

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
Химический факультет

*На правах рукописи*



**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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
к.х.н. Матвеев П.И.

Москва – 2022

## Оглавление

<b>СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ .....</b>	<b>3</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>4</b>
<b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>9</b>
1.1. Общие сведения о высокоактивных отходах и жидкостной экстракции .....	9
1.2. Экстракционные системы для выделения Am(III) .....	14
1.2.1. Системы с разделением An(III)/Ln(III) на стадии экстракции .....	15
1.2.1.1. Серосодержащие экстрагенты .....	15
1.2.1.2. Азотсодержащие экстрагенты .....	16
1.2.1.2.1. Бис-триазилиловые экстрагенты .....	16
1.2.1.2.2. Диамиды N-гетероциклических кислот .....	20
1.2.1.2.3. Нитрилтриацетамиды.....	31
1.2.1.3. Смешанные экстрагенты на основе гетероциклов.....	33
1.3. Влияние стереоизомерии на экстракционные свойства .....	35
1.4. Комплексы диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с лантаноидами.....	37
Заключение из обзора литературы.....	39
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>42</b>
2.1. Реагенты и материалы .....	42
2.2. Жидкостная экстракция.....	44
2.2.1. Проведение экстракционных экспериментов .....	44
2.2.2. Определение стехиометрии комплексов.....	44
2.2.3. Методы определения содержания металлов.....	45
2.3.1. Синтез и анализ комплексных соединений .....	46
2.3.2. Синтез и анализ монокристаллов.....	47
<b>3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....</b>	<b>48</b>
3.1. Экстракционные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты .....	48
3.1.1. Экстракционные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с циклическими заместителями при амидных атомах азота .....	48
3.1.2. Экстракционные свойства производных PyrrPhen(Cl).....	53
3.1.2.1. Экстракция Am/Eu .....	54
3.1.2.2. Влияние концентрации HNO <sub>3</sub> .....	56
3.1.2.3. Экстракция лантаноидов .....	57
3.1.2.4. Определение сольватных чисел .....	60
3.1.2.5. Экстракция Am/Cm.....	61
3.1.2.6. Выделение Am(III) из раствора-имитатора ВАО.....	62
3.1.3. Экстракционные свойства стереоизомеров .....	63
3.1.3.1. Экстракция лантаноидов .....	65
3.1.3.2. Экстракция Am/Cm.....	66
3.2. Комплексные соединения с лантаноидами.....	68
3.2.1. Комплексные соединения лантаноидов с производными PyrrPhen(Cl).....	78
<b>4. ВЫВОДЫ .....</b>	<b>83</b>
Список литературы.....	84
Приложение .....	93
Благодарности .....	99

### Список условных обозначений и сокращений

- ОЯТ – отработавшее ядерное топливо
- ВАО – высокоактивные отходы
- PUREX – Plutonium Uranium Reduction Extraction
- ТБФ – три-н-бутилфосфат
- ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент
- DIAMEX – DIAMide-Extraction (экстракция диамидами)
- LUSA – разделение лантаноидов и америция/кюрия
- ExAm – Extraction of Americium (экстракция америция)
- ЖМКО – жесткие и мягкие кислоты и основания
- Ln – лантаноиды
- An – актиниды
- FS-13 – фенилтрифторметилсульфон
- F-3 – мета-нитробензотрифторид
- CHON – Carbon, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen
- Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота
- ГЕДТА – N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин-N,N',N'-триуксусная кислота
- ДМДОГЭМА – N,N'-диметил-N,N'-диокилгексилэтоксималонамид
- ТОДГА – тетраоктилдигликольамид
- GANEX – Group ActiNide Extraction
- ВТР – 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридин
- ВТВР – 6,6'-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'- бипиридин
- С5-ВТВР – 6,6'-бис-(5,6-дипентил-[1,2,4]триазин-3-ил)-[2,2']бипиридил
- СуМе4-ВТВР – 6,6'-бис-(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидробензо-[1,2,4]триазин-3-ил)-[2,2']бипиридин
- SANEX – Selective Actinide Extraction (селективная экстракция актинидов)
- СуМе4-ВТPhen – 2,9-бис-(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетра-гидро-1,2,4-бензотриазин-3-ил)-1,10-фенантролин
- ВК-1 – карбонат 2,2,3,3- тетрафторпропанол-1
- PyрPyDA – пиридин-2,6-диилбис(пирролидин-1-илметанон)
- PyрBPyDA – 2,2'-бипиридин-6,6'-диилбис(пирролидин-1-илметанон)
- PyрrPhen – 1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(пирролидин-1-илметанон)
- TEtPhenOPen – N,N,N',N'-тетраэтилдиамидом 1,10-фенантролин-4,7-дипентокси-2,9-дикарбоновой кислоты
- EtTolDAPhen – N,N'-диэтил-N,N'-дитолуил-2,9-диамид-1,10-фенантролином
- ДЦГ18К6 – дициклогексано-18-краун-6
- РСА – рентгеноструктурный анализ

## Введение

### Актуальность исследования

В последнее время особое внимание уделяется проблемам, связанным с изменением климата, на которое огромное влияние оказывает человеческая деятельность. Основной 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  $\text{CO}_2$  [1]. По состоянию на 2020 год доля атомной энергетики в мировом производстве энергии уже превысила 10% [2] и продолжает расти. Однако, одна из главных проблем ядерной энергетики – проблема обращения с высокоактивными отходами, количество которых также увеличивается с каждым годом. Один из подходов к решению данной проблемы – концепция «фракционирования и трансмутации», которая заключается в выделении некоторых компонентов ВАО, в частности минорных актинидов (Am, Cm и Np) и дальнейшем 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 считается одним из наиболее подходящих методов разделения в промышленных масштабах. На сегодняшний день предложено большое количество различных экстракционных систем, однако практически 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 диамидов 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  $SF(Am/Ln) \geq 10$  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 M-N<sub>phen</sub> 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 Ду к Но 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)метанола перспективна для выделения Am(III) из ВАО с фактором селективности  $SF(Am/Ln) \geq 10$  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).

Основные результаты работы представлены в публикациях:

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.

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.

3. Lemport P.S., **Evsiunina M.V.**, Nelyubina Y.V., Isakovskaya K.L., Khrustalev V.N., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Matveev P.I., Ustyniuk 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.

4. Ustynyuk Y.A. Lemport P.S., Roznyatovsky V.A., Lyssenko K.A., Gudovanny A.O., Matveev P.I., Khult E.K., **Evsiunina 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.

5. Lemport P.S., **Evsiunina 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., Ustynyuk 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.



## 1. Обзор литературы

Данная глава диссертационной работы была подготовлена на основе публикации автора:

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.

### 1.1. Общие сведения о высокоактивных отходах и жидкостной экстракции

Человечество живет в эпоху стремительного технологического развития, потребляя при этом огромное количество энергии. В последнее время особое внимание уделяется проблеме поступления большого количества углекислого газа в атмосферу, что в свою очередь влияет на изменение климата [3,4]. Переход от источников энергии, основанных на ископаемом топливе, к источникам с низким или нулевым содержанием углерода становится все более актуальным. Атомная энергетика на сегодняшний день является важным источником энергии с минимальным количеством выбросов углекислого газа [1]. По состоянию на 2020 год доля атомной энергетики в мировом производстве энергии уже превысила 10% [2]. В отличие от других традиционно чистых источников энергии (солнечная энергия, гидроэнергетика, энергия ветра) производство атомной энергии практически не зависит от времени суток, погоды или географического расположения электростанции. Однако недостатком атомной энергетики является образование отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) или, при переработке ОЯТ, высокоактивных отходов (ВАО), которые представляют большую опасность для окружающей среды и здоровья человека, и обращение с которыми являются одной из главных задач современной радиохимии.

Единственная технология, которую на сегодняшний день используют для переработки ОЯТ в промышленных масштабах в ряде стран — это PUREX-процесс (Plutonium Uranium Reduction EXtraction). Для распада радионуклидов с малыми периодами полураспада и снижения радиационной и тепловой нагрузки ОЯТ первое время выдерживают в «охлаждающих бассейнах», после чего растворяют в азотной кислоте и затем полученные растворы идут на переработку. С помощью жидкостной экстракции раствором три-*n*-бутилфосфата (ТБФ) в углеводородном разбавителе выделяют уран и плутоний, которые затем могут быть повторно использованы в реакторах на тепловых или быстрых нейтронах. В водной фазе после экстракции (рафинате), которая и является высокоактивными отходами, содержатся все остальные компоненты ОЯТ.

Компоненты ВАО можно разделить на три группы:

1) продукты деления урана-235 и плутония-239, которые включают элементы от мышьяка до лантаноидов [5]. Выход продуктов деления имеет двугорбую зависимость от атомной массы с максимумами при 90 а.е.м. и 140 а.е.м. [6];

2) продукты нейтронной активации и продукты коррозии оборудования и оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), которые зависят от состава оболочки;

3) минорные актиниды – нептуний, америций и кюрий, образующиеся в реакторе за счет последовательного захвата нейтронов ядрами урана и плутония и последующего  $\beta^-$ -распада; а также оставшиеся после экстракции уран и плутоний (доли процента от исходного содержания ОЯТ).

В первое время основной вклад в излучение гамма-квантов и тепловыделение (>95%) вносят радионуклиды с периодами полураспада меньше 31 года (Cs-137, Sr-90)[5,7]. Однако после 100 лет выдержки основную дозовую нагрузку будут создавать долгоживущие радионуклиды – нептуний ( $T_{1/2}(\text{Np-237})=2,1$  млн. лет), америций ( $T_{1/2}(\text{Am-241})=432$  лет,  $T_{1/2}(\text{Am-243})=7370$  лет), кюрий ( $T_{1/2}(\text{Cm-245})=8500$  лет,  $T_{1/2}(\text{Cm-247})=15,6$  млн. лет), технеций ( $T_{1/2}(\text{Tc-99})=2 \times 10^5$  лет), йод ( $T_{1/2}(\text{I-129})=15 \times 10^6$  лет).

Таким образом, высокоактивные отходы представляют собой азотнокислый раствор, содержащий в своем составе примерно половину периодической системы (As-Cm), который к тому же обладает высокой удельной активностью, что еще больше осложняет обращение с таким раствором.

В настоящее время есть два подхода к обращению с ВАО. Первый – иммобилизация высокоактивных отходов в стабильную матрицу и окончательное их захоронение в глубинных геологических хранилищах с использованием многобарьерной системы защиты. Данная система включает в себя консервирующую матрицу, коррозионностойкий контейнер, буфер из слабопроницаемого сорбционного материала и горную породу, окружающую могильник. Преимущества такого подхода заключаются в образовании относительно небольших количеств радиоактивных отходов. Однако, подобрать универсальную матрицу для всех радионуклидов, которая при этом была бы стабильна в течение 10 000 лет – достаточно сложная задача [8,9].

Второй подход к обращению с ВАО – концепция фракционирования и трансмутации. Долгоживущие компоненты ВАО ( $T_{1/2} > 31$  год) такие как минорные актиниды и некоторые продукты деления, разделяют в соответствии с их химическими и ядерно-физическими свойствами. Особое место занимают минорные актиниды (америций, кюрий, нептуний), которые можно трансмутировать в реакторах 4-го поколения в радионуклиды с меньшими периодами полураспада или в стабильные элементы, что приведет к сокращению суммарной радиоактивности в долгосрочной перспективе [10,11] (рис. 1). Переработка минорных актинидов значительно оптимизирует использование конечного глубинного геологического хранилища: тепловыделение ВАО определяет, насколько плотно контейнеры с ВАО могут быть упакованы в окончательное хранилище. Эта теплота распада первоначально определяется продуктами деления, а примерно через 60 лет – америцием. Таким образом,

удаление америция из ВАО и хранение оставшихся ВАО (приблизительно в течение 100 лет для распада короткоживущих продуктов деления) перед их помещением в окончательное хранилище значительно увеличило бы вместимость геологического хранилища или уменьшило бы его размер, необходимый для размещения заданного количества ВАО [12].

