетании с высокой селективностью к ионам разных металлов.

Предпринята попытка имитировать стехиометрию 3 : 1 комплекса КМФО с актиноидами за счет присоединения трех «КМФО-рук» к  $C_3$ -симметричной трифеноксиметановой платформе в лиганде **9** (схема 8) [53], который количественно экстрагирует торий и проявляет низкую, но постоянную активность в отношении лантаноидов. При исследовании методом РСА комплексов данного лиганда с торием и пятью лантаноидами (лантан, церий, неодим, европий и иттербий) подтверждено участие в координации всех атомов кислорода КМФО-фрагментов, приводящее к образованию стабильных катионных (+2) комплексов.

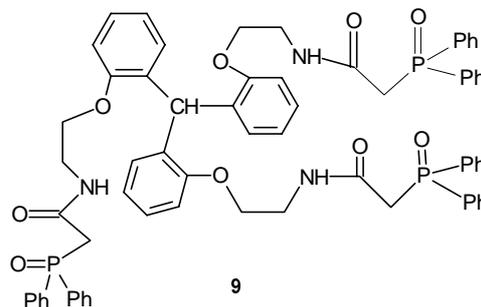


Схема 8. Общая структура комплексообразователя на  $C_3$ -симметричной трифеноксиметановой платформе

Г-Ж. Кристо с сотр. [54, 55] в качестве эффективных комплексообразующих агентов для актиноидов предложены полифосфинполиоксиды разных типов (схема 9).

По сравнению с октилфенил-*N,N*-(диизобутил)-метилкарбамоилфосфин оксидом



коэффициенты распределения для этих соединений,

Таблица

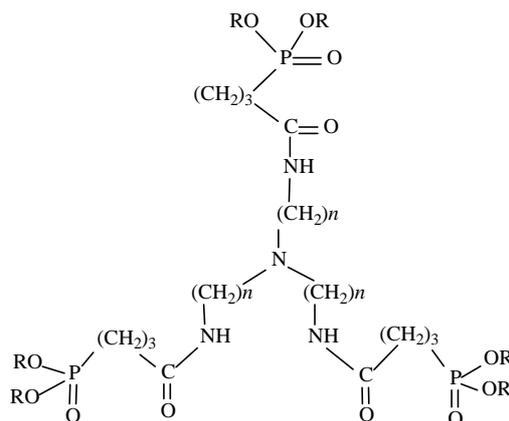
Коэффициенты распределения актиноидов для  $10^{-2}M$  экстрагента в нитрофенилгексилевоом эфире

Соединение	$D_{Np}$	$D_{Pu}$	$D_{Am}$
	2,1	3,0	87
	10	773	757
	1,5	>100	>100
$(C_8H_{17})PhP(O)CH_2C(O)N(i-Bu)_2$	0,85	22	0,57

полученные в экспериментах по экстракции, были выше в 12–1300 раз (см. таблицу).

Разработано первое фосфорорганическое лекарственное средство для выведения тяжелых металлов при интоксикации млекопитающих. Используемые в настоящее время препараты на основе EDTA (этилендиаминтетрауксусной кислоты), ДТРА (диэтилен триаминпентауксусной кислоты) и их аналогов [56] применяют для выведения плутония и америция, но они неэффективны для выведения урана. Для этой цели Бургада с сотр. [57] предложил использовать триподальные структуры **10**, содержащие остаток фосфоновой кислоты, которые в равной мере отвечают химическим и фармакологическим требованиям (схема 10) [57].

К удобным для функционализации макроциклическим платформам относятся каликсарены с различным размером полости, модификацию которых остатками эффективных комплексообразователей можно проводить как по верхнему, так и по нижнему ободу макроцикла. Это дает возможность контролировать другие факторы, влияющие на экстракцию ТПЭ, такие как растворимость в органических растворителях и нерастворимость в водной фазе. Функционализация



