

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи

Евс

Евсюнина Мария Валерьевна

**Экстракционные системы на основе диамидов
1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для извлечения и
разделения трехвалентных *f*-элементов**

1.4.13 – Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды на кафедре радиохимии Химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель – Матвеев Петр Игоревич,
кандидат химических наук

Официальные оппоненты – Смирнов Игорь Валентинович,
доктор химических наук, старший научный сотрудник, АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина», ученый секретарь-начальник отдела ученого секретаря

Смирнова Светлана Валерьевна,
кандидат химических наук, ФГБОУ Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, доцент кафедры аналитической химии

Степанов Сергей Илларионович,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Защита диссертации состоится «19» декабря 2022 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские горы 1 стр. 10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6);

mashko-ya-e@mail.ru (соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/506360797>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



А.В. Северин

Общая характеристика работы

Актуальность исследования

В последние годы особое внимание уделяется проблемам, связанным с изменением климата, на которое огромное влияние оказывает человеческая деятельность. Основным подход к снижению негативного влияния деятельности человека на климат – уменьшение выбросов углекислого газа. Ядерная энергетика на сегодняшний день является важным источником энергии с минимальным количеством выбросов CO_2 . По состоянию на 2020 год доля атомной энергетике в мировом производстве энергии уже превысила 10% и продолжает расти. Однако, одна из главных проблем ядерной энергетике – проблема обращения с высокоактивными отходами, количество которых увеличивается с каждым годом. Один из подходов к решению данной проблемы – концепция «фракционирования и трансмутации», которая заключается в выделении из высокоактивных отходов (ВАО) наиболее опасных радионуклидов с большими периодами полураспада, таких как минорные актиниды (Am, Cm и Np), и последующем их превращении (трансмутации) в радионуклиды с меньшими периодами полураспада. Для осуществления трансмутации необходимо выполнить разделение Am(III), Cm(III) и лантаноидов(III), что является сложной задачей, поскольку физико-химические свойства этих элементов очень похожи. Жидкостная экстракция является одним из наиболее подходящих методов разделения в промышленных масштабах. На сегодняшний день предложено большое количество различных экстракционных систем, однако все они имеют недостатки. Поэтому создание новых высокоселективных экстрагентов для разделения минорных актинидов и лантаноидов остается актуальной задачей.

Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот содержат «жесткие» амидные атомы кислорода в сочетании с «мягкими» гетероциклическими атомами азота (согласно теории Пирсона), обладают высокой гидролитической и радиационной устойчивостью, способны быстро и эффективно связывать трехвалентные *f*-элементы из кислых растворов, а также проявляют селективность по отношению к Am(III) и Cm(III) в присутствии трехзарядных лантаноидов. На экстракционные свойства данного класса соединений можно влиять варьируя как заместители при амидных атомах азота, так и заместители в фенантролиновом ядре.

Одной из практически важных задач является создание экстракционной системы для селективного выделения Am(III) в присутствии лантаноидов(III) и Cm(III). Ранее было показано, что некоторые диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот обладают высокой селективностью по отношению к Am(III) в присутствии лантаноидов(III), в то время как другие проявляют селективность в паре Am(III)/Cm(III). Структуры этих диамидов отличаются строением амидных фрагментов и заместителями в фенантролиновом ядре. Создание экстрагента, сочетающего эти свойства, могло бы существенно упростить переработку ВАО.

Важной фундаментальной проблемой является установление закономерности «структура экстрагента – экстракционные свойства». Именно нахождение такого рода закономерностей и позволяет осуществлять направленный синтез новых экстрагентов. Важным аспектом, необходимым для установления подобной зависимости, является изучение строения комплексных соединений лигандов с нитратами лантаноидов.

Данная работа посвящена изучению экстракционных свойств диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с циклическими заместителями при амидных атомах азота, а также исследованию широкого набора комплексных соединений лигандов с нитратами лантаноидов (более 30 соединений). Кроме того, впервые было исследовано влияние стереоизомерии на экстракционные свойства данного класса соединений.

Целью данной работы являлось установление закономерности «строение экстрагента – строения комплекса с нитратами лантаноидов – экстракционные свойства» для серии диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот, несущих ациклические и циклические заместители, в том числе установление влияния циклизации заместителей при амидных атомах азота на экстракционные свойства по отношению к Am(III), Cm(III) и лантаноидам(III).

Для достижения данной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование экстракционных свойств серии диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот, в том числе изучение свойств отдельных диастереомеров, по отношению к Am(III), Cm(III) и лантаноидам(III).

2. Синтез комплексных соединений диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для ряда нитратов лантаноидов(III), получение их монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа (РСА), анализ данных РСА и выявление структурных особенностей (координационные числа, расстояния Ln-центры связывания).

3. Изучение возможностей селективного извлечения Am(III) из азотнокислых растворов, в том числе из имитирующих состав рафинатов ПУРЕКС-процесса, с помощью исследуемых экстрагентов.

Научная новизна

1. Впервые изучены экстракционные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с циклическими заместителями при амидных атомах азота по отношению к Am(III), Cm(III), лантаноидам(III);

2. Впервые показаны различия экстракционных свойств отдельных диастереомеров диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот по отношению к Am(III), Cm(III) и лантаноидам(III).

3. Впервые изучены кристаллические структуры комплексных соединений полного ряда нитратов лантаноидов (кроме Pm) с двумя диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Установлено, что снижение конформационной подвижности экстрагента за счет замены двух алкильных заместителей на более жесткие циклические заместители приводит к увеличению коэффициентов распределения трехвалентных f -элементов.

2. Изучены структурные особенности комплексных соединений лантаноидов(III) с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот как с циклическими, так и ациклическими заместителями при амидных атомах азота.

3. Изучено влияние электроноакцепторных заместителей в структуре диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот на их экстракционные свойства по отношению к трехвалентным f -элементам.

4. Предложена новая экстракционная система для выделения Am(III) из ВАО, обладающая фактором селективности $SF(\text{Am}/\text{Ln}) \geq 10$ в присутствии других компонентов ВАО.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот, содержащие в амидном фрагменте пяти- и шестичленные гетероциклы, обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к Am(III), Cm(III) и лантаноидам(III), чем их аналоги с открытоцепными алкильными заместителями при амидных атомах азота.

2. Введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового ядра приводит к увеличению длин связей $\text{M}-\text{N}_{\text{phen}}$ в комплексах в твердом виде, что, в свою очередь, приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений и снижению экстракционной способности диамидов.

3. В кристаллических комплексах нитратов лантаноидов с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот происходит изменение координационного числа лантаноида с 10 на 9 при переходе от Dy к Ho в случае комплекса с N,N,N',N'-тетрабутилдиамидом 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, либо при переходе от Tm к Yb в случае комплексов с N,N,N',N'-тетрабутилдиамидом 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты.

4. Экстракционная система на основе (2-фенилпирролидин-1-ил)(9-((2-фенилпирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)метанона перспективна для выделения Am(III) из ВАО с фактором селективности $SF(\text{Am}/\text{Ln}) \geq 10$ в присутствии других компонентов ВАО.

Методология и методы исследования. В работе использовались современные инструментальные методы исследования: гамма-спектрометрия, альфа-спектрометрия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высоко разрешения с электрораспылением (ESI HRMS), а также рентгеноструктурный анализ. Достоверность результатов подтверждается высокой сходимостью параллельных исследований.

Личный вклад автора заключается в критическом обзоре литературы, постановке цели и задач работы, в синтезе комплексных соединений лантаноидов(III) с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот и получении монокристаллов, пригодных для РСА, в проведении всех экстракционных экспериментов; в анализе и обработке экспериментальных данных, в том числе результатов ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения с электрораспылением, а также результатов рентгеноструктурного анализа и подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Апробация работы и публикации

Основные материалы работы отражены в 12 публикациях (из них 5 статей в международных рецензируемых научных журналах и 7 тезисов докладов). Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (Санкт-Петербург, Россия, 2019; стендовый доклад); XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» (Москва, Россия, 2019; устный доклад); XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2020» (Москва, Россия, 2020; устный доклад); XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021» (Москва, Россия, 2021; устный доклад); VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, Россия, 2021; устный доклад); X Российская конференция Радиохимия-2022 (Санкт-Петербург, Россия, 2022; устный и стендовый доклад).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 99 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Список цитируемой литературы содержит 140 наименований. Работа содержит 20 таблиц и 43 рисунка.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и основные задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость работы, а также перечислены положения, выносимые на защиту.

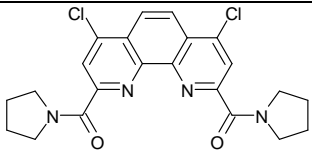
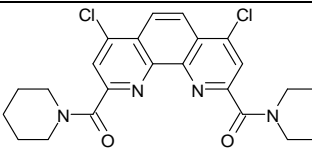
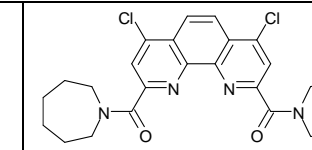
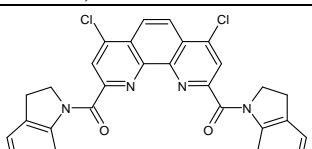
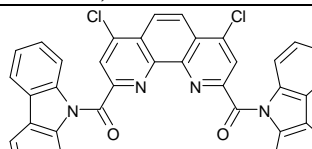
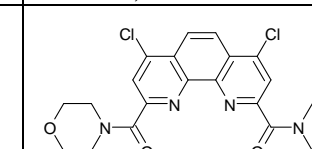
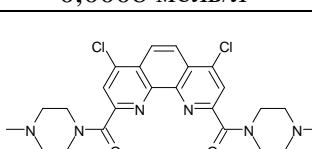
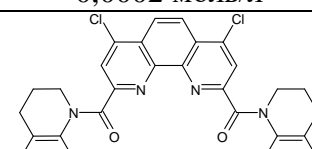
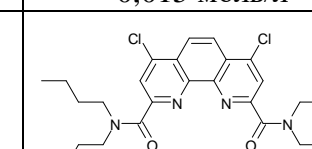
Обзор литературы разделен на четыре части. В первой части рассмотрены общие сведения о высокоактивных отходах и жидкостной экстракции. Во второй части рассмотрены основные экстракционные системы для выделения Am(III) на основе селективных экстрагентов, которые на стадии экстракции связывают актиниды, оставляя лантаноиды и другие продукты деления в водной фазе. Особое внимание уделяется влиянию структурных изменений в молекулах экстрагентов на их экстракционные свойства. В третьей части рассмотрены примеры влияния стереоизомерии на экстракционные свойства различных экстрагентов. Четвертая часть

посвящена комплексным соединениям диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с лантаноидами. **Экспериментальная часть** работы содержит подробное описание проведения экстракционных экспериментов, синтеза и характеристики комплексных соединений лантаноидов с исследуемыми лигандами. **В обсуждении результатов** рассматриваются экстракционные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с циклическими заместителями при амидных атомах азота, экстракционные свойства стереоизомерных диамидов, а также комплексные соединения лантаноидов с диамидами.