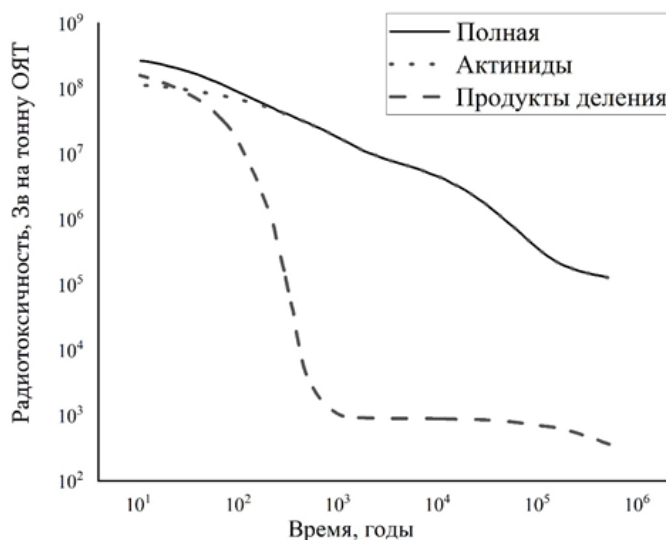


Рис. 1. Зависимость радиотоксичности от времени выдержки для: исходного ОЯТ (сплошная линия) и ОЯТ после отделения 99,5% Pu, 99% Np, Am, Cm (штриховая линия) [13].

Несмотря на преимущества концепции фракционирования и трансмутации перед захоронением всех ВАО вместе, очевидно, что для ее осуществления необходимо выполнить разделение компонентов ВАО на группы, что является сложной химической задачей. Нептуний в четырех- и шестивалентном состоянии селективно экстрагируется ТБФ, что позволяет относительно легко его выделить [14,15]. Выделение америция можно проводить в ходе последовательных экстракционных процессов (например, PUREX-DIAMEX-LUCA-процесс [16]), или непосредственно из PUREX-рафината (например, EXAm-процесс [17]). Однако для этого необходимо селективно выделять америций на фоне других трехвалентных актинидов и лантаноидов, содержащихся в ВАО, которые обычно соэкстрагируются с америцием. Поэтому наиболее трудной задачей является разделение америция и лантаноидов, а также разделение америция и кюрия. Проводить такое разделение необходимо по следующим причинам: во-первых, лантаноиды являются нейтронными ядами, поскольку обладают высоким сечением захвата нейтронов и тем самым будут усложнять процесс трансмутации америция (например, сечение захвата нейтронов  $\sigma(^{157}\text{Gd}) = 2,54 \times 10^5$  барн;  $\sigma(^{155}\text{Gd}) = 6,07 \times 10^4$  барн;  $\sigma(^{149}\text{Sm}) = 4,01 \times 10^4$  барн;  $\sigma(^{151}\text{Sm}) = 1,53 \times 10^4$  барн;  $\sigma(^{151}\text{Eu}) = 9,2 \times 10^3$  барн) [18–22]; во-вторых, кюрий-242 и кюрий-244 обладают высокой нейтронной эмиссией, что также будет усложнять процесс трансмутации и фабрикацию топлива. Кроме того, выделенный кюрий-244 может пойти на производство другого важного радионуклида –

калifornia-252, нейтронные источники на основе которого широко используются в ядерной медицине [23–25].

Химическое разделение америция/кюрия и лантаноидов – сложная задача, поскольку свойства этих элементов практически идентичны. Ионные радиусы этих элементов очень близки, а в водных растворах для них характерна степень окисления +3 [26–28]. Изоструктурным аналогом америция является неодим ( $r(\text{Nd}^{3+}) \approx r(\text{Am}^{3+})$ ), а кюрия – самарий ( $r(\text{Sm}^{3+}) \approx r(\text{Cm}^{3+})$ ).

Согласно концепции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) как трехвалентные ионы лантаноидов, так и ионы актинидов являются жесткими кислотами Льюиса. Однако 5f-орбитали трехвалентных ионов актинидов более размыты, чем 4f-орбитали, и они могут участвовать в связывании, в отличие от 4f-орбиталей трехвалентных ионов лантаноидов, что делает связи актинид-лиганд более ковалентными, чем связи лантаноид-лиганд [29–32]. То есть  $\text{Am}^{3+}$  и  $\text{Cm}^{3+}$  являются более мягкими кислотами по сравнению с  $\text{Ln}^{3+}$ , однако для америция и кюрия эта разница оказывается слишком маленькой [33,34].

Кроме того, окисление америция до высших степеней окисления (+5/+6) оказывает большое влияние на его экстракционное поведение и позволяет отделить америций от трехзарядных лантаноидов [35]. Однако окисление америция сильно усложняет процесс переработки ВАО, поскольку образуемый катион  $\text{AmO}_2^{2+}$  неустойчив и может восстанавливаться в органической фазе [36].

Существуют различные гидрометаллургические методы разделения катионов металлов: осаждение, хроматография, жидкость-жидкостная экстракция. Среди них экстракция обладает рядом преимуществ: возможность работы с концентрированными растворами (сотни г/л по металлам), проведение непрерывных процессов, возможность аварийного сброса жидкости в случае разогрева системы. Кроме того, жидкостная экстракция успешно применяется для переработки ОЯТ в промышленных масштабах (PUREX-процесс) и во всем мире считается основным методом для фракционирования высокоактивных отходов. Однако, стоит отметить, что также ведутся работы по разделению америция и кюрия и другими методами: вытеснительной хроматографии [37] и осаждения [38].

Основные количественные характеристики экстракционной системы – это коэффициент распределения  $D$  и коэффициент разделения  $SF$ . Коэффициент распределения  $D$  равен отношению концентраций элемента в органической и водной фазах соответственно:

$$D = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}} \quad (1)$$

Коэффициент разделения  $SF(M_1/M_2)$  равен отношению коэффициентов распределения двух различных элементов:

$$SF = \frac{D(M_1)}{D(M_2)} \quad (2)$$

Оптимальные значения коэффициентов распределения извлекаемого компонента лежат в диапазоне от 1 до 10. При  $D < 1$  большая доля компонента будет оставаться в водной фазе, при сильно больших значениях  $D (>1000)$  рекстракция будет осложнена или невозможна [39]. При этом необходимо, чтобы экстракционная система была селективна к извлекаемому компоненту. Оптимальные значения коэффициентов распределения мешающих компонентов (лантаноидов, продуктов деления) меньше 1. Минимальное значение коэффициента разделения двух компонентов, которое позволяет произвести промышленное разделение, оценивается  $\geq 5$  [5]. Чем больше значение фактора разделения, тем меньшее количество стадий (или ступеней для противоточного процесса) потребуется для достижения необходимой чистоты продукта. Поэтому, для эффективного выделения америция необходимо осуществление следующих условий для экстракционной системы:  $1 < D(\text{Am}) < 10$ ;  $D(\text{компонент ВАО}) < 1$ ;  $SF(\text{Am}/\text{компонент ВАО}) \geq 5$ .

При этом важно, чтобы экстракционное равновесие устанавливалось достаточно быстро (минуты), поскольку это влияет на скорость потоков и производительность процессов разделения. Например, если время установления экстракционного равновесия несколько часов, то скорость потоков 1-10 мл/час, в то время как при установлении экстракционного равновесия за 5-10 минут скорости потоков принимают значения 50-100 мл/час [40,41].

Поскольку процесс переработки связан с обращением с радиоактивными веществами, необходимо, чтобы экстрагент был радиационно-стойкий. За один экстракционный цикл дозовая нагрузка может достигать 1-10 кГр [42,43]. Приемлемым считается, если экстракционные свойства не изменяются при поглощенной дозе 100-1000 кГр [44]. Продукты радиолитического распада могут приводить и к увеличению эффективности экстракции. Например, при радиолитическом расходе ТБФ образуется дибутилфосфорная кислота, которая эффективнее связывает плутоний, за счет чего его рекстракция осложняется [45]. Кроме того, продукты разложения могут влиять на вязкость органической фазы и гидродинамику процессов разделения. Поскольку переработка осуществляется в азотнокислых растворах, а экстракционная система представляет собой органический растворитель с экстрагентом, необходимо также, чтобы система была устойчива к окислительным и гидролитическим процессам.

Также во время переработки ВАО возможен разогрев экстракционной системы за счет радиоактивного распада компонентов. В таком случае контакт органической фазы с азотнокислыми растворами может привести к нежелательным последствиям. Необходимо, чтобы система была пожаро- и взрывобезопасной, что в первую очередь относится к растворителю, поскольку он является основной частью органической фазы. Насыщенные углеводороды, широко используемые в качестве разбавителей для ТБФ, имеют два основных недостатка: они горючи, а при их радиолитическом расходе в контакте с азотной кислотой образуются продукты разложения, ухудшающие гидродинамические характеристики системы, а также так

называемое «красное масло». «Красное масло» представляет собой взрывчатую смесь продуктов окисления и радиолитического разложения, и его образование может привести к серьезным авариям на радиохимических предприятиях [46,47]. Наиболее безопасными растворителями являются те, у которых температура вспышки выше 60°C (смесь разветвленных углеводородов – Изопар М, Л и тяжелые галогенированные растворители, у которых  $\rho(\text{растворителя}) > \rho(\text{воды})$ ) [48]. Однако было обнаружено, что хлорированные углеводороды (гексахлорбутадиен, тетрахлорэтилен, тетрахлорметан) приводят к проблемам с коррозией и имеют низкую радиационную стойкость [49]. Одним из классов перспективных разбавителей являются полярные фторированные растворители. Их преимущества перед углеводородами заключаются в более высокой химической и радиационной стойкости и меньшей пожароопасности [50]. К таким разбавителям относятся FS-13 (фенилтрифторметилсульфон) и F-3 (мета-нитробензотрифторид) (рис. 2).



Рис. 2. Структурные формулы фторированных растворителей: *a* – FS-13; *б* – F-3.

Другой важный параметр экстракционной системы – это фазовая устойчивость: во время процесса разделения не должно происходить образование третьих фаз. Кроме того, поскольку ВАО – это азотнокислые растворы, необходимо, чтобы экстрагент мог извлекать целевой компонент при концентрации азотной кислоты 3-4 моль/л.

Наличие в структуре экстрагента только атомов углерода, водорода, кислорода и азота позволяет минимизировать образование вторичных радиоактивных отходов, поскольку при горении таких веществ не происходит образования твердых радиоактивных отходов (фосфатов или сульфатов), которые также требуют дополнительного обращения с ними. Поэтому экстрагенты, удовлетворяющие CHON-принципу (Carbon, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen) обладают преимуществами перед экстрагентами, в состав которых входят фосфор или сера.

## 1.2. Экстракционные системы для выделения Am(III)

На сегодняшний день для разделения актининов и лантаноидов исследовано огромное количество органических молекул различных классов. Однако практически у всех экстракционных систем на их основе есть недостатки, поэтому поиски «универсальных» экстрагентов продолжаются. Один из способов влиять на экстракционные свойства, а также и другие важные параметры (например, растворимость, образование третьей фазы при экстракции, стоимость синтеза) органических молекул – варьирование заместителей недалеко

от связывающего центра молекулы. Эти влияния на экстракционные свойства в основном связаны со стерическими факторами и электронными эффектами.