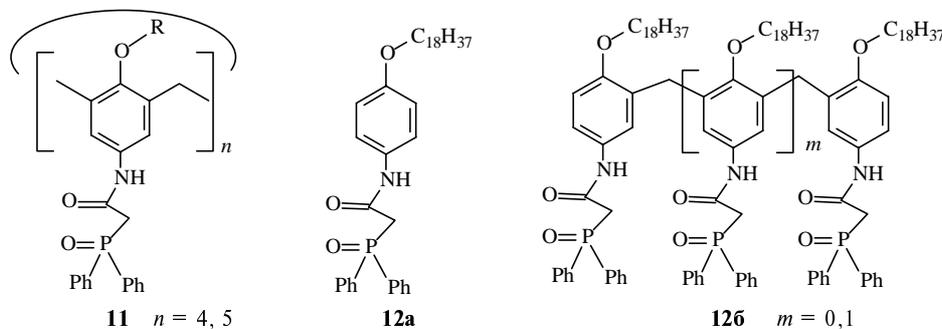
**10** R = Et, Pr; n = 2, 3

Схема 10. Общая структура производных триподальных лигандов

таких полостных структур создает особо благоприятные условия для экстракции различных катионов, поскольку комплексообразующие группы как бы «запирают» катион в имеющейся гидрофобной полости. Это резко повышает коэффициент экстракции. Расположение комплексообразующих групп на одной стороне поверхности молекулы в конформации конуса открывает возможности для конструирования селективных экстрагентов для актиноидов, обычно имеющих высокое координационное число (восемь и выше). Предорганизация комплексообразующих групп играет важную роль как с позиции энтропийного фактора, так и обеспечения оптимальной геометрии в отношении целевого иона металла.

В качестве таких высокоэффективных и селективных экстрагентов получены каликс[4]- и каликс[5]арены **11** и их линейные аналоги **12а,б**, модифицированные по верхнему ободу остатками NH-КМФО и имеющие различные длинноцепочечные радикалы R у фенольного гидроксила (схема 11) [58].

По своей экстракционной способности даже линейные аналоги каликсаренов **12а,б** превосходят КМФО, при этом варьирование алкильного радикала R не вызывает каких-либо значимых изменений в экстракционной способности. При сравнении с КМФО такая же эффективность экстракции достигается при более низкой (в 250 раз) концентрации экстрагента **11** на основе каликсаренов [58]. Как и сами



R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

Схема 11. Общая структура производных каликс[4]- и каликс[5]аренов и их линейных аналогов **12а,б**, модифицированных по верхнему ободу NH-КМФО [—NHС(О)СН<sub>2</sub>Р(О)РН<sub>2</sub>]

КМФО, линейные **12а,б** и макроциклические соединения **11** являются более сильными экстрагентами для тория(IV) по сравнению с европием(III). Калликс[4]арены **11** [59] проявляют заметное снижение коэффициентов распределения в ряду лантаноидов: от 140 для лантана до 0,19 до иттербия. Это соответствует фактору разделения (соотношение коэффициентов распределения) около трех порядков. Такие результаты исключают какое-либо влияние концентрации катиона на селективность, причем одинаковые результаты, полученные в среде 3 М и 4 М азотной кислоты, показывают, что состав водной фазы также не влияет на селективность. В то же время при замене фенильных групп у атома фосфора на циклогексильные селективность отсутствует. Хотя в этом случае структура комплексов **11** с *f*-элементами не установлена, полученные результаты четко показали совместное взаимодействие нескольких лигандных группировок, находящихся в одной молекуле.

Позднее при дополнительной модификации по нижнему ободу калликс[4]аренов типа **11** алкиленаминовыми линкерами, ковалентно связывающими экстрагент карбамидной связью с немагнитными и магнитными частицами силикагеля [60], были получены эффективные для экстракции ТПЭ в системе 4 М NaNO<sub>3</sub>, 1 М HNO<sub>3</sub> сорбенты **13** (схема 12).

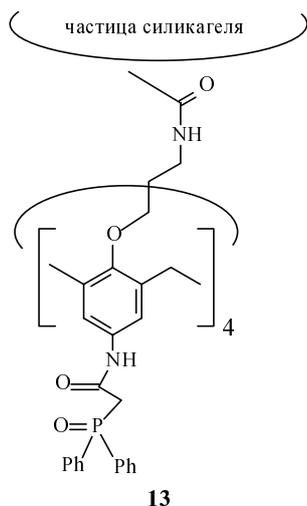


Схема 12. Общая структура сорбентов на основе калликс[4]аренов, модифицированных по нижнему ободу алкиленаминовыми линкерами

Несмотря на близость свойств немагнитных и магнитных сорбентов, авторы полагают, что последние имеют несомненное технологическое преимущество при разделении в псевдооживленном слое.