1. Экстракционные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с циклическими заместителями при амидных атомах азота

Ранее было показано, что ужесточение структуры экстрагента приводит к увеличению эффективности экстракции [1–3]. В данной работе были исследованы экстракционные свойства серии диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с циклическими заместителями при амидных атомах азота (таблица 1). Как нециклический аналог использовался диамид **TBUPhenCl**. В качестве растворителя в данной работе использовался мета-нитробензотрифторид (F-3).

Таблица 1. Структурные формулы, условные обозначения и растворимости в F-3 экстрагентов на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, исследованных в данной работе.

| | | | |
|---------------------|---|--|---|
| Структурная формула |  |  |  |
| Обозначение | PyrPhenCl | PiperidinePhenCl | AzepanePhenCl |
| Растворимость | 0,015 моль/л | 0,020 моль/л | 0,023 моль/л |
| Структурная формула |  |  |  |
| Обозначение | IndolinePhenCl | CarbazolePhenCl | MorphPhenCl |
| Растворимость | 0,0008 моль/л | 0,0002 моль/л | 0,015 моль/л |
| Структурная формула |  |  |  |
| Обозначение | MePiperazinePhenCl | TetrahydroquinolinePhenCl | TBUPhenCl |
| Растворимость | 0,018 моль/л | 0,002 моль/л | > 0,5 моль/л |

Изучение экстракции Am(III) и Eu(III) насыщенными растворами экстрагентов в F-3 из 3 М HNO₃ показало, что замыкание заместителей в пирролидиновый цикл приводит к увеличению как коэффициентов распределения, так и фактора разделения пары Am(III)/Eu(III) относительно нециклического диамида **TBUPhenCl** (рис. 1). Диамид с пирролидиновыми заместителями (**PyrPhenCl**) проявляет наибольшую эффективность в связывании Am(III) и

Eu(III). При этом увеличение цикла при амидном атоме азота на одну метиленовую группу приводит к резкому уменьшению коэффициентов распределения и снижению фактора разделения пары Am(III) и Eu(III) примерно в 6 раз: $SF(\text{Am}/\text{Eu}) = 11,7$ для **PyrrPhenCl** и 1,8 для **PiperidinePhenCl**. Введение конденсированного бензольного кольца в амидный фрагмент приводит к снижению экстракционной способности диамидов по отношению к Am(III), в то время как экстракционная способность по отношению к Eu(III) остается практически постоянной. В результате коэффициент разделения $SF(\text{Am}/\text{Eu})$ становится меньше 1 для диамидов **IndolinePhenCl** и **CarbazolePhenCl**.

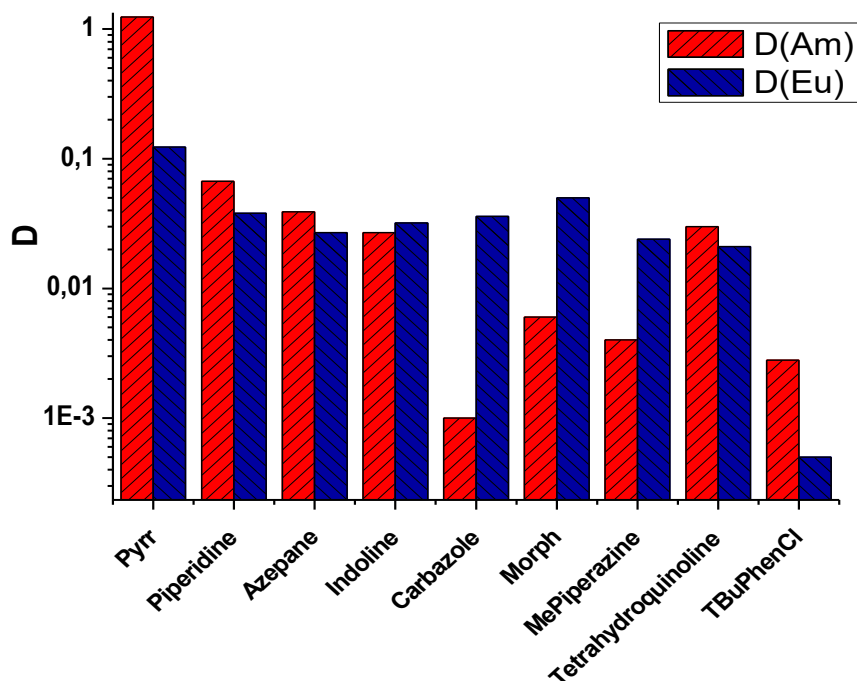


Рис. 1. Коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III) при экстракции насыщенными растворами диамидов в F-3 из 3 М HNO₃. В случае TBuPhenCl – 0,015 М раствор в F-3.

Поскольку диамид с пирролидиновыми заместителями показал наибольшую эффективность связывания Am(III) в данной серии экстрагентов, дальнейшие структурные модификации заключались в добавлении заместителя в альфа-положение пирролидинового цикла: электронодонорной группы (CH₃), электроноакцепторной группы (CF₃) или объемного заместителя (Ph). Также было изучено влияние атомов хлора, обладающих отрицательным индуктивным эффектом, в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента на экстракционные свойства диамидов (таблица 2).

Таблица 2. Структурные формулы, условные обозначения и растворимости в F-3 экстрагентов на основе диамида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с пирролидиновыми заместителями при амидных атомах азота.

| | | | |
|-----------------------------|--------|-----------------------|------------------------|
| Структурная формула | | | |
| Обозначение (растворимость) | X = H | PyrrPhen (0,13 M) | MePyrrPhen (0,04 M) |
| | X = Cl | PyrrPhenCl (0,015 M) | MePyrrPhenCl (0,02 M) |
| Структурная формула | | | |
| Обозначение (растворимость) | X = H | PhPyrrPhen (0,02 M) | CF3PyrrPhen (0,34 M) |
| | X = Cl | PhPyrrPhenCl (0,01 M) | CF3PyrrPhenCl (0,02 M) |

Изучение экстракции Am(III) и Eu(III) насыщенными растворами диамидов в F-3 с X = H показало, что введение электронодонорной метильной или объемной фенильной группы в пирролидиновый фрагмент приводит к увеличению эффективности и селективности экстракции Am/Eu. Так, **MePyrrPhen** экстрагирует Am и Eu лучше, чем незамещенный **PyrrPhen**, растворимость и концентрация которого втрое больше. Введение электроноакцепторной CF₃-группы в пирролидиновый фрагмент ожидаемо приводит к резкому ухудшению экстракционных свойств диамидов: **CF3PyrrPhen** экстрагирует Am и Eu на порядок хуже, чем незамещенный **PyrrPhen**, концентрация которого практически в три раза меньше (рис. 2). Введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента приводит к уменьшению растворимости диамидов в F-3, и предельная растворимость **CF3PyrrPhenCl** составляет 0,02 M. При такой концентрации экстрагента не удалось определить содержание Am/Eu в органической фазе. Таким образом, введение электроноакцепторной CF₃-группы приводит к ухудшению экстракционных свойств диамидов, и поэтому **CF3PyrrPhen** и **CF3PyrrPhenCl** не участвовали в дальнейших экстракционных экспериментах.

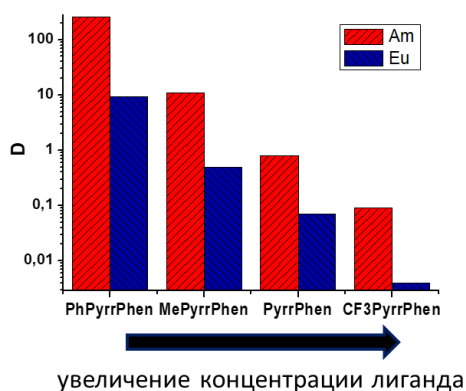


Рис. 2. Коэффициенты распределения Am и Eu при экстракции из 3 M HNO₃ насыщенными растворами диамидов на основе PyrrPhen.

Также были проведены экстракционные эксперименты при одинаковом содержании диамида в органической фазе – 0,01 моль/л в F-3 (таблица 3, рис. 3). Общие тенденции наблюдаются и при одинаковой концентрации: введение электронодонорной (метильной) или объемной (фенильной) группы в пирролидиновый фрагмент приводит к увеличению коэффициентов распределения Am/Eu, а также фактора разделения пары Am/Eu с 14 для **PyrrPhen** до 30 для **PhPyrrPhen**. При введении атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента происходит уменьшение коэффициентов распределения, что связано с уменьшением электронной плотности на атомах азота фенантролинового ядра, участвующих в связывании катиона металла. Для диамидов с атомами хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента введение метильной или фенильной группы в пирролидиновый фрагмент практически не оказывает никакого влияния на коэффициенты распределения и факторы разделения пары Am/Eu. При одной и той же концентрации диамида 0,01 моль/л наибольшими экстракционными свойствами и наибольшей селективностью обладает **PhPyrrPhen**, для которого $D(\text{Am}) = 99,0$, а $SF(\text{Am}/\text{Eu}) = 30$.