В целом, все экстракционные системы для выделения америция(III) можно разделить на две группы:

1) системы с неселективными экстрагентами, в которых экстрагируются как минорные актиниды, так и лантаноиды; разделение в таких системах осуществляется на стадии селективной реэкстракции; данные об этих системах были представлены в опубликованном обзоре [51].

2) системы с селективными экстрагентами, в которых уже на стадии экстракции связываются актиниды, а лантаноиды и другие продукты деления остаются в водной фазе.

В данном обзоре литературы будут описаны экстракционные системы на основе полидентатных экстрагентов, обладающих селективностью по отношению к Am(III), которые могут быть использованы для фракционирования азотнокислых растворов высокоактивных отходов. Особое внимание будет уделено закономерностям влияния структурных изменений экстрагентов на их растворимость, а также связывающие свойства и селективность.

### 1.2.1. Системы с разделением An(III)/Ln(III) на стадии экстракции

Поскольку трехвалентные катионы актинидов являются более мягкими кислотами (по ЖМКО Пирсона) по сравнению с трехвалентными ионами лантаноидов, введение в молекулу экстрагента «мягких» атомов в качестве центров связывания (например, азота или серы) должно приводить к увеличению селективности по отношению к Am(III) и Cm(III). В данной части обзора будут рассмотрены различные серосодержащие и азотсодержащие экстрагенты, которые могут быть использованы для разделения актинидов и лантаноидов.

#### 1.2.1.1. Серосодержащие экстрагенты

Экстрагенты, содержащие «мягкие» донорные атомы серы в своем составе предпочтительнее связываются с ионами актинидов, чем с ионами лантаноидов. Среди соединений этой группы можно выделить моно- и дитиофосфиновые кислоты, моно- и дитиофосфорные кислоты и карбамоилметилфосфиноксиды (рис. 3).

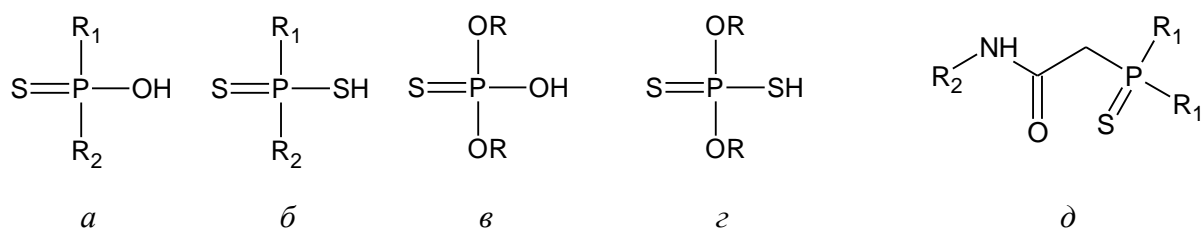


Рис. 3. Общие структурные формулы серосодержащих экстрагентов: *a* – монотиофосфиновая кислота; *б* – дитиофосфиновая кислота; *в* – монотиофосфорная кислота; *г* – дитиофосфорная кислота; *д* – карбамоилфосфинсульфид.

Замена кислородов (P=O и P-OH) в ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоте (Д2ЭГФК) на атомы серы приводит к увеличению фактора разделения пары Am/Eu с 0,06 для Д2ЭГФК до 2,55 для бис-(2-этилгексил)тиофосфорной кислоты [52]. Изучение влияния заместителей на экстракционные свойства тиофосфиновых кислот показало, что экстрагенты с разветвленными алкильными заместителями обеспечивают лучшее разделение Am и Eu, чем экстрагенты с неразветвленными алкильными заместителями [53,54]. Замена алкильной группы на арильную также приводит к увеличению фактора разделения пары Am/Eu. Введение электроноакцепторной группы в арильный заместитель дитиофосфиновой кислоты также увеличивает коэффициенты разделения пары Am/Eu. Введение электронодонорных групп приводит к увеличению эффективности экстракции, однако при этом снижаются факторы разделения пары Am/Eu. Стоит отметить, что на экстракционные свойства экстрагента также оказывает влияние положение электроноакцепторной группы в арильном заместителе: так для бис(о-трифторметилфенил)дитиофосфиновой кислоты SF(Am/Eu) ~ 100000, в то время как для мета-производного SF(Am/Eu) был на два порядка меньше.

Несмотря на высокие факторы разделения серосодержащих экстрагентов, основной их недостаток – низкая радиационная стойкость, а также не удовлетворение CHON-принципу, что осложняет переработку отходов.

#### **1.2.1.2. Азотсодержащие экстрагенты**

Атом азота проявляет большую протолитическую основность и достаточно легко протонируется, из-за чего уменьшается концентрация свободного экстрагента, и, соответственно, подавляется связывание катионов металлов. Поэтому обычно азот вводят в состав молекулы экстрагента с помощью ароматических N-гетероциклов. Среди азотсодержащих экстрагентов на основе N-гетероциклов можно выделить группу бис-триазиниловых соединений и группу амидов/диамидов N-гетероцилических кислот. К негетероциклическим N-содержащим экстрагентам также относится нитрилтриацетамиды.

##### **1.2.1.2.1. Бис-триазиниловые экстрагенты**

Начиная с 1980-х годов исследовались экстракционные свойства различных тридентатных лигандов на основе терпиридина. На начальных этапах исследования данные соединения показали многообещающую селективность в отношении разделения пары Am/Eu. При экстракции из 0,1 М HNO<sub>3</sub> в присутствии 2-бромдекановой кислоты был достигнут SF(Am/Eu) = 7,1. Однако при использовании более концентрированной азотной кислоты, а также в отсутствии 2-бромдекановой кислоты, экстракции не наблюдалось. Введение различных алкильных заместителей в пиридиновые фрагменты привело к ухудшению экстракционных свойств, поскольку увеличивалась основность и преимущественно



происходило протонирование экстрагента, а не связывание с катионом металла [55]. Переход к бис-триазиниловым соединениям позволил преодолеть этот существенный недостаток.

В настоящее время экстрагенты для разделения трехзарядных лантаноидов и актиноидов на основе бис-триазинила широко исследуются в Европе. Простейший представитель данной группы соединений – 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридин (ВТР) (рис. 4а). В отличие от предыдущих N-донорных экстрагентов, ВТР может извлекать Am(III) из растворов азотной кислоты с концентрацией > 0,1 моль/л, сохраняя при этом селективность к актинидам. При экстракции из 1 М HNO<sub>3</sub> фактор разделения пары Am/Eu достигает значений больше 100 [56]. Динамические испытания экстрагентов с пропиловыми и изопропиловыми заместителями показали недостатки таких экстракционных систем: низкая стойкость к гидролизу и радиолизу [57]. Предполагаемый механизм деградации – гидролитическое окисление за счет атомов водорода, находящихся в альфа-положениях к триазинильному фрагменту.

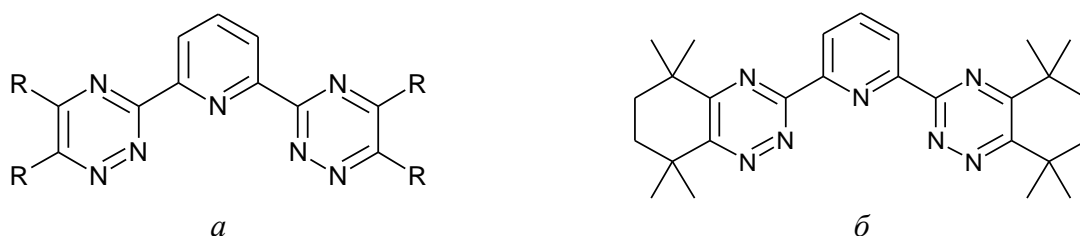


Рис. 4. Структурные формулы: *a* – общая формула ВТР (2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридин); *б* – CyMe<sub>4</sub>-ВТР.

Чтобы улучшить гидролитическую и радиолитическую стабильность этих соединений, бензильные атомы водорода были замещены на метильные группы (CyMe<sub>4</sub>-ВТР, рис. 4б). Это действительно привело к увеличению устойчивости к гидролизу: экстрагенты выдерживали кипячение в 3 М HNO<sub>3</sub> в течение 24 часов, а также к увеличению эффективности и селективности экстракции. Однако несмотря на то, что фактор разделения пары Am/Eu достигал значений >1000, коэффициенты распределения оказались настолько высокими ( $D(\text{Am}) = 500$ ), что возникали проблемы при реэкстракции америция в водную фазу [58]. Кроме того, такая модификация привела к увеличению времени установления экстракционного равновесия, что потребовало использования межфазного переносчика N,N'-диметил-N,N'-диоктилгексилэтоксималонамида (ДМДОГЭМА).

Исследование экстракционных свойств бис-триазинилов на основе более подвижной структуры бипиридила (ВТВР, рис. 5а) показали, что такие экстрагенты также остаются селективны к Am(III), но при этом коэффициенты распределения уменьшаются, и становится возможным извлечение ионов металлов из загруженной органической фазы [59–61]. Однако экстракция для ВТВР также медленная: для достижения равновесия необходимо практически 4 часа при экстракции 6,6'-бис-(5,6-дипентил-[1,2,4]триазин-3-ил)-[2,2']бипиридилем (C5-ВТВР) в смеси с 2-бромгексановой кислотой (0,5 моль/л) и трет-бутилбензолом [59].

Добавление межфазного переносчика ДМДОГЭМА или тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) позволяет сократить это время до 5 минут. С увеличением длины бокового радикала (этил, бутил, пентил) коэффициенты распределения Am(III) увеличиваются, при этом максимальные значения достигаются для 6,6'-бис-(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидробензо-[1,2,4]триазин-3-ил)-[2,2']бипиридина (CuMe4-ВТВР, рис. 5б) [62]. Кроме того, алкилзамещенные ВТВР (такие, как C5-ВТВР) оказались неустойчивы при действии  $\gamma$ -излучения, в то время как CuMe4-ВТВР был более устойчив к радиолизу [63,64]. При этом мощность дозы влияет на эффективность экстракции: при облучении с высокой мощностью дозы экстракция Am(III) и Eu(III) значительно уменьшается с увеличением поглощенной дозы, тогда как при облучении с низкой мощностью дозы экстракция оставалась на том же уровне [65]. Введение одной трет-бутильной группы в пиридиновое кольцо CuMe4-ВТВР приводит к увеличению растворимости в циклогексаноне до 1,11 моль/л, однако также такая модификация ухудшает кинетику экстракции. Введение же двух метильных или двух трет-бутильных групп приводит к уменьшению растворимости CuMe4-ВТВР [66].

CuMe4-ВТВР в октанол-1 с добавкой ДМДОГЭМА был испытан в SANEX-процессе (Selective Actinide Extraction), в результате которого более 99,9% Am(III) и Cm(III) было выделено из исходного раствора 2 М HNO<sub>3</sub>, при этом 99,9% лантаноидов оставались в рафинате [40]. Также CuMe4-ВТВР в смеси с ТОДГА использовали для выделения Am(III) и Cm(III) из синтетического PUREX-рафината [67]. Для подавления экстракции Zr и Pd использовали 0,3 М шавелевую кислоту, для подавления экстракции Pd использовали различные аминокислоты и наилучший результат был получен при добавлении L-цистеина. CuMe4-ВТВР в смеси с ТБФ в циклогексаноне был предложен для совместного извлечения актинидов из 4 М HNO<sub>3</sub> (GANEX-процесс) [68,69]. Кроме того, рассматриваются и фторированные растворители для групповой экстракции актинидов. Так, экстракционная система на основе 10 мМ CuMe4-ВТВР и 30% ТВР/70% FS-13 показала многообещающие результаты: экстракционное равновесие достигается в течение 20 минут, продукты деления практически не экстрагируются ( $D < 1$ , кроме Ag и Cd), актиниды при этом переходят в органическую фазу [70].