Модификация калликсаренов остатками КМФО [61] и NH—КМФО [62] была проведена и по нижнему ободу (схема 13).

Сопоставление экстракционных свойств калликсаренов **11** и **15**, модифицированных одним и тем же Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>C(O)NH фрагментом, верхнему и нижнему ободу макроцикла, соответственно, показало, что модификация нижнего обода заметно способствует повышению как эффективности (1 М HNO<sub>3</sub>), так и селективности экстракции, причем, несмотря на достаточный большой размер полости самого каркаса, чем более гибким является лиганд (удлинение алкилено-

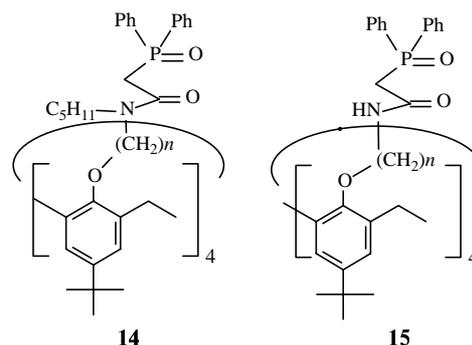


Схема 13. Общая структура калликсаренов, модифицированных по нижнему ободу фрагментами КМФО

вой цепи в **15**), тем он эффективнее. Оба калликсарена **11** и **15** более эффективно экстрагируют «легкие» лантаноиды (большой радиус катиона) чем «тяжелые» (меньший радиус катиона). Экстракционная способность калликсарена **15** возрастает с ростом кислотности среды, тогда как модифицированные по верхнему ободу аналоги имеют максимум при pH 1,5–2,0 [62]. Экстракционные свойства калликсарена **14** с фрагментами КМФО исследованы лишь при pH 0,33 (4 М NaNO<sub>3</sub>/1% HNO<sub>3</sub>), в такой среде он проявил высокую эффективность и селективность экстракции Th(IV)/Eu(III) [61].

Аналогичная идея модификации макроциклического каркаса фрагментами таких эффективных комплексообразователей как NH—КМФ (**16**) и КМФО (**17**) была использована Рейнхаутом [63] и П. Армхайном [64] для функционализации более жестких кавитандов, полученных из резорцинаренов (схема 14).

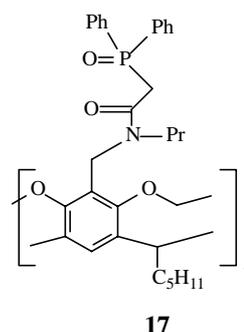
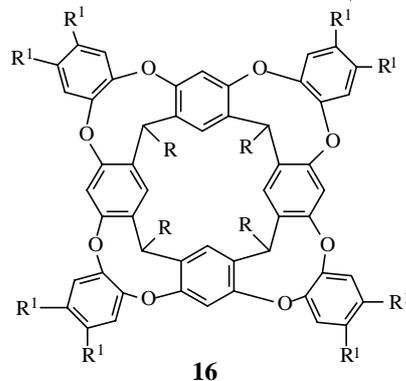