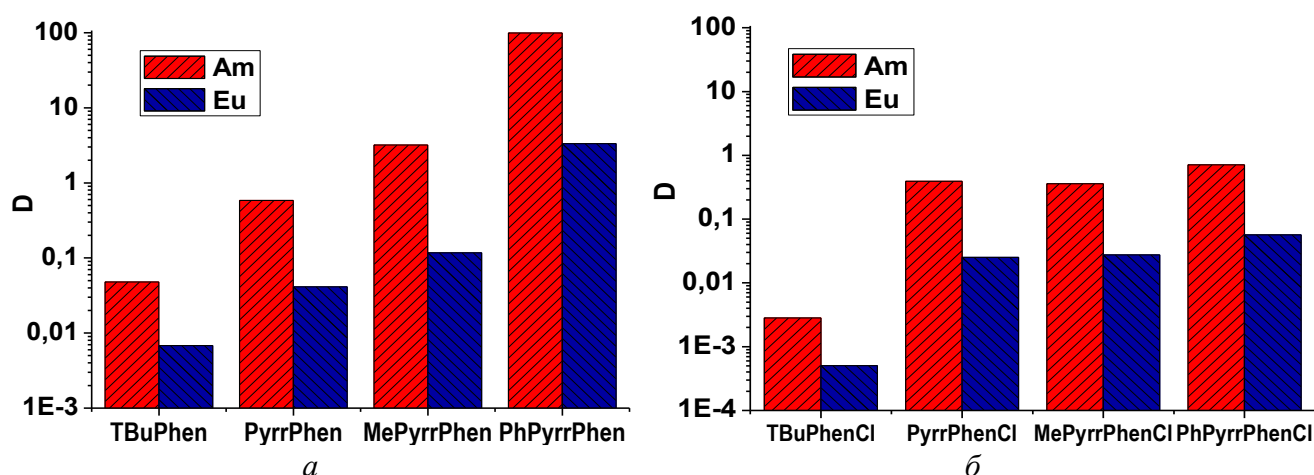


Рис. 3. Коэффициенты распределения Am и Eu при экстракции из 3 М HNO₃ 0,01 М растворами диамидов в F-3: *a* – диамиды без атомов хлора в фенантролиновом фрагменте; *б* – диамиды с атомами хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента.

Таблица 3. Факторы разделения пары Am/Eu при экстракции 0,01 М растворами диамидов в F-3 из 3 М HNO₃.

| Диамид | SF(Am/Eu) | Диамид | SF(Am/Eu) |
|------------|-----------|--------------|-----------|
| TBuPhen | 7 | TBuPhenCl | 5,6 |
| PyrrPhen | 14 | PyrrPhenCl | 15,6 |
| MePyrrPhen | 27 | MePyrrPhenCl | 13 |
| PhPyrrPhen | 30 | PhPyrrPhenCl | 12,5 |

Для более полного сравнения экстракционных свойств диамидов были также построены зависимости коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе (рис. 4). Для диамидов без атомов хлора в фенантролиновом ядре наблюдается максимум экстракции при концентрации азотной кислоты 3-4 моль/л. Уменьшение

коэффициентов распределения при более высоком содержании азотной кислоты, вероятно, связано с протонированием экстрагента и уменьшением его свободной концентрации. Введение электроноакцепторных атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента снижает брэнстедовскую основность диамида, в результате чего наблюдается увеличение коэффициентов распределения во всем исследованном диапазоне концентраций азотной кислоты (1-6 моль/л).

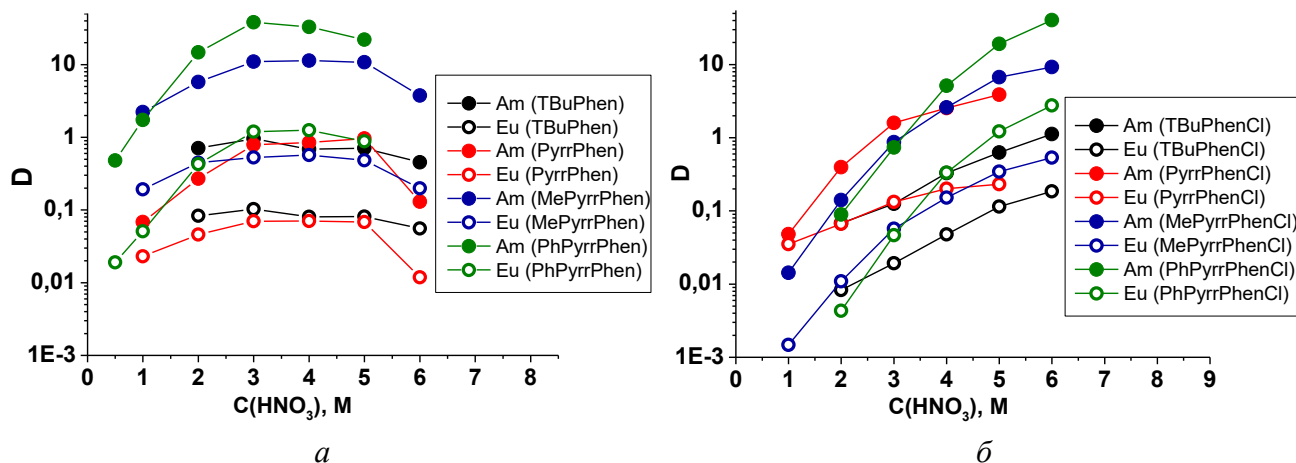


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Am и Eu от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,01 М растворами диамидов в F-3: а – диамиды без атомов хлора; б – диамиды с атомами хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента.

Для данной серии диамидов была также изучена экстракция всего ряда лантаноидов, кроме прометия (рис. 5). Для диамидов **TBuPhen**, **TBuPhenCl**, **MePyrrPhenCl** коэффициенты распределения лантаноидов сначала уменьшаются от La до Gd, затем увеличиваются от Gd к Lu. Такой характер зависимости с изломом на гадолинии ранее уже наблюдался для **TBuPhen**. Для **MePyrrPhen** коэффициенты распределения снижаются при переходе от лантана к лютецию, что характерно для диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот, содержащих арильные заместители при амидных атомах азота. Диамид **PyrrPhen** экстрагирует все лантаноиды практически в равной степени. Необычные зависимости наблюдаются при экстракции диамидами с фенилпирролидиновыми заместителями: резкое увеличение коэффициентов распределения к концу ряда лантаноидов (от Ho до Lu в случае **PhPyrrPhen**, от Gd до Lu в случае **PhPyrrPhenCl**), при этом лютеций экстрагируется лучше, чем лантан. Все диамиды экстрагируют америций лучше, чем лантаноиды, кроме диамида **PhPyrrPhenCl**.

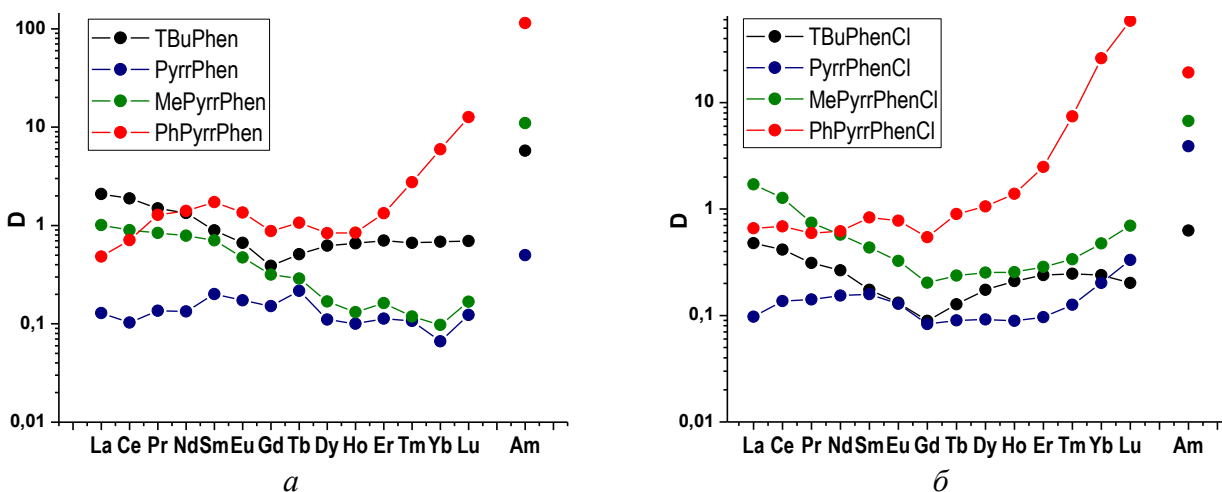


Рис. 5. Коэффициенты распределения лантаноидов(III) и Am(III) при экстракции: *a* – 0,5 М TBuPhen, 0,1 М PyrrPhen, 0,04 М MePyrrPhen, 0,01 М PhPyrrPhen из 3 М HNO₃; *б* – 0,5 М TBuPhenCl, 0,01 М PyrrPhenCl, 0,02 М MePyrrPhenCl, 0,01 М PhPyrrPhenCl из 5 М HNO₃.

BAO в основном содержат лантаноиды от La до Gd. Для трансмутации америция необходимо отделить его от этих лантаноидов, поскольку они являются «нейтронными ядами». Максимальные значения факторов разделения америция и легких лантаноидов (La-Gd) наблюдаются для диамида **PhPyrrPhen**: SF(Am/Ln) находятся в диапазоне 66-236 (таблица 4), что значительно больше, чем наблюдалось ранее для диамидов N-гетероциклических кислот. Таким образом, наиболее перспективными для решения этой задачи являются диамиды **MePyrrPhen**, **PhPyrrPhen**, **PyrrPhenCl** и **PhPyrrPhenCl**, для которых коэффициенты разделения пар Am/La-Gd > 10.