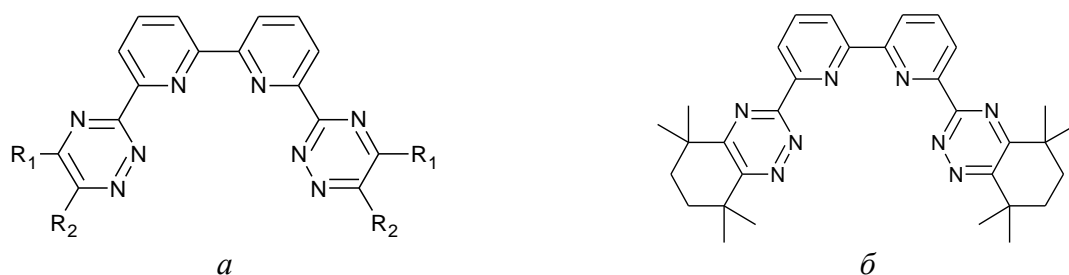


Рис. 5. Структурные формулы: *a* – общая формула ВТВР (6,6'-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'-бипиридин); *б* – CuMe4-ВТВР.

Дальнейшая модификация триазиновых соединений привела к созданию предорагнизованного тетрадентатного лиганда на основе фенантролина ВТPhen (рис. 6). Такое ужесточение структуры привело к увеличению растворимости в октаноле-1, а также резкому увеличению эффективности экстракции: коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III) на два порядка выше при экстракции  $\text{CuMe}_4\text{-ВТPhen}$  в октаноле-1 ( $D(\text{Am}) \leq 1000$ ), чем при экстракции  $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$  ( $D(\text{Am}) \leq 10$ ) [71]. Кроме того, экстракция была значительно быстрее для  $\text{CuMe}_4\text{-ВТPhen}$ : равновесие достигалось в течение 15 минут в отсутствие межфазного переносчика.  $\text{CuMe}_4\text{-ВТPhen}$ , так же, как и  $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$ , более устойчив к радиолизу в октаноле-1, и менее устойчив при использовании фторированного растворителя ВК-1 (карбонат 2,2,3,3- тетрафторпропанол-1) [72].

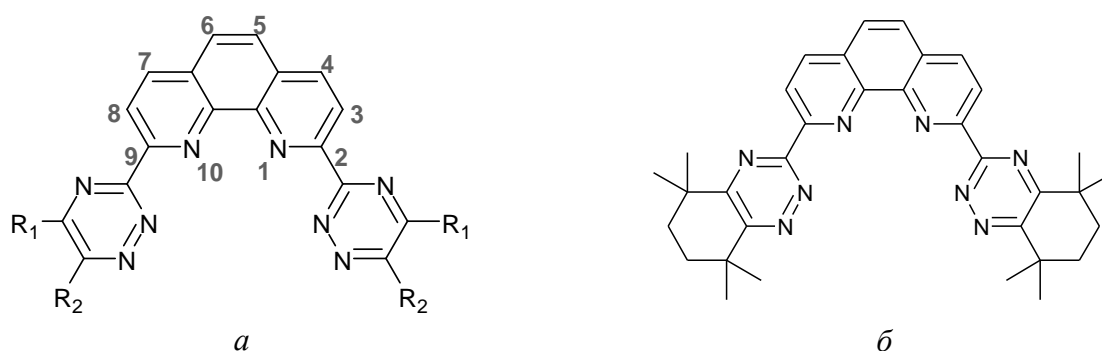


Рис. 6. Структурные формулы: *a* – общая формула ВТPhen; *б* –  $\text{CuMe}_4\text{-ВТPhen}$ .

Замена шестичленных алифатических циклов на пятичленные алифатические циклы привела к уменьшению коэффициентов распределения америция и европия, как для экстрагентов на основе бис-триазилил-пиридина, бис-триазилил-бипиридина, так и на основе бис-триазилил-фенантролина [73]. Замена в структуре ВТPhen ( $R_1=R_2=\text{пентил}$ ) атомов водорода в 5- или 5,6-положениях на атомы брома не влияет на коэффициенты распределения америция при экстракции из 4 М  $\text{HNO}_3$ , однако при этом уменьшаются коэффициенты распределения европия, и увеличивается фактор разделения пары Am/Eu [74]. Электроноакцепторные атомы брома уменьшают электронную плотность на азотах в фенантролиновом фрагменте и делают при этом экстрагент менее эффективным для связывания с лантаноидами. Кроме того,  $\text{CuMe}_4\text{-ВТPhen}$  с атомом брома или гидроксифенилом в 5-положении фенантролинового фрагмента проявляют селективность к Am(III) в присутствии Cm(III). Максимальный коэффициент разделения достигал значений 7-9 при экстракции из 0,1-0,3 М  $\text{HNO}_3$  при времени контакта фаз 30 и 60 минут [75,76]. Однако, этот эффект был связан с разной скоростью экстракции америция и кюрия, и такие высокие коэффициенты разделения достигаются не в равновесных условиях. Для незамещенного  $\text{CuMe}_4\text{-ВТPhen}$  также наблюдался такой кинетический эффект:  $SF(\text{Am}/\text{Cm})$  достигал максимального значения 4,8 при времени контакта фаз 10 минут, однако через 120 минут

снижался практически до 1 [77]. Стоит отметить, что для экстрагентов с  $R_1=R_2$ =бутил или пентил такого эффекта не наблюдается, факторы разделения пары Am/Cm  $\leq 3$ .

Влияние заместителей в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента на экстракционные свойства  $CuMe_4$ -ВТPhen исследовали в работе [78]. Для экстрагента с атомами хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента коэффициент распределения америция  $D(Am) \approx 1,9$ , что на три порядка ниже, чем для экстрагента с метокси-группами, у которого  $D(Am) \approx 1800$  при экстракции 0,01 М раствором в октаноле-1 из 0,1 М  $HNO_3$ . Введение электронодонорной метокси группы приводит к увеличению основности экстрагента по сравнению с незамещенным  $CuMe_4$ -ВТPhen, что в свою очередь приводит к уменьшению коэффициентов распределения с увеличением концентрации азотной кислоты. Введение электроноакцепторных атомов хлора, наоборот, приводит к уменьшению основности экстрагента, и для хлорированного  $CuMe_4$ -ВТPhen коэффициенты распределения увеличиваются с увеличением концентрации азотной кислоты. Наличие заместителей также влияет на кинетику экстракции. Для экстрагента с фенильными заместителями в 4,7-положениях фенантролина экстракционное равновесие достигается в течение часа, в то время как для экстрагента с метокси-группами необходимо около 2,5 часов, а для экстрагента с атомами хлора экстракционное равновесие не установилось и за 16 часов.

В настоящее время  $CuMe_4$ -ВТPhen остается наиболее подходящим экстрагентом на основе бис-триазирила для использования в процессах SANEX или GANEX. На его основе была предложена схема для выделения Am(III) из раствора-иммитатора ВАО ("1-cycle SANEX"-процесс) [79]. В качестве органической фазы использовали  $CuMe_4$ -ВТPhen в октаноле-1, в водную фазу добавляли водорастворимый комплексон ТЕДГА. На индикаторных количествах удалось достичь фактор разделения пары Am/Cm  $SF(Am/Cm) = 4,9$ , однако при экстракции из раствора-иммитатора ВАО коэффициенты разделения пары Am/Cm оказались ниже. Лантаноиды не экстрагировались в данных условиях, однако в органическую фазу переходили Cu, Cd и Ni, причем их коэффициенты распределения оказались значительно больше, чем коэффициенты распределения америция.

#### **1.2.1.2.2. Диамиды N-гетероциклических кислот**

Комбинация «мягкого» атома азота и «жесткого» атома кислорода в структуре экстрагента приводит к эффективному разделению трехвалентных актинидов и лантаноидов. С одной стороны, кислород как «жесткий» донорный атом обеспечивает хорошее сродство экстрагента к *f*-элементам и позволяет достичь высоких значений коэффициента распределения. С другой стороны, азот как «мягкий» донорный атом образует более прочные комплексы с актинидами, которые являются более «мягкими» металлами по сравнению с лантаноидами. К данной группе соединений относятся амиды и диамиды N-

гетероциклических кислот (рис. 7). С помощью увеличения количества пиридиновых колец в молекуле экстрагента можно увеличить селективность к трехзарядным актинидам. Однако при этом происходит смещение максимума экстракционной способности в область более низкой кислотности.

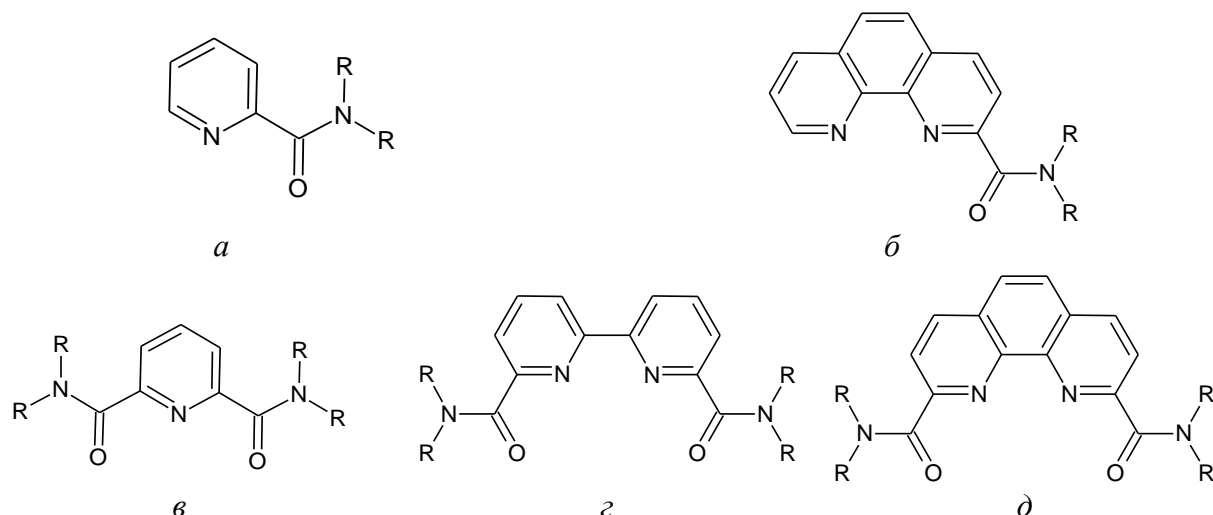


Рис. 7. Общие структурные формулы амидов и диамидов N-гетероциклических кислот: *a* – амиды 2-пиридинкарбоновой кислоты; *б* – амиды 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты; *в* – диамиды 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты; *з* – диамиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты; *д* – диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

На экстракционные свойства таких соединений большое влияние оказывает тип заместителя (алкильный или арильный, электронодонорный или электроноакцепторный) и длина заместителя при амидном атоме азота, поскольку эти факторы влияют на заряд на связывающем атоме кислорода и на стерические препятствия при комплексообразовании. Кроме того, заместители влияют и на растворимость экстрагентов.

#### *Производные пиридина*

Свойства амидов 2-пиридинкарбоновой (пиколиновой) кислоты подробно изучены в работе [80]. Растворы пиколинамидов в углеводородном разбавителе экстрагируют трехвалентные актиниды и лантаноиды только из водных растворов с низкой концентрацией  $\text{HNO}_3$  («рН-область»), поскольку данные экстрагенты протонируются в азотнокислых растворах (за счет атомов азота в пиридиновом фрагменте). Добавление высаливателей увеличивает экстракционную способность пиколинамидов. Так, например, в присутствии  $\text{LiNO}_3$  они могут экстрагировать актиниды и лантаноиды из 1 М  $\text{HNO}_3$ . Пиколинамиды проявляют селективность к америцию в присутствии европия, факторы разделения  $SF(\text{Am}/\text{Eu})$  в зависимости от заместителей при амидных атомах азота лежат в диапазоне от 4 до 13 [81,82].