Схема 14. Общая структура резорцинаренов, модифицированных фрагментами КМФО



4. Чмутова И.К., Иванова Л.А., Литвина М.Н. и др. Там же, 2002, т. 44, № 3, с. 240—244.
5. Choppin G.R. In: Complexation of Metal Ions in Principles of Solvent Extraction. Eds. J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin, New York: M. Dekker, 1992, p. 71—100; Кобетц Л.В. Коорд. химия, 1987, т. 13, с. 85—97.
6. Patent GB № 1517876, 1978.
7. Mastryukova T.A., Kabachnik M.I. J. Org. Chem., 1971, v. 336, p. 1201—1207.
8. Розен А.М., Крупнов Б.В. Успехи химии, 1996, т. 65, вып. 11, с. 1052—1079.
9. Schurhammer, Erhart V., Troxler L., Wipff G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1999, p. 2423—2431.
10. Rickelton W.A., Boyle R.J. Sep. Sci. Tech., 1988, v. 23, p. 1227—1250.
11. Healy T.V., Kennedy J. J. Inorg. Nuclear Chem., 1959, v. 10, p. 128.
12. Siddall T.H. Ibid., 1963, v. 25, p. 883.
13. Медведь Т.Я., Поликарпов Ю.М., Бернина Л.Э. и др. Успехи химии, 1975, т. 44, вып. 6, с. 1003—1027.
14. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. и др. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 5, с. 1151—1154.
15. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. и др. Радиохимия, 1977, т. 19, с. 709—719.
16. Яцимирский К.Б., Кабачник М.И., Шека З.А. и др. Теор. и эксперим. химия, 1968, т. 4, вып. 4, с. 446—451.
17. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. Радиохимия, 1986, т. 28, вып. 3, с. 407—423.
18. Myasoedov V.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E. e. a. Solv. Extr. Ion Exch., 1986, № 4, p. 61—66.
19. Яцимирский К.Б., Кабачник М.И., Синяевская Э.И. Ж. неорганической химии, 1984, т. 29, с. 884—888.
20. Мясоедов Б.Ф. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1993, т. 37, № 4, с. 28—33.
21. Чмутова М.К., Бодрин Г.В., Литвина М.Н. и др. Радиохимия, 1989, т. 31, вып. 1, с. 83—91.
22. Бодрин Г.В., Иванова Л.А., Матросов Е.И. и др. Там же, 1992, т. 34, вып. 2, с. 65—72.
23. Беркман З.А., Бернина Л.Э., Кабачник М.И. и др. Там же, 1975, т. 17, вып. 2, с. 210—214.
24. Швецов И.К., Трухляев П.С., Калистратов В.А. и др. Там же, 1989, т. 31, вып. 2, с. 63—66.
25. Туранов А.Н., Карандышев В.К., Харитонов А.В. и др. Там же, 2002, т. 44, вып. 1, с. 18—25.
26. Туранов А.Н., Карандышев В.К., Баулин В.Е. Там же, 2001, т. 43, вып. 1, с. 66—71.
27. Schulz W.W., McIsaac L.D. Transplutonium Elements. Eds. W. Muller, R. Linder. Amsterdam: North—Holland Publishing Co., 1979, p. 443—447.
28. Siddall T.H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, v. 26, p. 1991—1995.
29. Horwitz E.P., Muscatello A.C., Kalina D.G. e. a. Sep. Sci. Tech., 1981, v. 16, p. 417—424.
30. Медведь Т.Я., Чмутова М.К., Нестерова Н.П. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 9, с. 2121—2127.
31. Kalina D.G., Horwitz E.P., Kaplan L. e. a. Sep. Sci. Technol., 1981, v. 16, p. 1127.
32. Кочеткова Н.Е., Койро О.Э., Нестерова Н.П. и др. Радиохимия, 1986, т. 28, вып. 3, с. 338—345.
33. Blaha S.L., Caudle L.J., Conary G.C. e. a. Radiochim. Acta, 1989, v. 48, p. 59—63.
34. Conary G.S., Meline R.L., Caudle L.J. e. a. Inorg. Chim. Acta, 1991, v. 189, p. 59—66.
35. Karthikeyan S., Paine R.T., Ryan R.R. Ibid., 1988, v. 144, p. 135—141.
36. McCabe D.J., S.M. Bowen, Paine R.T. Synthesis, 1986, p. 319—320.
37. McCabe D.J., Duesler E.N., Paine R.T. Inorg. Chem., 1985, v. 24, p. 4626—4632.