Таблица 4. Факторы разделения Am/Ln при экстракции 0,5 М TBuPhen, 0,1 М PyrrPhen, 0,04 М MePyrrPhen, 0,01 М PhPyrrPhen из 3 М HNO₃ и 0,5 М TBuPhenCl, 0,01 М PyrrPhenCl, 0,02 М MePyrrPhenCl, 0,01 М PhPyrrPhenCl из 5 М HNO₃.

| Диамид | SF(Am/Ln) | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|-----------|-----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|-----|
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| TBuPhen | 3 | 3 | 4 | 4 | 6 | 9 | 15 | 11 | 9 | 9 | 8 | 9 | 8 | 8 |
| PyrrPhen | 4 | 5 | 4 | 4 | 2 | 3 | 3 | 2 | 5 | 5 | 4 | 5 | 8 | 4 |
| MePyrrPhen | 11 | 12 | 13 | 14 | 16 | 23 | 35 | 38 | 65 | 84 | 68 | 93 | 113 | 66 |
| PhPyrrPhen | 236 | 161 | 89 | 81 | 66 | 84 | 130 | 107 | 137 | 135 | 85 | 41 | 19 | 9 |
| TBuPhenCl | 1 | 2 | 2 | 2 | 4 | 5 | 7 | 5 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| PyrrPhenCl | 40 | 28 | 28 | 25 | 25 | 30 | 47 | 43 | 42 | 43 | 40 | 31 | 19 | 12 |
| MePyrrPhenCl | 4 | 5 | 9 | 12 | 15 | 21 | 33 | 28 | 27 | 26 | 23 | 20 | 14 | 10 |
| PhPyrrPhenCl | 29 | 28 | 32 | 31 | 23 | 25 | 35 | 21 | 18 | 14 | 8 | 3 | 1 | 0,3 |

Таким образом, для диамидов **PhPyrrPhen** и **PhPyrrPhenCl** наблюдается необычная зависимость коэффициентов распределения от порядкового номера. В начале ряда она является достаточно полой, что особенно четко проявляется для **PhPyrrPhenCl** (рис. 5б). Затем коэффициенты распределения растут с увеличением порядкового номера лантаноида, что не

наблюдалось ранее для диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот. Для данных диамидов были определены сольватные числа (СЧ, n) Am(III) и Eu(III) с помощью метода сдвига равновесия (таблица 5):

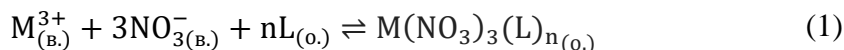


Таблица 5. Сольватные числа Am(III) и Eu(III) при экстракции из 3 М HNO₃.

| Диамид | СЧ(Am) | СЧ(Eu) | Диамид | СЧ(Am) | СЧ(Eu) |
|------------|--------|--------|--------------|--------|--------|
| TBuPhen | 1,3 | 1,2 | TBuPhenCl | 1,0 | 0,9 |
| PyrrPhen | - | - | PyrrPhenCl | 1,3 | 1,0 |
| MePyrrPhen | 1,2 | 1,2 | MePyrrPhenCl | 1,3 | 0,9 |
| PhPyrrPhen | 1,8 | 1,8 | PhPyrrPhenCl | 1,3 | 1,2 |

Нецелые сольватные числа можно объяснить образованием нескольких типов комплексов в органической фазе. Сольватные числа Am(III) и Eu(III) для всех диамидов, кроме **PhPyrrPhen**, находятся в диапазоне 1-1,3, то есть в органической фазе может существовать две частицы L*M(NO₃)₃ и L₂*M(NO₃)₃, причем преобладает комплекс с соотношением лиганд:металл 1:1. Для диамида **PhPyrrPhen** сольватные числа Am(III) и Eu(III) оказались близки к 1,8, что свидетельствует об образовании смеси комплексов 1:1 и 2:1 с преимущественным образованием 2:1. Для более гидрофильного диамида **PyrrPhen** не удалось определить сольватные числа Am(III) и Eu(III) (рис. 6а). Оказалось, что коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III) уменьшаются с увеличением времени контакта фаз (рис. 6б), что может быть связано с тем, что комплексы этого диамида частично переходят в водную фазу.

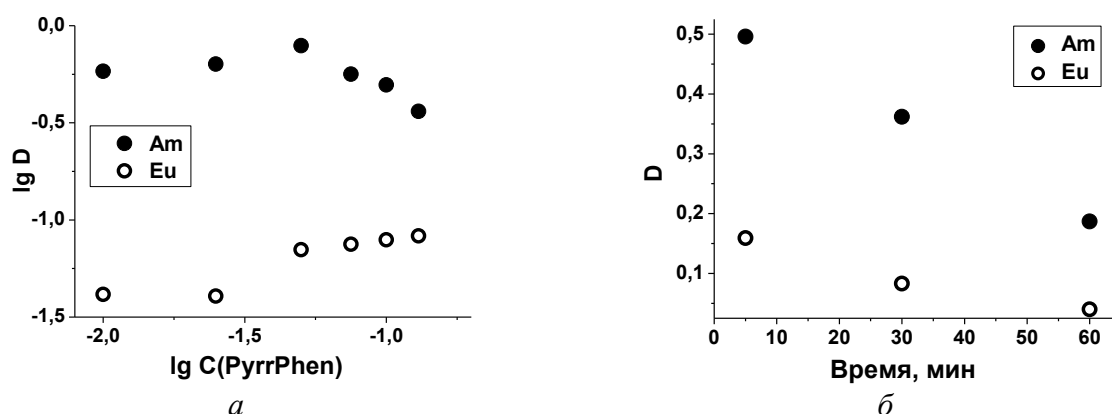


Рис. 6. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III) от логарифма концентрации PyrrPhen в F-3 при экстракции из 3 М HNO₃ (а) и от времени контакта фаз при экстракции 0,1 М PyrrPhen в F-3 из 3 М HNO₃ (б).

Для диамида **PhPyrrPhen** сольватные числа Am(III) и Eu(III) отличаются от остальных диамидов, поэтому для него были определены сольватные числа всего ряда лантаноидов при экстракции из 3 М HNO₃ (таблица 6). Для катионов начала и середины ряда от La до Ho наблюдается сольватное число 1,8, что указывает на образование при экстракции комплексов 1:1 и 2:1 с преобладанием 2:1. Для катионов конца ряда от Er до Lu наблюдается резкое уменьшение

сольватного числа. Для лютеция оно близко к 1, что говорит об образовании комплекса 1:1. Стоит отметить, что для **TBUphen** сольватные числа принимают значения в диапазоне 1,1-1,5 для всех лантаноидов [4].

Таблица 6. Сольватные числа лантаноидов для диамидов TBUphen и PhPyrrPhen при экстракции из 3 М HNO₃.

| Лантаноид | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| TBUphen [4] | 1,5 | 1,4 | 1,3 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,4 |
| PhPyrrPhen | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,7 | 1,7 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,7 | 1,6 | 1,2 | 0,9 |

Определение коэффициентов распределения и факторов разделения пары Am(III)/Cm(III) при экстракции из 3 М HNO₃ для изучаемой серии экстрагентов показало, что для всех диамидов без атомов хлора SF(Am/Cm) близко к 2, но при введении атомов хлора в фенантролиновый фрагмент наблюдается небольшое его увеличение до 3 (таблица 7). Максимальный фактор разделения 3,3 получен для **MePyrrPhenCl**. Для диамидов **TBUphen** и **TBUphenCl** с бутильными заместителями при амидном атоме азота SF(Am/Cm) практически не изменяется при введении атомов хлора в фенантролиновое ядро. Таким образом, данные диамиды уступают по своей селективности N,N'-диэтил-N,N'-ди(п-гексилфенил)-4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамиду, для которого был получен SF(Am/Cm) = 6,5 [5].

Таблица 7. Коэффициенты распределения и факторы разделения пары Am/Cm при экстракции из 3 М HNO₃.

| Диамид | C(L), M | D(Am) | D(Cm) | SF(Am/Cm) |
|--------------|---------|-------|-------|-----------|
| TBUphen | 0,5 | 5,7 | 2,4 | 2,4±0,1 |
| MePyrrPhen | 0,012 | 3,6 | 1,6 | 2,2±0,1 |
| PhPyrrPhen | 0,0025 | 8,5 | 4,0 | 2,1±0,1 |
| TBUphenCl | 0,5 | 0,13 | 0,06 | 2,1±0,1 |
| PyrrPhenCl | 0,01 | 1,24 | 0,46 | 2,8±0,3 |
| MePyrrPhenCl | 0,015 | 0,7 | 0,21 | 3,3±0,2 |
| PhPyrrPhenCl | 0,01 | 0,59 | 0,20 | 3,0±0,2 |

Поскольку для диамида с фенилпирролидиновыми заместителями **PhPyrrPhen** был получен нетипичный характер зависимости коэффициентов распределения лантаноидов (резкое увеличение к концу ряда лантаноидов), данный диамид был выбран для изучения экстракции Am(III) из раствора-имитатора ВАО (таблица 8). Были определены коэффициенты распределения основных компонентов раствора-имитатора ВАО при экстракции растворами **PhPyrrPhen** в F-3 с различной концентрацией (таблица 9). Для подавления экстракции Zr, Pd и Mo использовали щавелевую кислоту и полиаминокарбоксилат ГЕДТА (N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин-N,N',N'-триуксусная кислота).