Введение дополнительной амидной группы уменьшает основность экстрагента, что позволяет использовать диамиды 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты для извлечения актинидов и лантаноидов из растворов с более высокой концентрацией азотной кислоты.

Экстракционная способность дипиколинамидов сильно зависит от их структуры и типа используемого разбавителя. Дипиколинамиды с алкил-арильными заместителями в полярных фторированных разбавителях эффективно извлекают трех-, четырех- и шестивалентные актиниды и лантаноиды(III) из водных растворов с концентрацией азотной кислоты 1-6 М [83–88]. При этом коэффициенты распределения увеличиваются с увеличением концентрации азотной кислоты. Также для дипиколинамидов характерно увеличение коэффициентов распределения с увеличением порядкового номера лантаноида [85,86,89] (рис. 8).

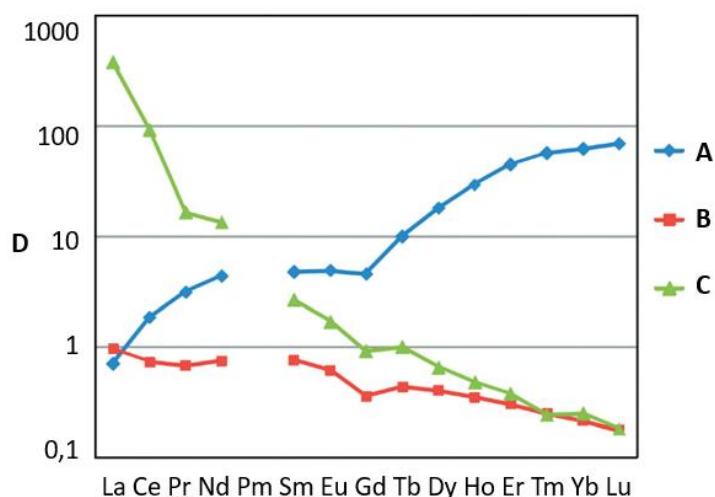


Рис. 8. Коэффициенты распределения лантаноидов при экстракции из 3 М HNO<sub>3</sub>: (А) 0,2 М N,N'-диэтил-N,N'-ди(о-толуил)-пиридин-2,6-дикарбоксиамид; (В) 0,1 М N,N'-диэтил-N,N'-дифенил-2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксиамид; (С) 0,05 М N,N'-диэтил-N,N'-ди(4-н-гексилфенил)-4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксиамид [90].

Структура заместителя при амидном атоме азота оказывает большое влияние на экстракционные свойства дипиколинамидов. Различные диалкил-диарилдиамиды пиридиндикарбоновой кислоты были изучены в работе [86]. Авторы варьировали алкильный заместитель ( $R_1=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_8H_{17}, C_{12}H_{25}$ ), оставляя при этом арильный одинаковый ( $R_2=Ph$ ), и определяли, как изменяется растворимость и экстракционные свойства соединений. Замена метильного заместителя на этильный приводит к значительному увеличению коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III). Дальнейшее удлинение алкильной цепи заместителя (от пропила- до октила-) приводит к монотонному снижению экстракционной способности экстрагентов. Такой эффект можно объяснить тем, что в ряду  $H < Me < Et$  увеличиваются электронодонорные свойства, что приводит к увеличению электронной плотности на связывающем атоме. Дальнейшее увеличение алкильного радикала не влияет на электронную плотность на связывающем атоме, поскольку более длинные, чем этил, заместители имеют практически те же электронные свойства, что и этил. Однако увеличение заместителя приводит к определяющему влиянию стерического фактора, из-за которого уменьшаются коэффициенты распределения. Таким образом, оптимальным

алкильным заместителем является этил. Введение алкильных радикалов в структуру арильного заместителя также влияет на экстракционные свойства дипиколинамидов [91]. Введение метила или этила в пара-положение приводит к увеличению экстракционной способности относительно незамещенного диэтил-дифенил-дипиколинамида [84,86]. Длина же алкильного радикала практически не оказывает влияние на экстракционные свойства. Введение электроноакцепторного атома фтора в пара-положение фенильного заместителя приводит к резкому уменьшению коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III), поскольку уменьшается электронная плотность на координационных центрах. Однако при этом диэтил-ди(пара-фторфенил)дипиколинамид оказался наиболее селективным. Стоит отметить, что введение алкильного радикала или атома фтора в фенильный заместитель при амидном атоме азота приводит также к увеличению растворимости экстрагентов в F-3: максимальная растворимость диэтил-дифенил-дипиколинамида 0,2 моль/л, в то время как для экстрагентов с замещенными фенильными заместителями – больше 0,5 моль/л. На основе диэтил-ди(пара-фторфенил)дипиколинамида предложена схема для фракционирования ВАО [92].

В работе [91] сравнивали экстракционные свойства орто-, мета- и пара-производных этил(толуил)диамидов пиридиндикарбоновой кислоты. Было показано, что наибольший фактор разделения пары Am/La наблюдается для орто-производного, в то время как для пары Am/Gd – для мета-производного.

Увеличение конформационной жесткости экстрагента за счет замыкания лактамных циклов приводит к увеличению коэффициентов распределения и факторов разделения пары Am/Eu за счет высокой степени предорганизации экстрагента. Так, циклические лактамы на основе пиридин-2,6-дикарбоксиамидов обладают в 5–6 раз более высокими коэффициентами разделения пары Am/Eu и демонстрируют коэффициенты распределения на три порядка выше, чем схожие экстрагенты с открытой структурой [93].

#### *Производные бипиридила*

По сравнению с дипиколинамидами диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты имеют в своей структуре дополнительное пиридиновое кольцо и участвуют в комплексообразовании с металлами как тетрадентатные лиганды. Кроме того, введение в структуру дополнительного «мягкого» донорного атома азота пиридинового кольца приводит к увеличению селективности экстрагентов по отношению к америцию.

Влияние структуры заместителей на экстракционные свойства диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты подробно изучены в работе [94]. Поскольку ранее было показано, что для диамидов пиридиндикарбоновых кислот оптимальные экстракционные свойства были получены при комбинации алкильных и арильных заместителей в структуре экстрагента [86], авторы работы [94] варьировали арильные

радикалы при амидном атоме азота, причем в качестве алкильного заместителя был выбран радикал этил.

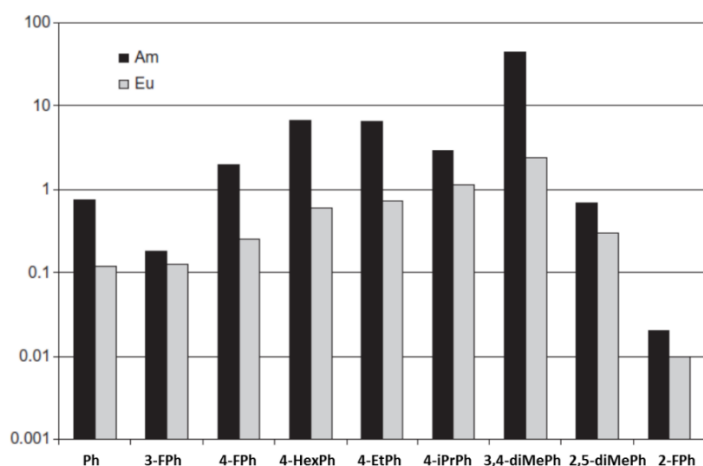
Введение алкильного заместителя в пара-положение арильного кольца привело как к увеличению экстракционной способности, так и растворимости экстрагентов. Растворимость в F-3 N,N'-диэтил-N,N'-дифенилдиамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с незамещенными фенильными радикалами оказалась самой низкой (0,03 М), в то время как растворимость соединений с пара-этилфенильными или пара-гексилфенильными заместителями около 0,1 М. На рис. 9 представлены коэффициенты распределения и факторы разделения пары Am/Eu при экстракции 0,05 М растворами экстрагентов в F-3 (0,03 М в случае диамида с Ph заместителями) из 5 М HNO<sub>3</sub> [94]. Коэффициенты распределения америция и европия для диамидов с замещенными фенильными радикалами примерно в 10 раз выше, чем для незамещенного N,N'-диэтил-N,N'-дифенилдиамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Однако увеличение длины алкильного радикала в пара-положении арильного заместителя практически никак не влияет на экстракционные свойства: коэффициенты распределения и факторы разделения пары Am/Eu оказались очень близки для диамидов с пара-этилфенильными (4-EtPh) и пара-гексилфенильными (4-HexPh) заместителями.

Стоит отметить, что введение атома фтора в фенильный радикал по-разному оказывает влияние на коэффициенты распределения америция и европия в зависимости от места расположения. Экстракционная способность по отношению к америцию и европию фторзамещенных экстрагентов уменьшается в ряду: пара > мета > орто (4-FPh > 3-FPh > 2-FPh). Эта тенденция хорошо согласуется с ранее полученными данными для изомерных диамидов дипиколиновой кислоты [91]. Атом фтора является сильным акцептором электронной плотности и снижает электронную плотность на амидных атомах кислорода, участвующих в комплексообразовании. Введение атома фтора в орто- и мета-положения уменьшает коэффициенты распределения Am и Eu относительно диамида с незамещенными фенильными радикалами, однако введение атома фтора в пара-положение, наоборот, приводит к увеличению коэффициентов распределения Am и Eu. Кроме того, пара-изомер проявляет наибольшую селективность по отношению к Am ( $SF(\text{Am}/\text{Eu}) \approx 8$ ), а экстрагенты, содержащие фтор в орто- и мета-положениях фенильного радикала, имеют коэффициенты разделения  $SF(\text{Am}/\text{Eu})$  менее 2.

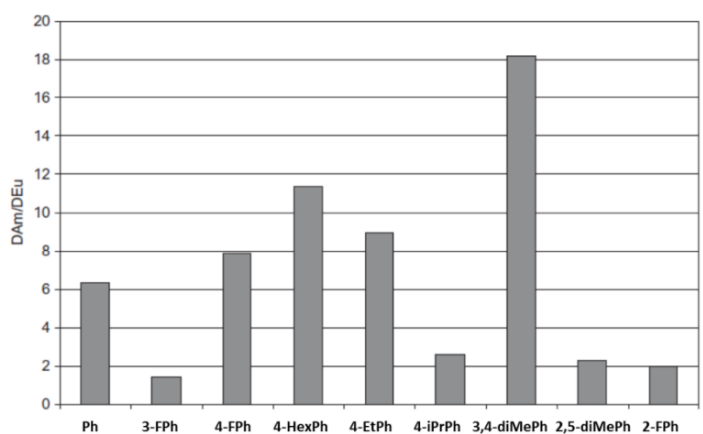
Введение двух метильных групп в фенильный радикал (3,4-диметилфенил и 2,5-диметилфенил) также оказывает разное влияние на экстракционные свойства диамидов в зависимости от расположения метильных заместителей. Две метильные группы в мета- и пара-положениях фенильного кольца (3,4-diMePh) повышают экстракционную способность



диамидов и селективность по отношению к америцию ( $SF(\text{Am}/\text{Eu}) \approx 18$ ). Однако, когда одна метильная группа находится в орто-положении, а одна в мета (2,5-dMePh) селективность к америцию практически отсутствует ( $SF(\text{Am}/\text{Eu}) \approx 2$ ) (рис. 9б). Возможно, меньшая экстракционная способность диамида с заместителем в орто-положении связана со стерическими затруднениями при комплексообразовании. Было показано, что расстояния Ln–O,N для мета- или параметилированных диамидов 3,4-diMePh и 3,5-diMePh значительно короче, чем для диамида с незамещенными фенильными радикалами. Наличие метильной группы в орто-положении ароматического кольца (2,5-diMePh) приводит к значительному удлинению связи Ln–O,N [95].