38. McCabe D.J., Duesler E.N., Paine R.T. Inorg. Chim. Acta, 1988, v. 147, p. 265—274.
39. Conary G. S., McCabe D. J., Meline R. L. e. a. Ibid., 1993, v. 203, p. 11—19.
40. Чмутова М.К., Иванова Л.А., Кочеткова Н.Е. и др. Радиохимия, 1995, т. 37, вып. 5, с. 422—426.
41. Horwitz E.P., Kalina D.J., Diamond H. e. a. Solv. Extr. Ion Exch., 1985, v. 3, № 1—2, p. 75—109.
42. Birnbaum J.C., Busche B., Lin Y. e. a. Chem. Commun., 2002, v. 13, p. 1374—1375.
43. Артюшин О.И., Одинец И.Л., Моргалюк В.П. и др. Изв. АН. Сер. хим., 2004, № 11, с. 2395—2403.
44. Bernard R., Cornu D., Grüner B. e. a. J. Organomet. Chem., 2002, v. 657, p. 83—90.
45. Grüner B., Pleek J., Vaa J. e. a. New J. Chem., 2002, v. 26, p. 1519—1527.
46. Dzekun E.G., Glagolenko Y.V., Drojko E.G. e. a. In: Proc. of the Int. Topical Meeting Nuclear Hazardous Waste Management, SPECTRUM'96, American Nuclear Society: La Grange Park, IL, 1996, p. 2138—2139.
47. Bowen S.M., Duesler E.N., Paine R.T. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 286—290.
48. Bowen S.M., Duesler E.N., Paine R.T. Ibid., 1982, v. 21, p. 261—265.
49. Bowen S.M., Duesler E.N., Paine R.T. Inorg. Chim. Acta, 1982, v. 61, p. 155—166.
50. Petrova J., Momchilova S., Haupt E.T.K. Phosphorus, Sulfur and Silicon, 2002, v. 177, p. 1337—1347.
51. Caudle L.J., Duesler E.N., Paine R.T. Inorg. Chim. Acta, 1985, v. 110, p. 91—100.
52. a) Nunez L., Buchholz B. e. a. Sep. Sci. Technol., 1996, v. 31, p. 1393; b) Kaminski D., Nunez L., Visser A.E., Ibid., 1999, v. 34, p. 1103.
53. Peters M.W., Werner E.J., Scott M.J. Inorg. Chem., 2002, v. 41, p. 1707—1716.
54. Cristau H.-J., Virieux D., Pirat J.-L. e. a. Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1999, v. 144—146, p. 505—508.
55. Cristau H.-J., Virieux D., Mouchet P. e. a. Eur. J. Org. Chem., 1999, p. 1561—1569.
56. Gorden A.E.V., Xu J., Raymond K.N. Chem. Rev., 2003, v. 103, p. 4207—4282.
57. Burgada R., Baily T., Lecouvey M. e. a. Eur. J. Org. Chem., 2001, p. 349—352.
58. Arnaud-Neu F., Böhmer V., Dozol J.F. e. a. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1996, p. 1175—1182.
59. Delmau L.H., Simon N., Schwing-Weill M.-J. e. a. Chem. Commun., 1998, p. 1627—1628.
60. Matthews S.E., Parzuchowski P., Garcia-Carrera A. e. a. Ibid., 2001, p. 417—418.
61. Lambert T.N., Jarvinen G.D., Gopalan A.S. Tetrahedron Lett., 1999, v. 40, p. 1613—1616.
62. Barbosa S., Carrera A.G., Matthews S.E. e. a. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1999, p. 719—723.
63. Boerrigter H., Verboom W., Reinhoudt D.N. J. Org. Chem., 1997, v. 62, p. 7148—7155.
64. Amrhein P., Shivanyuk A., Johnson D.W., Rebek J. J. Am. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 10349—10358.
65. Malone J.F., Marrs D.J., McKervey M.A. e. a. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, p. 2151—2153.
66. Arnaud-Neu F., Browne J.K., Byrne D. e. a. Chem. Eur. J., 1999, v. 5, p. 175—186.
67. Shwing-Weill M.J., Arnaud-Neu F. Gazz. Chim. Ital., 1997, v. 127, p. 687—694.
68. Klimchuk O., Atamas L., Miroshnichenko S. e. a. J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem., 2004, v. 49, p. 47—56.
69. Boerrigter H., Verboom W., Reinhoudt D.N. Liebigs Ann./Recueil, 1997, p. 2247—2253.
70. Boerrigter H., Tomasberger T., Verboom W. e. a. Eur. J. Org. Chem., 1999, v. 5, p. 665—674.