Таблица 8. Состав раствора-имитатора ВАО, используемого в данной работе.

| Элемент | Концентрация, г/л | Элемент | Концентрация, г/л | Элемент | Концентрация, г/л |
|---------|-------------------|---------|-------------------|-------------------|-------------------------|
| Sr | 0,84 | La | 1,55 | Eu | 0,14 |
| Ba | 1,86 | Ce | 1,82 | Gd | 0,15 |
| Mo | 0,23 | Pr | 1,14 | ²⁴¹ Am | Индикаторные количества |
| Zr | 0,18 | Nd | 4,72 | | |
| Pd | 0,49 | Sm | 1,27 | HNO ₃ | 3 моль/л |

Таблица 9. Коэффициенты распределения компонентов раствора-имитатора ВАО при экстракции диамидом PhPyrrPhen из 3 М HNO₃.

| Катион | D без ГЕДТА и H ₂ C ₂ O ₄ | | | | D в присутствии 0,05 М ГЕДТА и 0,1 М H ₂ C ₂ O ₄ | | | |
|--------|--|---------|--------|--------|---|---------|--------|--------|
| | 0,002 М | 0,005 М | 0,01 М | 0,02 М | 0,002 М | 0,005 М | 0,01 М | 0,02 М |
| Am | 0,14 | 0,37 | 0,57 | 2,8 | 0,20 | 0,55 | 1,6 | 4,1 |
| La | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,16 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,08 |
| Ce | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,18 | 0,05 | 0,06 | 0,10 | 0,11 |
| Pr | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,19 | 0,06 | 0,07 | 0,13 | 0,17 |
| Nd | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,20 | 0,06 | 0,07 | 0,14 | 0,19 |
| Sm | 0,05 | 0,05 | 0,07 | 0,22 | 0,06 | 0,08 | 0,16 | 0,24 |
| Eu | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,18 | 0,06 | 0,07 | 0,15 | 0,21 |
| Gd | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,18 | 0,06 | 0,07 | 0,13 | 0,17 |
| Sr | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,07 | 0,04 | 0,05 | 0,07 | 0,09 |
| Ba | 0,02 | 0,03 | 0,06 | 0,08 | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,10 |
| Mo | 1,1 | 1,5 | 1,9 | 3,5 | 0,02 | 0,03 | 0,09 | 0,11 |
| Zr | 1,2 | 1,8 | 2,5 | 3,9 | 0,06 | 0,09 | 0,12 | 0,11 |
| Pd | 1,3 | 1,7 | 2,7 | 4,2 | 0,09 | 0,15 | 0,20 | 0,23 |

В отсутствие ГЕДТА и щавелевой кислоты значительная часть Mo, Zr и Pd переходит в органическую фазу, в результате чего экстракция Am(III) подавляется. Добавление щавелевой кислоты и полиаминокарбоксилата ГЕДТА способствует удерживанию Mo, Zr и Pd в водной фазе, однако при этом Am(III) эффективно экстрагируется только при концентрациях диамида 0,01 и 0,02 моль/л.

Таким образом, экстракционные системы на основе 0,01 и 0,02 М диамида **PhPyrrPhen** в F-3, а также 0,05 М ГЕДТА и 0,1 М H₂C₂O₄ в водной фазе позволяют выделить Am(III) из раствора-имитатора ВАО с факторами селективности больше 10 по отношению к лантаноидам(III).

2. Экстракционные свойства стереоизомеров

Введение заместителей в α -положение пирролидинового фрагмента приводит к появлению в молекулах диамидов двух хиральных центров, в результате чего α -пирролидинзамещенные диамиды существуют в виде мезо-формы, R,R- и S,S-изомеров (рис. 7). Поскольку диастереомеры могут проявлять разные экстракционные свойства, сравнение

координационных свойств α -замещенных пирролидиновых диамидов представляло особый интерес.

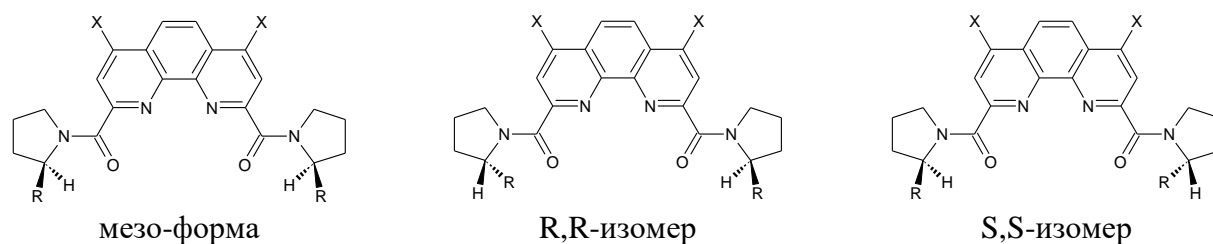


Рис. 7. Диастереомеры α -пирролидинзамещенных диамидов.

Для метилпирролидиновых диамидов (**MePyrrPhen** и **MePyrrPhenCl**) были получены индивидуальные R,R-изомеры и изучены их экстракционные свойства. Растворимость R,R-изомеров в F-3 оказалась ниже, чем смеси. Концентрации 0,01 моль/л удалось достичь только с применением ультразвукового облучения при долгом интенсивном перемешивании, в то время как растворимость в F-3 смеси различных изомеров достигает 0,04 М и 0,02 М для **MePyrrPhen** и **MePyrrPhenCl** соответственно.

Разница в экстракционных свойствах стереоизомеров диамида **MePyrrPhen** больше, чем стереоизомеров диамида **MePyrrPhenCl** (рис. 8). Для **MePyrrPhen** коэффициенты распределения Am и Eu в среднем в 2-2,5 раза выше для смеси различных изомеров, чем для индивидуального R,R-изомера. Для **MePyrrPhenCl** коэффициенты распределения различаются не так сильно, в среднем для смеси изомеров D(Am) и D(Eu) в 1,3 раза выше, чем для R,R-изомера. При низких концентрациях азотной кислоты различия в экстракционных свойствах нивелируются и коэффициенты распределения Am и Eu практически не различаются.

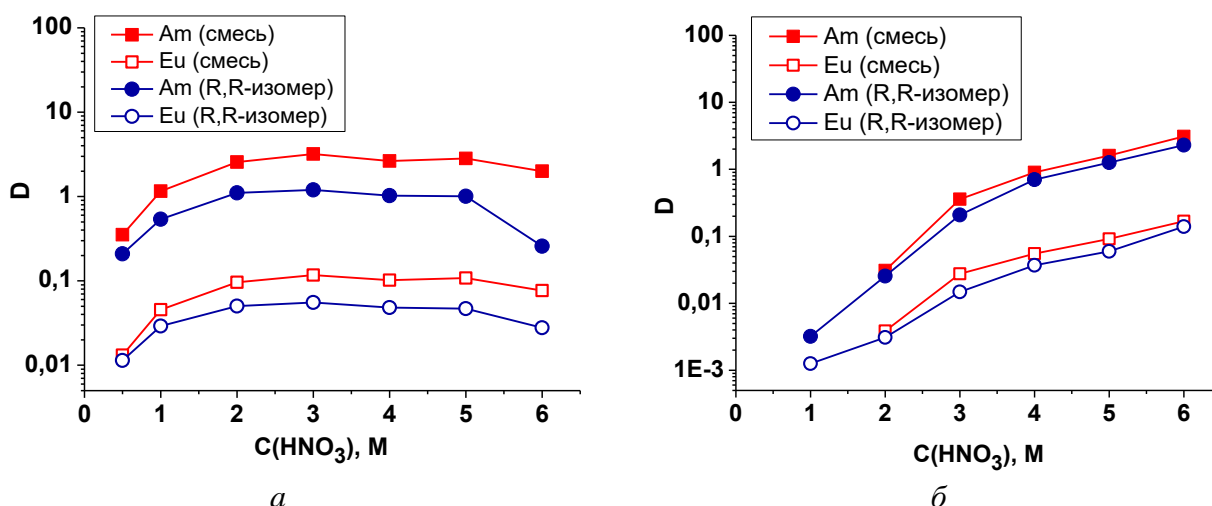


Рис. 8. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции: а – 0,01 М **MePyrrPhen** (R,R-изомер и смесь); б – 0,01 М **MePyrrPhenCl** (R,R-изомер и смесь).

Также была изучена экстракция лантаноидов (рис. 9). Как в случае **MePyrrPhen**, так и в случае **MePyrrPhenCl** при экстракции из 5 М HNO₃ происходит резкое увеличение коэффициентов распределения лантаноидов при переходе от Ho к Lu. Стоит отметить, что в

случае диамида **MePyrrPhen** при увеличении содержания азотной кислоты в равновесной водной фазе с 3 до 5 моль/л происходит уменьшение коэффициентов распределения лантаноидов от La до Dy и резкое увеличение коэффициентов распределения лантаноидов от Ho до Lu.

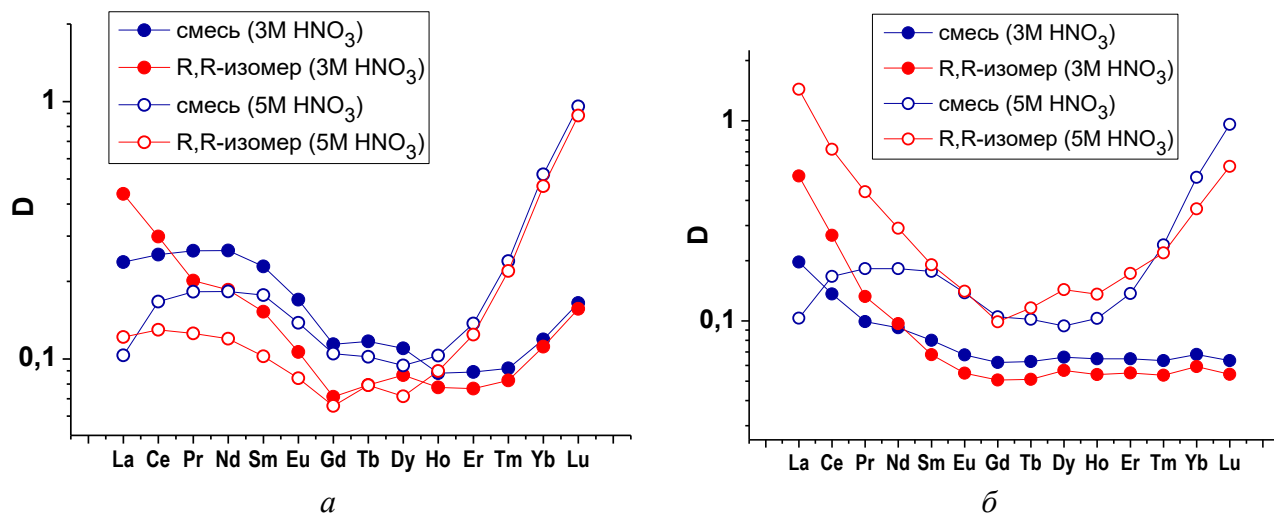


Рис. 9. Коэффициенты распределения лантаноидов(III) при экстракции из азотной кислоты 3 и 5 моль/л: *a* – 0,01 М **MePyrrPhen** (R,R-изомер и смесь); *б* – 0,01 М **MePyrrPhenCl** (R,R-изомер и смесь).