*a*



*б*

Рис. 9. Коэффициенты распределения (*a*) и факторы разделения (*б*) пары Am/Eu при экстракции N,N'-диалкил-N,N'-диарилдиамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты из 5 М HNO<sub>3</sub> ([94] с изменениями).

Сравнение экстракционных N,N,N',N'-тетрабутилдиамида и N,N'-диэтил-N,N'-дифенилдиамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты также показывает, что диамид, в структуре которого есть арильный и алкильный заместители, экстрагирует америций эффективней, чем диамид, у которого все четыре заместителя алкильные радикалы

(бутилы) [96,97]. Так, при экстракции из 3 М HNO<sub>3</sub> 0,03 М раствором диамида с алкил-арильными заместителями D(Am) = 0,33, в то время как для тетрабутильного диамида D(Am) = 0,04 при экстракции 0,1 М раствором в F-3 [96].

Более высокую экстракционную способность диамидов с алкил-арильными заместителями по сравнению с диамидами с алкильными заместителями можно объяснить так называемым эффектом «аномального арильного упрочнения», который ранее был обнаружен сначала для бидентатных фосфорильных экстрагентов, а затем для дипиколинамидов [98]. Причиной этого эффекта является более низкое значение «энергии предорганизации» диалкилдиарилдиамидов по сравнению с тетраалкилдиамидами [87]. Эта величина рассчитывается как разность энергий конформаций свободных лигандов и конформаций связанных лигандов.

Введение атомов брома в пиридиновое кольцо приводит к уменьшению коэффициентов распределения и факторов разделения пары Am/Eu [99].

Для диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновых кислот характерно увеличение коэффициентов распределения с увеличением концентрации азотной кислоты (1-6 моль/л), а также уменьшение коэффициентов распределения при переходе от легких лантаноидов к тяжелым (рис. 8) [94,96,100].

Стоит отметить, что введение еще одного «мягкого» атома азота (дополнительного пиридинового кольца, рис. 10) приводит к резкому уменьшению экстракции америция [101,102]. При экстракции 0,1 М растворами экстрагентов в октанол из 3 М HNO<sub>3</sub> коэффициенты распределения америция достигают значений 0,015 для экстрагента с октильными заместителями и 0,018 для экстрагента с бутильными заместителями.

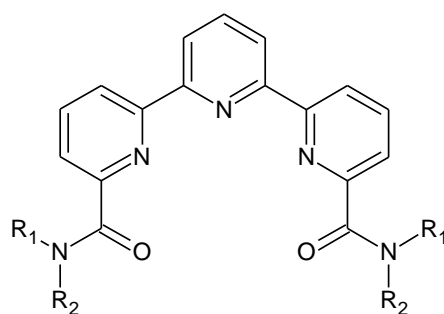


Рис. 10. Общая структурная формула N,N,N',N'-тетраалкил-6,6''-(2,2':6',2''-терпиридин)диамида.

#### *Производные 1,10-фенантролина*

Фенантролин является хорошей основой для дизайна предорганизованных экстрагентов [103]. Амиды 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты (рис. 7б) относятся к тридентатным лигандам. В работе [104] исследовали экстракционные свойства амида N-октил-N-толуил-1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты. Коэффициент распределения

европия около 10 можно получить только при экстракции из разбавленных растворов азотной кислоты ( $\approx 0,01$  моль/л). При концентрации кислоты больше 0,1 моль/л коэффициенты распределения европия меньше 1, что связано с протонированием экстрагента. Влияние длины алкильного радикала на экстракционные свойства амидов было изучено в работе [105]. С увеличением длины алкильного радикала (этил, бутил, гексил) происходит уменьшение экстракционной способности по отношению к Am(III) и Eu(III). Максимальный коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III) 25,2 и 3,3, соответственно, были получены при экстракции 0,2 М диамидом N,N-диэтил-1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты в хлороформе из  $10^{-4}$  М HNO<sub>3</sub> ( $SF(\text{Am}/\text{Eu}) = 7,6$ ).

Введение различных высаливателей приводит к изменению порядка экстракции лантаноидов [106]. При экстракции 0,1 М амидом N-октил-N-толуил-1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты в хлороформе в присутствии ионов Cl<sup>-</sup> наблюдается увеличение коэффициентов распределения от La к Lu. Тенденция экстракции в присутствии ионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> очень похожа, однако наблюдается максимум экстракции для Dy. В присутствии ионов NO<sub>2</sub><sup>-</sup> коэффициенты распределения увеличиваются от La к Sm, после чего практически не изменяются. В случае же экстракции в присутствии нитратов наблюдается увеличение коэффициентов распределения от La к Nd, после чего коэффициенты распределения уменьшаются. Добавление сульфата натрия не оказывает влияния на экстракцию лантаноидов.

Изучение комплексов с лантаноидами с помощью PCA и EXAFS показало, что как в растворе, так и в твердом виде, Eu<sup>3+</sup> координирует две молекулы лиганда через два атома азота в фенантролиновом фрагменте и атом кислорода в амидной группе [107].

Введение дополнительной амидной группы приводит к уменьшению основности экстрагента и диамида фенантролиндикарбоновых кислот (рис. 7d) могут экстрагировать актиниды и лантаноиды из более кислых растворов ( $>1$  моль/л HNO<sub>3</sub>) [108].

Триденатные монокарбоксамиды и тетраденатные дикарбоксамиды на основе 1,10-фенантролина демонстрируют разные тенденции в экстракции лантаноидов. Для диамидов характерно уменьшение коэффициентов распределения лантаноидов с увеличением порядкового номера (рис. 11a). В то время как для моноамидов наблюдается сначала небольшое увеличение коэффициентов распределения с максимумом экстракции для Nd/Sm, после чего коэффициенты распределения уменьшаются [90,109].

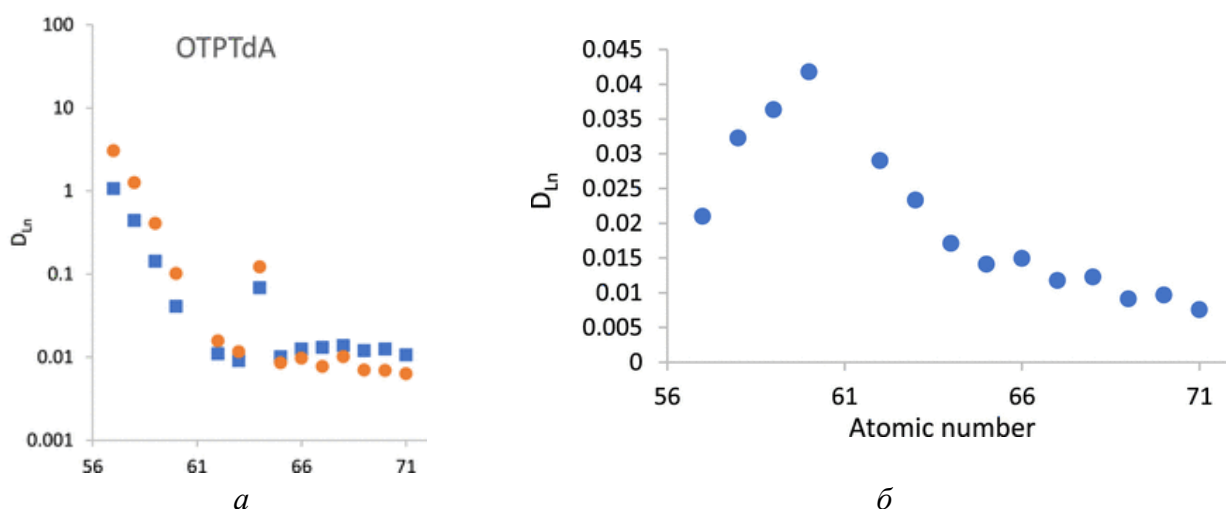


Рис. 11. Коэффициенты распределения лантаноидов при экстракции: *a* – 0,005 М (квадрат)/0,01 М (круг)  $N,N'$ -диоктил- $N,N'$ -ди(п-метилфенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксиамид в  $CHCl_3$  из 0,1 М  $HNO_3$  в присутствии 1 М  $NaNO_3$ ; *б* – 0,1 М  $N,N'$ -диоктил-1,10-фенантролин-2-карбоксиамид в  $CHCl_3$  из 0,1 М  $HNO_3$  в присутствии 1 М  $NaNO_3$  [109].

В работе [110] было показано, что диамид с бутильными заместителями (TBuPhen) и диамид с  $R_1$ =этил,  $R_2$ =пара-этилфенил Et(pEtPh)Phen обладают высокой растворимостью в F-3 ( $\approx 0,5$  моль/л). Введение атома фтора в пара-положение фенильного радикала приводит к резкому уменьшению растворимости в F-3: так, растворимость диамида с  $R_1$ =этил,  $R_2$ =фенил  $\approx 0,1$  моль/л, в то время как растворимость диамида с  $R_1$ =этил,  $R_2$ =пара-фторфенил меньше 0,01 моль/л. Для данных диамидов наблюдается увеличение коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III) с увеличением концентрации азотной кислоты до  $\approx 3$  моль/л, после чего коэффициенты распределения немного уменьшаются. Сольватные числа Am и лантаноидов находятся в диапазоне 1,1-1,4 для TBuPhen и 1,5-2,0 для Et(pEtPh)Phen. Для похожего диамида с  $R_1$ =этил,  $R_2$ =пара-метилфенил были получены монокристаллы двух видов комплексов с лантаном, различающихся соотношением лиганд:металл (1:1 и 2:1) [111]. Экстракционная способность диамида с алкил-арильными заместителями (Et(pEtPh)Phen) на два порядка выше, чем у тетраалкилдиамида TBuPhen (эффект «аномального арильного упрочнения»), что также наблюдалось для диамидов бипиридилдикарбоновой кислоты и для диамидов пиридилдикарбоновой кислоты. Фактор разделения пары Am/Eu также больше для Et(pEtPh)Phen ( $SF(Am/Eu)=38$  при экстракции 0,05 М Et(pEtPh)Phen в F-3 из 3М  $HNO_3$ ), чем для TBuPhen ( $SF(Am/Eu)=8,9$  при экстракции 0,5 М TBuPhen в F-3 из 3М  $HNO_3$ ). Увеличение длины алкильного радикала до 10 атомов углерода ( $R_1=R_2=n-C_{10}H_{21}$ ) приводит к увеличению фактора разделения пары Am/Eu до 30-51 при экстракции из хлорной кислоты [112]. Также было показано, что диамиды с алкил-арильными заместителями имеют меньшие длины связей Ln-O, An-O по сравнению с тетраалкильными диамидами [113].

Для диаминов фенантролиндикарбоновых кислот характерно уменьшение коэффициентов распределения с увеличением порядкового номера лантаноида (рис. 8) [110]. Диамины с алкильными радикалами экстрагируют Am лучше, чем лантаноиды, в то время как диалкил-диарил диамины лучше экстрагируют легкие лантаноиды, чем америций.