Различие в экстракции индивидуальным R,R-изомером и смесью особенно зависит от конкретного экстрагируемого лантаноида и содержания азотной кислоты в равновесной водной фазе. Так, например, в случае диамида **MePyrrPhen** La и Ce лучше экстрагируются индивидуальным R,R-изомером из 3 М HNO_3 , однако при экстракции из 5 М HNO_3 La все также экстрагируется лучше индивидуальным изомером, в то время как Ce уже лучше экстрагируется смесью различных изомеров. При этом наибольшие различия в экстракции наблюдаются для лантаноидов от La до Ho и уменьшаются к концу ряда лантаноидов (Er-Lu). Максимальные различия в экстракции индивидуальным R,R-изомером и смесью диастереомеров наблюдаются в случае диамида **MePyrrPhenCl** при экстракции из 5 М HNO_3 . Для R,R-изомера наблюдается монотонное уменьшение коэффициентов распределения в начале ряда лантаноидов (La-Gd). Для смеси изомеров, напротив, происходит небольшое увеличение коэффициентов распределения при переходе от La к Ce, затем наблюдается плато от Ce до Sm и небольшое уменьшение от Sm к Gd. При этом коэффициент распределения лантана в 2,3 раза больше при экстракции R,R-изомером по сравнению со смесью изомеров. Однако коэффициенты распределения лантаноидов от Sm до Lu имеют близкие значения при экстракции R,R-изомером и смесью изомеров.

Изучение экстракции Am(III) и Cm(III) показало, что и индивидуальные изомеры и смесь диастереомеров практически с одинаковой селективностью экстрагируют данные катионы. (таблица 10). При этом коэффициенты распределения при экстракции смесью **MePyrrPhen** или **MePyrrPhenCl** также выше, чем в случае экстракции R,R-изомерами. Стоит отметить, что при экстракции из 2 М HNO_3 для диамида с атомами хлора **MePyrrPhenCl** значения коэффициентов

разделения пары Am/Cm выше ($SF(Am/Cm) \approx 3,3$), чем для диамида без атомов хлора **MePyrrPhen** ($SF(Am/Cm) \approx 1,9$). Однако при экстракции из 5 М HNO₃ различий практически не наблюдается.

Таблица 10. Значения коэффициентов распределения Am и Cm при экстракции из азотнокислых растворов. Органическая фаза – 0,01М растворы диамидов в F-3.

| 2 М HNO ₃ | | | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|-----------|------------------------------|-------|-------|-----------|
| Диамид | D(Am) | D(Cm) | SF(Am/Cm) | Диамид | D(Am) | D(Cm) | SF(Am/Cm) |
| MePyrrPhen (смесь) | 2,27 | 1,17 | 1,9±0,1 | MePyrrPhenCl (смесь) | 0,14 | 0,04 | 3,3±0,2 |
| MePyrrPhen (R,R-изомер) | 1,12 | 0,56 | 1,9±0,1 | MePyrrPhenCl (R,R-изомер) | 0,10 | 0,03 | 3,3±0,1 |
| 5 М HNO ₃ | | | | | | | |
| Диамид | D(Am) | D(Cm) | SF(Am/Cm) | Диамид | D(Am) | D(Cm) | SF(Am/Cm) |
| MePyrrPhen (смесь) | 1,69 | 0,90 | 1,9±0,1 | MePyrrPhenCl (смесь) | 2,75 | 1,46 | 1,9±0,1 |
| MePyrrPhen (R,R-изомер) | 1,02 | 0,63 | 1,6±0,2 | MePyrrPhenCl (R,R-изомер) | 2,45 | 1,12 | 2,1±0,1 |

Полученные результаты по различиям экстракционных свойств диастереомерных диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот показывают, что эта интересная и важная проблема заслуживает дальнейшего более подробного изучения.

3. Комплексные соединения с лантаноидами

Данные о строении комплексных соединений необходимы для более полного понимания механизмов образования комплексов, в том числе в процессе экстракции. При экстракции лантаноидов диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот наблюдается характерный излом коэффициентов распределения на Gd, который может быть связан с изменением состава экстрагируемых комплексов. Однако для подтверждения этого необходимо установить структуры комплексных соединений. Поскольку в растворе сделать это достаточно сложно, обычно используют метод рентгеноструктурного анализа (РСА), который позволяет надежно установить структуру комплексного соединения в твердом виде. В литературе есть несколько работ, в которых «точечно» были получены монокристаллы диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с лантаноидами и исследованы методом РСА, однако отсутствует систематическое исследование комплексов для всего ряда лантаноидов, что связано с трудностью получения пригодных для РСА монокристаллов. В данной работе были синтезированы комплексные соединения в твердом виде для двух диамидов **TBuPhen** и **TBuPhenCl** (рис. 10) с 14 лантаноидами (за исключением прометия(III)) и иттрием, получены монокристаллы и исследованы методом РСА. Диамиды с бутильными заместителями были выбраны как некоторый оптимум между липофильностью данных соединений (вещества должны оставаться экстрагентами) и умеренной длиной алифатического заместителя. Наличие атомов

хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента позволяет отследить влияние электроноакцепторных групп в данных положениях на строение комплексов.

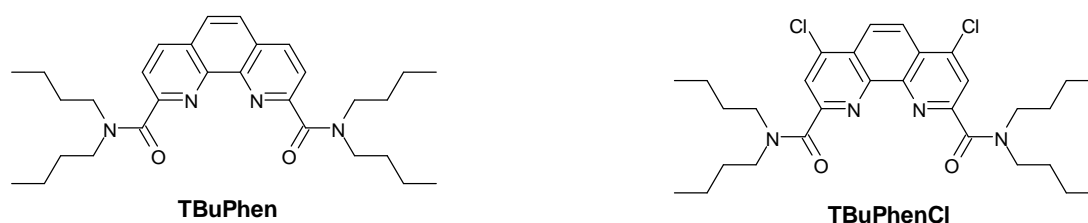


Рис. 10. Структурные формулы диамидов **TBuPhen** и **TBuPhenCl**.

Все полученные комплексы диамидов имеют сходный состав, соответствующий формуле $L^*Ln(NO_3)_3$, наиболее интенсивный ион на масс-спектре соответствует катиону $[L^*Ln(NO_3)_2]^+$. Образование комплексов было подтверждено также с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах комплексов присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний нитрат-анионов, координированных ионами металлов, которые проявляются в виде двух интенсивных полос при 1466-1480 и 1286-1315 cm^{-1} . Полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями связей $C=O$, регистрируется при 1599-1608 cm^{-1} и смещены в область более низких частот (на 28-35 cm^{-1}) по сравнению со спектрами соответствующих диамидов, где они появляются при 1634 cm^{-1} для **TBuPhen** и 1635 cm^{-1} для **TBuPhenCl**.

Во всех комплексах изучаемые диамида ведут себя как тетрадентатные лиганды. Координация ионов лантаноидов или иттрия осуществляется за счет связывания с двумя амидными атомами кислорода и двумя атомами азота фенантролинового ядра. В соответствии с теорией жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) ионы лантаноидов и иттрия действуют как жесткие кислоты Льюиса и более прочно связываются с более жесткими амидными атомами кислорода, чем с более мягкими фенантролиновыми атомами азота. Связи ионов металлов с амидными атомами кислорода (M-O) во всех комплексах прочнее и короче на 0,1-0,2 Å, чем связи ионов металлов с более мягкими фенантролиновыми атомами азота (M-N).

Комплексы La-Tb с диамидом **TBuPhen** изоструктурны: пространственная группа P-1, координация иона лантаноида осуществляется путем связывания с тетрадентатным лигандом и тремя бидентатными нитрато-группами. Координационное число (КЧ) лантаноида равно 10 (рис. 11а). В комплексе **TBuPhen*Dy(NO₃)₃** координационное число Dy также равно 10 и структура схожа с комплексами La-Tb с **TBuPhen**, однако отличается пространственная группа ($P2_{1/c}$). При переходе от Dy к Ho происходит уменьшение координационного числа до 9, за счет того, что одна из нитрато-групп становится монодентатной (рис. 11б). Таким образом, лантаноиды после диспрозия (Ho-Lu) также образуют изоструктурные комплексы с диамидом **TBuPhen**, в которых $KЧ(Ln) = 9$, пространственная группа $P2_{1/n}$. Это уменьшение координационного числа обусловлено уменьшением ионного радиуса лантаноида при переходе от La к Lu (лантаноидное

сжатие). Иттрий, ионный радиус которого находится между Ho и Er, также имеет КЧ = 9, и комплекс **TBuPhen*Y(NO₃)₃** изоструктурен комплексам Ho-Lu с **TBuPhen**.

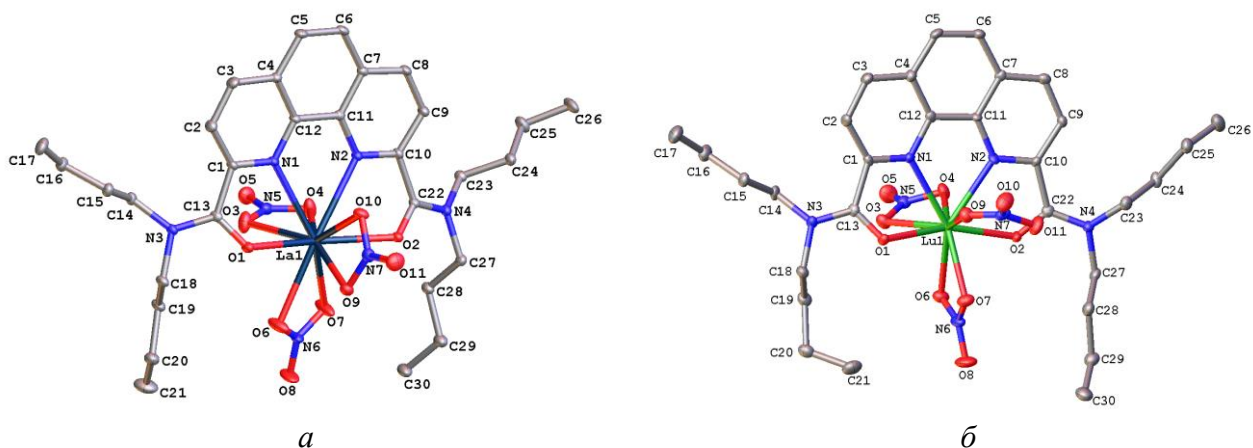


Рис. 11. Структуры комплексов: *a* – **TBuPhen*La(NO₃)₃**, *б* – **TbuPhen*Lu(NO₃)₃**.

Среди комплексов с диамидом **TBuPnenCl** наблюдается несколько изоструктурных серий: La-Nd, Sm-Dy, Tm-Yb, а также индивидуальные структуры (Ho, Er, Lu). В комплексах La-Tm координационное число лантаноида равно 10: координация иона металла также осуществляется путем связывания с тетрадентатным лигандом и тремя бидентатными нитрато-группами. В комплексе Yb с **TBuPnenCl** одна из нитрато-групп становится монодентатной и координационное число лантаноида равно 9. Комплекс с Tm является промежуточным, поскольку наблюдается значительное удлинение одной из связей Tm-ONO₂ до 2,813(8) Å, в то время как остальные длины связей Tm-ONO₂ находятся в диапазоне 2,281(3)-2,52(1) Å. В комплексе **TBuPhenCl*Lu(NO₃)₃** наблюдается особенность: только две нитрато-группы принимают участие в комплексообразовании, в то время как третья нитрато-группа находится во внешней координационной сфере (рис. 12). Однако КЧ Lu равно 9, за счет того, что происходит координация тетрадентатного лиганда, двух бидентатных нитрато-групп и одной монодентатной молекулы воды. Это первый комплекс такого строения, полученный для диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты. Связь Lu-O_{H₂O} (2,298(4) Å) немного короче, чем связи Lu-O_{nitrate} (2,381(4) Å).

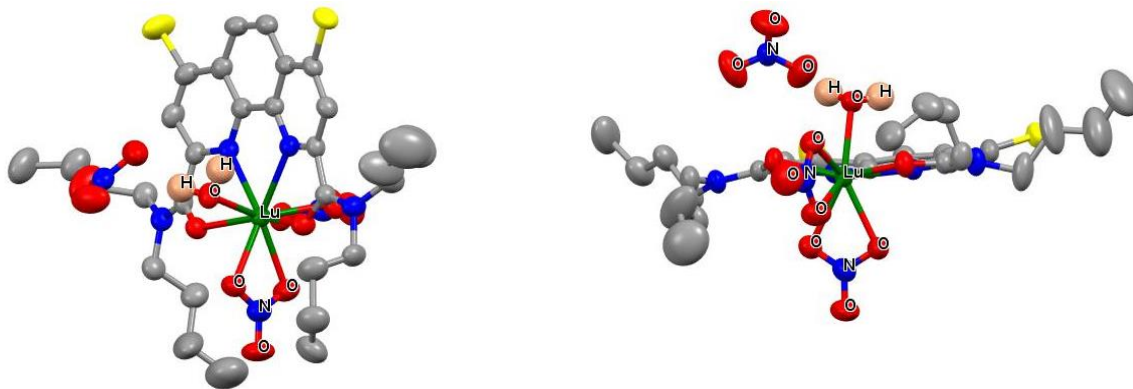


Рис. 12. Структура комплекса **[TBuPhenCl*Lu(NO₃)₂H₂O]NO₃**.

С уменьшением ионного радиуса металла происходит уменьшение длин связей М-О и М-Н (рис. 13) как в случае комплексов с диамидом **TBuPhen**, так и в комплексах с диамидом **TBuPhenCl**. Длины связей Ln-O слабо отличаются для двух диамидов (кроме комплексов с La и Lu), в то время как средние значения длин связей Ln-N меньше в случае комплексов с диамидом **TBuPhen**. Введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента приводит к значительному уменьшению электронной плотности на атомах азота, в то время как электронная плотность на амидных атомах кислорода практически не изменяется. Уменьшение электронной плотности на атомах азота приводит к увеличению длин связей Ln-N, что также сказывается и на экстракционных свойствах диамидов: **TBuPhen** показывает большую экстракционную способность, чем диамид с атомами хлора в 4,7-положениях **TBuPhenCl**.

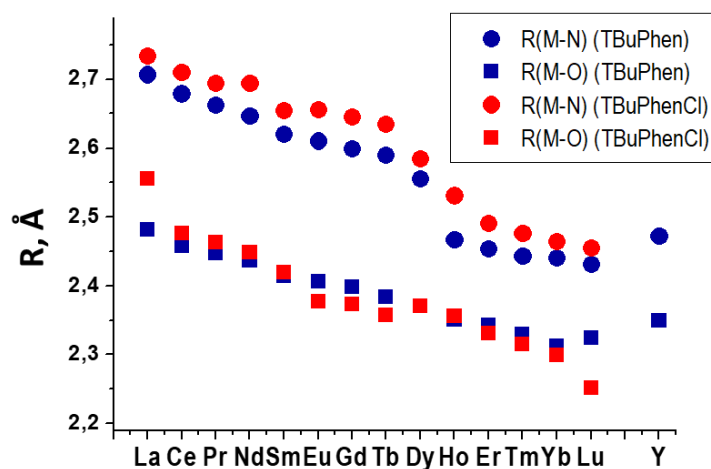


Рис. 13. Средние значения расстояний М-О и М-Н в комплексах лантаноидов и иттрия с диамидами **TBuPhen** и **TBuPhenCl**.

Также были синтезированы комплексные соединения нитратов лантаноидов (La, Nd, Eu, Lu) с диамидами с циклическими заместителями (**MePyrrPhen**, **MePyrrPhenCl**, **PhPyrrPhen**). Все полученные комплексы представляют собой слабоокрашенные твердые вещества, ограниченно растворимые в ацетонитриле. В ИК-спектрах всех полученных комплексов наблюдается сдвиг полосы C=O примерно на 20 см⁻¹ по сравнению с исходными диамидами, что свидетельствует об образовании связей металлов с координационными центрами диамидов.

Не удалось получить пригодные для РСА монокристаллы комплексов лантаноидов с диамидом **PhPyrrPhen**, однако были получены в кристаллическом виде и исследованы методом РСА комплексные соединения неодима с диамидами **MePyrrPhen** и **MePyrrPhenCl**, а также лантана с диамидом **MePyrrPhenCl**. Координационные числа лантаноидов равны 10, координация осуществляется путем связывания с тетрадентатным лигандом через два амидных атома кислорода и два атома азота фенантролинового ядра, а также тремя бидентатными нитрат-анионами, как наблюдалось ранее в комплексах с диамидами **TBuPhen** и **TBuPhenCl** (рис. 14).

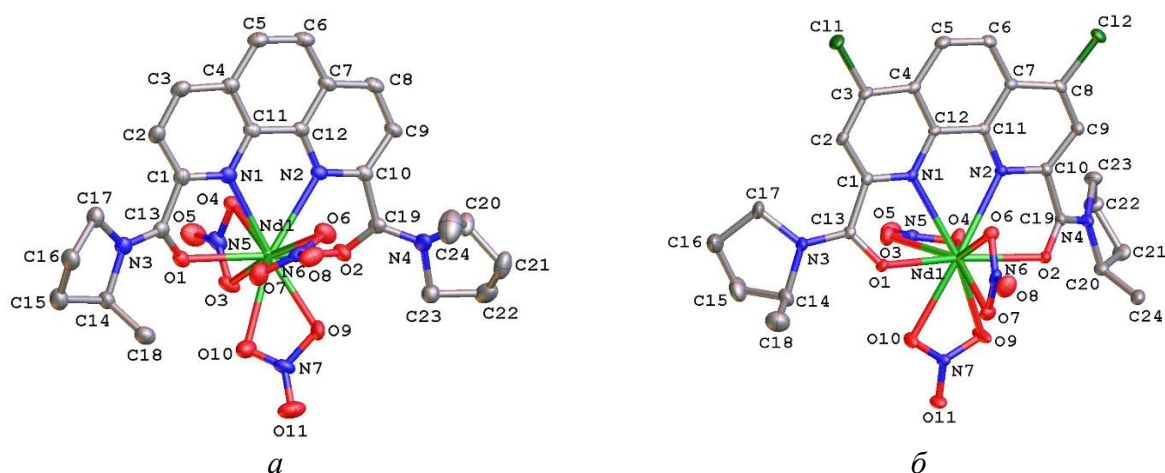


Рис. 14. Структуры комплексов: *a* – MePyrrPhen*Nd(NO₃)₃; *б* – MePyrrPhenCl*Nd(NO₃)₃.

В таблице 11 представлены основные значения длин связей и углов в комплексах лантана и неодима с диамидами **MePyrrPhen** и **MePyrrPhenCl**. Во всех комплексах связи с более жесткими амидными атомами кислорода (M-O) на 0,1-0,2 Å короче, чем связи с более мягкими фенантролиновыми атомами азота (M-N), что также наблюдалось в комплексах с диамидами **TBuPhen**, **TBuPhenCl**. В комплексах с диамидом **MePyrrPhenCl** расстояния от иона лантаноида до амидных атомов кислорода и фенантролиновых атомов азота в случае La больше, чем в случае Nd, что может быть связано с бóльшим радиусом La по сравнению с Nd.

Таблица 11. Основные длины связей (Å) и углы (°) в комплексах с диамидами MePyrrPhen MePyrrPhenCl.

| | MePyrrPhenCl*La(NO ₃) ₃ | MePyrrPhen*Nd(NO ₃) ₃ | MePyrrPhenCl*Nd(NO ₃) ₃ |
|----------------------------------|--|--|--|
| M-O | 2,533(6); 2,477(8) | 2,482(5); 2,422(5) | 2,496(3); 2,443(3) |
| M-N | 2,711(1); 2,709(1) | 2,590(6); 2,603(6) | 2,620(3); 2,675(3) |
| O ₁ -M-O ₂ | 163,4(3) | 153,4(2) | 164,6(1) |
| N ₁ -M-N ₂ | 58,1(3) | 62,26(18) | 59,88(10) |
| M-ONO ₂ | 2,56(1)–2,61(1) | 2,49(3)–2,594(6) | 2,506(3)–2,569(3) |
| ion-plane distance | 0,244 | 0,032 | 0,329 |

Введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента приводит к увеличению длин связей неодима с амидными атомами кислорода и фенантролиновыми атомами азота (Nd-O и Nd-N), что также сказывается на экстракционных свойствах диамидов: **MePyrrPhen** лучше связывает Am(III) и лантаноиды(III) по сравнению с **MePyrrPhenCl**. Причем атомы хлора оказывают большее влияние на фенантролиновые атомы азота, поскольку длины связей Nd-N увеличиваются на 0,03-0,07 Å, в то время как длины связей Nd-O увеличиваются на 0,01-0,02 Å. Аналогичные закономерности наблюдались для комплексов с диамидами **TBuPhen** и **TBuPhenCl**.