На связывающие свойства диаминов фенантролиндикарбоновых кислот влияют не только заместители при амидных атомах азота, но также и заместители в фенантролиновом ядре. Введение алкоксигруппы ( $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ ) в 4,7-положения фенантролинового фрагмента приводит к уменьшению расстояния La-N относительно незамещенного диамида [113]. Введение электрооакцепторных атомов хлора в 4,7-положения фенантролина приводит к уменьшению экстракционной способности диаминов, однако при этом наблюдается увеличение коэффициентов распределения с увеличением концентрации азотной кислоты от 0,5 до 6 моль/л, в то время как для незамещенных диаминов характерна куполообразная зависимость с максимум экстракции в районе 3-4 моль/л  $\text{HNO}_3$  [100,114]. Кроме того, введение атома хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента также приводит к увеличению фактора разделения пары Am/Cm. Так, для незамещенного N,N'-диэтил-N,N'-ди(п-этилфенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксиамида  $\text{SF}(\text{Am}/\text{Cm})=2,2-2,8$ , в то время как для замещенного N,N'-диэтил-N,N'-ди(п-гексилфенил)-4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксиамида  $\text{SF}(\text{Am}/\text{Cm})=3,3-6,5$  [100]. Несмотря на то, что данные диамины также отличаются длиной алкильного радикала в пара-положении фенантролина, авторы связывают такое различие в разделении Am и Cm именно с введением атомов хлора, поскольку ранее было показано, что диамины с  $\text{CH}_3$ - и  $\text{C}_2\text{H}_5$ - в пара-положении фенильного заместителя имеют очень близкие экстракционные свойства [86,99].

В работе [115] изучали экстракционные свойства предорганизованного экстрагента – диамида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с хинолиновыми группами при амидных атомах азота (рис. 12). Выбор заместителя авторы объясняют тем, что хинолиновая группа обладает определенной жесткостью и это, в свою очередь, должно способствовать улучшению кинетики экстракции, и увеличению фактора разделения Am(III)/Eu(III). Время установления экстракционного равновесия составляет 5 минут. Экстракция Am и Eu увеличивается с увеличением концентрации азотной кислоты от 0,5 до 4 моль/л. Коэффициенты распределения Am и Eu равны 1 и 0,37, фактор разделения  $\text{SF}(\text{Am}/\text{Eu}) = 46$  при экстракции из 3 М  $\text{HNO}_3$  в присутствии высаливателя 1 М  $\text{NaNO}_3$ . Сольватные числа Am(III) и Eu(III) равны 1,37 и 1,46, что говорит об образовании смеси комплексов лиганд:металл 1:1 и 2:1. Это также подтверждается ЯМР-титрованием, спектрофотометрическим титрованием в

УФ-видимой области и исследованием ESI-MS. Результаты DFT-расчета показывают, что связи Am–L в комплексах обладают большей ковалентностью, чем связи Eu–L.

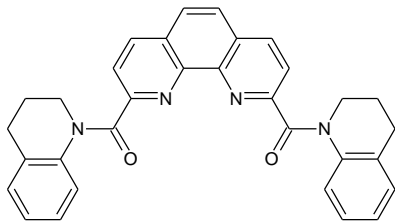


Рис. 12. Структурная формула 2,9-диацил-бис((3,4-дигидрохинолин-1((2H)-ил)-1),10-фенантролина, исследованного в работе [115].

Бис-лактамы на основе 1,10-фенантролина (рис. 13) обладают более жесткой структурой, чем диамиды. Экстракционные свойства таких соединений исследованы в работах [116–118]. Для бис-лактама с фенильными и гексильными заместителями (рис. 13б) коэффициенты распределения Am и Eu достигают 3525 и 17,  $SF(\text{Am}/\text{Eu}) = 211$  при экстракции 0,001 М бис-лактамом в 1,2-дихлорэтане из 3 М  $\text{HNO}_3$  [118]. Кроме того, данный бис-лактама обладает селективностью при разделении соседних элементов Pr/Nd ( $SF(\text{Pr}/\text{Nd}) = 6,6$ ) [117]. При этом в случае бутильных заместителей вместо фенильных и группы  $\text{OC}_6\text{H}_{13}$  при атоме азота значения коэффициентов распределения  $<0,005$ , а  $SF(\text{Am}/\text{Eu}) = 6,5$ .

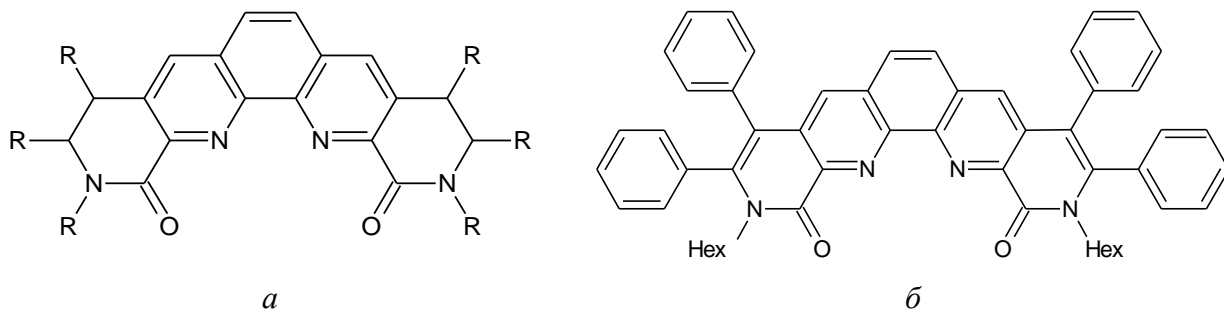


Рис. 13. *a* – общая формула бис-лактамов на основе 1,10-фенантролина; *б* – бис-лактама с селективностью к Pr(III) в присутствии Nd(III).

Влияние гетероциклического ядра на способность связывания N,O-донорных диамидных экстрагентов с трехвалентными лантаноидами и актинидами рассмотрено в работе [119] на примере пиридин-2,6-диилбис(пирролидин-1-илметанон) (PyrPyDA), 2,2'-бипиридин-6,6'-диилбис(пирролидин-1-илметанон) (PyrBPyDA) и (1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(пирролидин-1-илметанон) (PyrPhen) (рис. 14). С помощью ЯМР-титрования было установлено образование комплексов лиганд:металл 1:1 для PyrBPyDA и PyrPhen, и смесь 1:1 и 2:1 для PyrPyDA. Для комплексов 1:1 константы стабильности с Nd(III) и Eu(III) уменьшаются в ряду лигандов  $\text{PyrPhen} > \text{PyrBPyDA} > \text{PyrPyDA}$ , что указывает на более прочные комплексы для лиганда с фенантролиновым ядром. Были получены монокристаллы и исследованы методом PCA. Nd(III) и Eu(III) образуют в твердой фазе комплексы 1:1 с

PyrPyDA, PyrBPyDA и PyrrPhen, координационное число лантаноида равно 10, в то время как координационное число La(III) в комплексе с PyrrPhen равно 11 (координация с одной молекулой лиганда, тремя нитрато-группами, а также с одной молекулой CH<sub>3</sub>OH). Коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III), а также селективность к Am(III) увеличивается в ряду PyrPyDA < PyrBPyDA < PyrrPhen. Значение SF(Am/Eu) для PyrrPhen составляет около 12 при экстракции из 2 М HNO<sub>3</sub>, в то время как для PyrPyDA и PyrBPyDA 0,5 и 1,1, соответственно. Для PyrrPhen наблюдается увеличение коэффициентов распределения Am и Eu в диапазоне концентраций азотной кислоты 0,5-4 М. Максимальный SF(Am/Eu) равен 55 при экстракции из 4 М HNO<sub>3</sub>. Стоит отметить, что время экстракции авторы выбрали 3 часа. Таким образом, предорганизованный PyrrPhen обладает лучшими экстракционными свойствами по отношению к трехвалентным актинидам и лантаноидам, чем его структурные аналоги на основе пиридина и бипиридина.

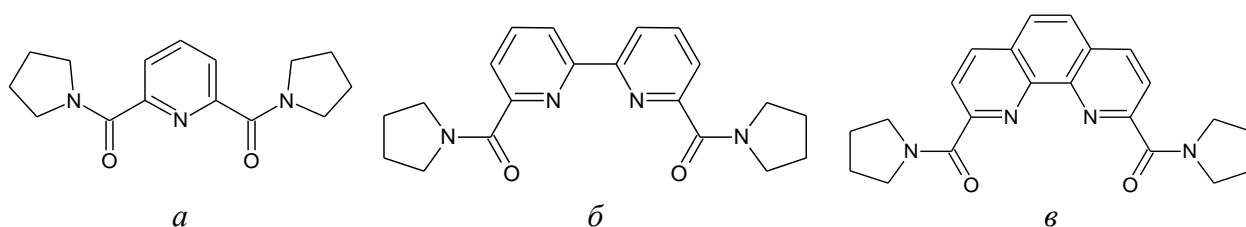


Рис. 14. Структурные формулы диамидов, исследованных в работе [119]: *a* – PyrPyDA; *б* – PyrBPyDA; *в* – PyrrPhen.

Среди недостатков диамидов фенантролиндикирабоновых кислот можно выделить низкую растворимость в предельных углеводородах, которые широко используются как наиболее дешевые растворители с соответствующими технологическими характеристиками. Введение липофильных алкильных заместителей с длиной цепи C<sub>4</sub> и больше, а также алкоксигрупп ОС<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n ≥ 4) часто используют для повышения растворимости органических соединений в неполярных растворителях [120].

Таким образом, диамиды фенантролиндикирабоновых кислот являются перспективным классом экстрагентов для выделения и разделения америция и лантаноидов. Для данных соединений характерно быстрое установление экстракционного равновесия, а на их экстракционные свойства и растворимость можно влиять, варьируя как заместитель при амидном атоме азота, так и в фенантролиновом ядре.

### 1.2.1.2.3. Нитрилтриацетамиды

Нитрилтриацетамиды (рис. 15) являются мягкими негетероциклическими N-донорными экстрагентами, которые могут быть использованы для разделения трехвалентных актинидов и лантаноидов. Для них характерно быстрое установление экстракционного

равновесия и они проявляют селективность к  $\text{Am(III)}$ . На экстракционные свойства данных соединений можно влиять с помощью заместителей при амидных атомах азота [121,122].

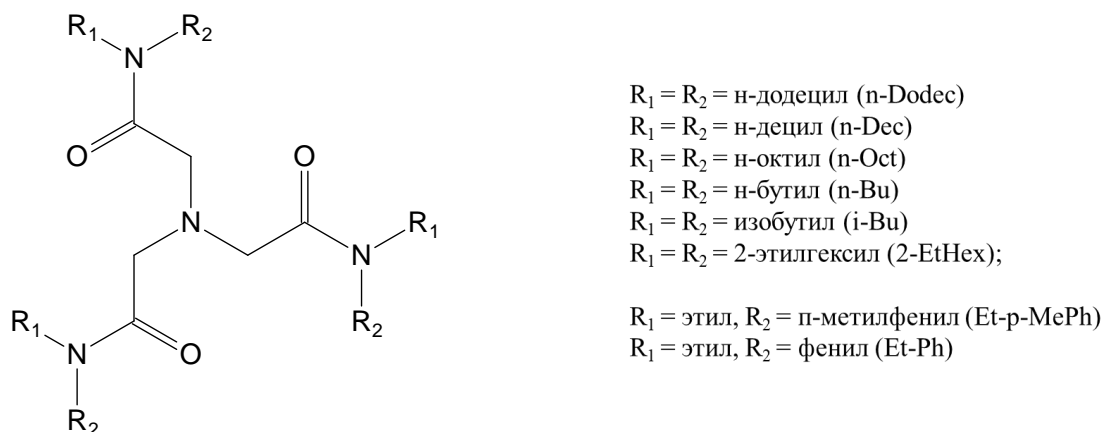


Рис. 15. Общая формула  $\text{N,N,N',N',N'',N''}$ -гексаалкилнитрилотриацетамида [123].