Таким образом, на примере двух представителей класса диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот было показано, что происходит изменение строения комплексных соединений с лантаноидами, причем «переломная» точка зависит от структуры диамида. Для

диамида **TBuPhen** при переходе от Dy к Ho наблюдается смена координационного числа с 10 до 9 за счет того, что одна из нитрато-групп становится монодентатной. Для диамида **TBuPhenCl** смена координационного числа с 10 на 9 происходит при переходе от Tm к Yb. В комплексе с Lu наблюдается особенность – одна из нитрато-групп выходит во внешнюю сферу, однако во внутренней сфере присутствует молекула воды, в результате чего координационное число Lu также равно 9. При переходе от La к Lu происходит уменьшение длин связей M-N_{phen} и M-O_{amide}. Введение электроноакцепторных атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента как в случае диамида с тетрабутильными заместителями **TBuPhen**, так и в случае диамида с метилпирролидиновыми заместителями **MePyrrPhen** приводит к удлинению связей M-N_{phen}. В свою очередь это приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений и снижению коэффициентов распределения *f*-элементов.

Выводы

1. Показано, что замыкание заместителей при амидных атомах азота в цикл приводит к увеличению эффективности экстракции трехвалентных *f*-элементов. Диамид на основе пирролидина является более эффективным экстрагентом, чем его нециклический N,N,N',N'-тетрабутильный аналог.

2. Показано, что введение электроноакцепторной CF₃-группы в структуру диамида приводит к резкому уменьшению его экстракционной способности.

3. Установлено, что введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента (как в случае диамида **TBuPhen**, так и **MePyrrPhen**) увеличивает длины связей M-N_{phen}, что, в свою очередь, приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений и снижению экстракционной способности диамидов.

4. Показано различие экстракционных свойств стереоизомеров диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты: экстракционная способность индивидуального R,R-изомера по отношению к Am(III), Cm(III) и Eu(III) ниже по сравнению со смесью различных стереоизомеров.

5. Предложена экстракционная система на основе диамида **PhPerPhen** для выделения Am(III) из ВАО, обладающая фактором селективности SF(Am/Ln) ≥ 10 в присутствии других компонентов ВАО.

6. Показано, что с уменьшением ионного радиуса лантаноида происходит уменьшение длин связей M-N_{phen} и M-O_{amide}, что является следствием лантаноидного сжатия.

7. В комплексах лантаноидов с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот в твердом виде координационное число лантаноида уменьшается с 10 на 9 при переходе от Dy к Ho (в случае диамида **TBuPhen**), либо при переходе от Tm к Yb (в случае диамида **TBuPhenCl**).

Основные результаты работы представлены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus:

1. Lempert P.S., Matveev P.I., Yatsenko A.V., Evsyunina M.V., Petrov V.S., Tarasevich B.N., Roznyatovsky V.A., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Zhokhov S.S., Solov'ev V.P., Aslanov L.A., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G., Ustyuniuk Y.A. The impact of alicyclic substituents on the extraction ability of new family of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides // RSC Advances. 2020. Vol. 10. №. 44. P. 26022-26033. (Scopus, WoS, IF 4.036; 30 %)

2. Евсюнина М. В., Матвеев П. И., Калмыков С. Н., Петров В. Г. Экстракционные системы для разделения An(III) и Ln(III): обзор статических и динамических испытаний. // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2021. Т. 62. №. 5. С. 387-424. (Evsyunina M.V., Matveev P.I., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Solvent extraction systems for separation of An(III) and Ln(III): overview of static and dynamic tests // Moscow University Chemistry Bulletin. 2021. Vol. 76. №. 5. P. 287-315.) (Scopus, IF 0.54; 90 %)

3. Lempert P.S., Evsyunina M.V., Nelyubina Y.V., Isakovskaya K.L., Khrustalev V.N., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Matveev P.I., Ustyuniuk Y.A., Nenajdenko V. G. Significant impact of lanthanide contraction on the structure of the phenanthroline complexes // Mendeleev Communications. 2021. Vol. 31. №. 6. P. 853-855. (Scopus, WoS, IF 1.837; 50 %)

4. Ustyuniuk Y.A. Lempert P.S., Roznyatovsky V.A., Lyssenko K.A., Gudovannyu A.O., Matveev P.I., Khult E.K., Evsyunina M.V., Petrov V.G., Gloriov I.P., Pozdeev A.S., Petrov V.S., Avagyan N.A., Aldoshin A.S., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G. First Trifluoromethylated Phenanthroline-diamides: Synthesis, Structure, Stereodynamics and Complexation with Ln (III) // Molecules. 2022. Vol. 27. №. 10. P. 3114. (Scopus, WoS, IF 4.927; 30 %)

5. Lempert P.S., Evsyunina M.V., Matveev P.I., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Khult E.K., Nelyubina Y.V., Isakovskaya K.L., Roznyatovsky V.A., Gloriov I.P., Tarasevich B.N., Aldoshin A.S., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Ustyuniuk Y.A., Nenajdenko V.G. 2-Methylpyrrolidine derived 1,10-phenanthroline-2,9-diamides: promising extractants for Am(III)/Ln(III) separation // Inorganic Chemistry Frontiers. 2022. Vol. 9, №17, P.4402-4412. (Scopus, WoS, IF 7.779; 40 %)

Прочие публикации:

6. Евсюнина М.В., Матвеев П.И., Бежин Н.А., Петров В.Г., Устынюк Ю.А., Калмыков С.Н. Liquid extraction and extraction chromatography Am(III), Cm(III), Lanthanides(III) diamid of phenantrolindicarbonic acid: effect of a salting-out agent and anion type // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, Россия, 2019.

7. Евсюнина М.В. Жидкостная экстракция и экстракционная хроматография Am(III), Cm(III), лантанидов(III) диамином фенантролиндикарбоновой кислоты: влияние типа

высаливателя и типа аниона // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019». Москва, Россия, 2019.

8. Евсюнина М.В. Жидкостная экстракция Am(III)/Ln(III) диамидами фенантролиндикарбоновых кислот с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2020». Москва, Россия, 2020.

9. Евсюнина М.В. Жидкостная экстракция Am(III)/Ln(III) диамидами фенантролиндикарбоновых кислот с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021». Москва, Россия, 2021.

10. Евсюнина М.В., Матвеев П.И., Лемпорт П.С., Петров В.С., Ненайденко В.Г. Жидкостная экстракция Am(III)/Ln(III) диамидами фенантролиндикарбоновых кислот с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота // VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Краснодар, Россия, 2021.

11. Евсюнина М.В., Матвеев П.И., Лемпорт П.С. Структурные особенности комплексных соединений диаминов гетероциклических кислот для связывания Am(III) // X Российская конференция Радиохимия 2022. Санкт-Петербург, Россия, 2022.

12. Евсюнина М.В., Матвеев П.И., Лемпорт П.С., Калмыков С.Н., Петров В.Г. Жидкостная экстракция Am(III)/Ln(III) диамидами фенантролиндикарбоновых кислот с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота // X Российская конференция Радиохимия 2022. Санкт-Петербург, Россия, 2022.

Список цитируемой литературы:

1. Healy M.R. et al. Efficient Separation of Light Lanthanides(III) by Using Bis-Lactam Phenanthroline Ligands // Chemistry - A European Journal. 2019. Vol. 25, № 25. P. 6326–6331.

2. Karslyan Y. et al. Sequestration of trivalent americium and lanthanide nitrates with bis-lactam-1,10-phenanthroline ligand in a hydrocarbon solvent // RSC Adv. 2019. Vol. 9, № 46. P. 26537–26541.

3. Jansone-Popova S. et al. Bis-lactam-1,10-phenanthroline (BLPhen), a New Type of Preorganized Mixed N,O-Donor Ligand That Separates Am(III) over Eu(III) with Exceptionally High Efficiency // Inorg Chem. 2017. Vol. 56, № 10. P. 5911–5917.

4. Alyapyshev M. et al. 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamides as ligands for separation and sensing of hazardous metals // RSC Adv. 2016. Vol. 6, № 73. P. 68642–68652.

5. Alyapyshev M. et al. Extraction of actinides with heterocyclic dicarboxamides // J Radioanal Nucl Chem. 2018. Vol. 316, № 2. P. 419–428.

Благодарности:

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю Матвееву Петру Игоревичу. Автор выражает особую благодарность сотрудникам лаборатории органического синтеза химического факультета МГУ, особенно Лемпорту Павлу Сергеевичу и Петрову Валентину Станиславовичу, предоставивших автору все изученные в работе лиганды. Автор благодарит Нелюбину Юлию Владимировну (РСА, ИНЭОС РАН), Тафеенко Виктора Александровича (РСА, МГУ) и Лысенко Константина Александровича (РСА, МГУ), а также Тарасевича Бориса Николаевича (ИК, МГУ). Автор признателен Ненайденко Валентину Георгиевичу, Яценко Александру Васильевичу и Устынюку Юрию Александровичу за полезные обсуждения. Огромную благодарность автор выражает всему коллективу кафедры радиохимии МГУ в целом, и, в частности, Петрову Владимиру Геннадиевичу, Власовой Ирине Энгельсовне.

Отдельную благодарность автор выражает заведующему кафедрой радиохимии Калмыкову Степану Николаевичу.

Автор также выражает благодарность Афанасову Михаилу Ивановичу, Новикову Александру Павловичу и Ожовану Михаилу Ивановичу за внимательное рецензирование работы и ценные правки.

Работа выполнена в рамках проекта № 075-15-2020-782 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и РФФИ № 20-33-90098.