Изучение взаимосвязи между структурой и экстракционными свойствами различных нитрилотриацетоамидов подробно рассмотрено в работе [123]. Авторы синтезировали восемь экстрагентов данного класса с различными заместителями (рис. 15) и исследовали их экстракционные свойства по отношению к  $\text{Am}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . В качестве растворителя в данной работе использовали метилизобутилкетон (МИБК), поскольку экстрагенты с ароматическими заместителями (Et-p-MePh, Et-Ph) практически не растворялись в углеводородных разбавителях (керосине). Экстракционная способность соединений уменьшалась в ряду  $R = \text{n-Dodec} > \text{n-Dec} > \text{n-Oct} > \text{n-Bu} > \text{i-Bu} > \text{Et-p-MePh} > \text{Et-Ph} > \text{2-EtHex}$  при экстракции 0,1 М растворами в МИБК. Авторы объясняют это с помощью растворимости и стерического эффекта заместителя. Для соединений с длинными алкильными радикалами (n-Dodec, n-Dec, n-Oct) характерна большая растворимость в разбавителе, что обеспечивает большее распределение экстрагируемого комплекса в органическую фазу. Соединения же с более короткой алкильной цепью (n-Bu, i-Bu) проявляли меньшую экстракционную способность из-за относительно большой растворимости в воде, что приводит к меньшему переносу иона металла в органическую фазу. Однако объяснение экстракционной способности через растворимость не подходит для остальных экстрагентов ( $R = \text{Et-p-MePh} > \text{Et-Ph} > \text{2-EtHex}$ ). На их экстракционные свойства оказывает влияние стерический фактор. Объемное бензольное кольцо (для  $R = \text{Et-Ph}$ , Et-p-MePh) или ответвление у второго атома углерода в радикале (для  $R = \text{2-EtHex}$ ) препятствуют связыванию иона металла и тем самым снижают экстракционную способность амида. Наибольшей эффективностью разделения пары  $\text{Am/Eu}$  обладает амид с  $R = \text{n-Dec}$  ( $\text{SF}(\text{Am/Eu}) = 12$  при экстракции из 0,1 М  $\text{HNO}_3$ ). Сольватные числа  $\text{Am}$  и  $\text{Eu}$  для всех амидов оказались около 1, что свидетельствует о преимущественном образовании комплексов состава 1:1. Изучение загрузки амидов  $\text{Eu}^{3+}$  показало, что максимальное содержание европия



в органической фазе уменьшается в ряду  $R=Et-Ph > Et-p-MePh > n-Bu > i-Bu > 2-EtHex > n-Oct = n-Dec > n-Dodec$ , что в основном зависит от электронного и стерического эффекта заместителей. Введение электронодонорных групп (н-додецил, н-децил, н-октил, 2-этилгексил, н-бутил и изобутил) приводит к увеличению электронной плотности центрального атома азота. Такие амиды легче протонируются, поскольку ионы  $H^+$  обладают меньшим пространственным сопротивлением, чем ионы  $Eu^{3+}$ , что приводит к меньшей загрузке по  $Eu^{3+}$ . В отличие от этого электроноакцепторные группы (этил-фенил и этил-п-метилфенил) приводят к уменьшению электронной плотности на азоте, обеспечивая большее содержание  $Eu^{3+}$  в органической фазе. Константы протонирования также подтверждают данное объяснение. Таким образом, соединения с длинными алкильными радикалами (n-Dodec, n-Dec, n-Oct) показали более высокие D и близкие SF(Am/Eu), а также быстрое установление экстракционного равновесия (~10 минут). Однако стоимость сырья для синтеза амидов с R=n-Dodec, n-Dec намного выше, чем для синтеза с R=n-Oct, поэтому для практических применений целесообразно использовать амид с октильными заместителями, для которого впоследствии были проведены динамические испытания [124].

Аналогичные амиды (R=Bu, Hex) также исследовались в работе [125], где было показано, что амид с бутильными заместителями уступает по своей экстракционной способности амиду с гексильными заместителями ( $D(Am) = 0,08$  для R=Bu,  $D(Am) = 0,69$  для R=Hex при экстракции 0,08 М растворами амидов в смеси 20% изодеканол-80% н-додекан из 0,5 М  $HNO_3$ ).

### 1.2.1.3. Смешанные экстрагенты на основе гетероциклов

Фосфиноксиды на основе N-гетероциклов также содержат в своем составе «мягкий» ароматический атом азота и «жесткий» атом кислорода в P=O группах, и могут быть использованы для переработки ВАО. Фосфиноксиды на основе пиридина (рис. 16а) исследованы в работе [126]. Заместители при атоме фосфора также оказывают влияние на экстракционные свойства фосфиноксидов. Фосфиноксид с  $R_1 =$  трет-бутил,  $R_2 =$  фенил показал низкую эффективность экстракции Am, Cm, Eu: коэффициенты распределения принимали значения  $< 0,1$  при экстракции  $10^{-3}$  М раствором фосфиноксида в нитробензоле из азотнокислых растворов различной концентрации (0,1-3 М), и при этом отсутствовала селективность к Am ( $SF(Am/Eu)$  и  $SF(Am/Cm) = 0,9-1,3$ ). Низкая экстракционная способность данного фосфиноксида может быть связана со стерическими затруднениями объемных трет-бутильных групп. Фосфиноксид с  $R_1 = R_2 =$  фенил, наоборот, показал хорошую экстракционную способность и селективность к Am: при экстракции  $10^{-3}$  М раствором фосфиноксида в нитробензоле из азотнокислых растворов различной концентрации (0,1-3 М) достигаются значения факторов разделения  $SF(Am/Eu) = 7,3-8,5$  и  $SF(Am/Cm) = 2,9-3,5$ .

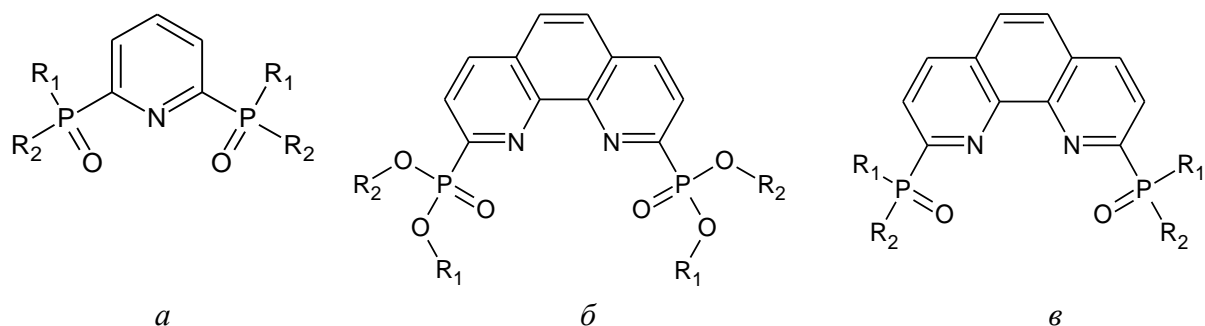


Рис. 16. Общие структурные формулы фосфорсодержащих N,O-донорных экстрагентов: *a* – фосфиноксиды на основе пиридина; *б* – фосфонаты на основе фенантролина; *в* – фосфиноксиды на основе фенантролина.

Другой класс фосфорсодержащих N,O-донорных экстрагентов – фосфонаты на основе фенантролина (рис. 16б). Фосфонат с  $R_1 = R_2 =$  этил показал хорошие экстракционные свойства: быстрая экстракция ( $\approx 2$  минуты достаточно для достижения равновесия), при экстракции 0,01 М раствором фосфоната в F-3 коэффициенты распределения Am и Eu достигают значений 16 и 2,2, соответственно, что больше, чем для N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-2,9-диамид-1,10-фенантролина в аналогичных условиях [127,128]. Однако при этом фосфонат менее селективен к америцию ( $SF(Am/Eu) = 7$ ), чем диамид ( $SF(Am/Eu) = 67$ ). Также тетраэтил-(1,10-фенантролин-2,9-диил)фосфонат растворяется в азотнокислых растворах, что является его недостатком. Это привело авторов к замене этильных заместителей на более длинные бутильные, что делает экстрагент более липофильным [129]. Селективность к америцию для тетрабутил-(1,10-фенантролин-2,9-диил)фосфоната все также остается низкой ( $SF(Am/Eu)=8$  при экстракции из 1 М  $HNO_3$ ). Однако, DFT-моделирование фосфонатов с различными алкильными радикалами (от метила до гексила) показало, что оптимальным является именно бутильный радикал, поскольку обеспечивает более высокую связывающую способность фосфоната по отношению к иону Am(III) [130]. Изучение влияния различных противоионов на экстракционные свойства данного фосфоната показало, что оптимальные экстракционные характеристики наблюдаются в случае азотной и хлорной кислот [131].

Фосфонаты на основе бипиридина обладают более низкой экстракционной способностью по сравнению с фосфонатами на основе фенантролина [132]. Так, коэффициенты распределения Am и Eu оказались  $\leq 1$  при экстракции 0,01 М растворами в F-3 фосфонатов на основе бипиридина с изопропильными или циклогексильными радикалами из азотнокислых растворов (0,001-4 М  $HNO_3$ ). У аналогичных фосфонатов на основе фенантролина (с  $R_1 = R_2 =$  изопропил или циклогексил) эффективность экстракции значительно выше: при экстракции 0,002 М растворами в F-3 значения коэффициентов распределения Am лежат в диапазоне от 100 до 850 в зависимости от концентрации азотной кислоты. Кроме того, фенантролиновые фосфонаты обладают большей селективностью к

америцию по сравнению с бипиридиновыми фосфонатами. Факторы разделения пары Am/Eu для бипиридиновых фосфонатов  $\leq 3$ , в то время как для фосфонатов на основе фенантролина с объемными изопропильными и циклогексильными заместителями SF(Am/Eu) варьируется от 8 до 14 в зависимости от концентрации азотной кислоты, и что также больше, чем для фосфонатов на основе фенантролина с этильными или бутильными заместителями [127,129].

Переход от фосфонатной группы к фосфиноксидной приводит к увеличению электронной плотности на связывающем атоме кислорода, и фосфиноксиды на основе фенантролина (рис. 16в) обладают высокой экстракционной способностью по отношению к трехзарядным актинидам и лантаноидам [133]. Так, для тетрадентатного 2,9-бис(дифенилфосфиноксид)-1,10-фенантролина ( $R_1 = R_2 = \text{фенил}$ ) коэффициенты распределения Am и Eu достигают значений больше 100 при экстракции 0,05 М раствором фосфиноксида в нитробензоле из 0,5-4 М HNO<sub>3</sub>. Однако при этом селективность к америцию практически отсутствует – факторы разделения пары Am/Eu лежат в диапазоне 0,5-2,1. Несмотря на это, экстракционные системы на основе данного фосфиноксида можно использовать для совместного извлечения *f*-элементов при переработке ВАО.

Аналогично высокие коэффициенты распределения Am и Eu наблюдались для тетрадентатного фосфиноксида на основе фенантролина с  $R_1 = \text{фенил}$ ,  $R_2 = \text{бутил}$ : D(Am), D(Eu) достигают значений больше 100 при экстракции из 1 М HNO<sub>3</sub> [134]. При этом тридентатный фосфиноксид (с одной фосфиноксидной группой) проявляет низкую экстракционную способность: D(Am), D(Eu) < 1 при экстракции из азотнокислых растворов различной концентрации (0,5-4 М).

### 1.3. Влияние стереоизомерии на экстракционные свойства

Другой важный параметр, который может оказывать влияние на экстракционные свойства соединений, а также их растворимость – это стереоизомерия. На сегодняшний день существует мало работ, в которых рассматривались экстракционные свойства индивидуальных диастереомерных экстрагентов по отношению к *f*-элементам. Так, в работе [135] исследовали экстракционные свойства двух диастереомеров диметилтетраоктилдигликольамида (Me<sub>2</sub>-ТОДГА), которые различаются только ориентацией одной метильной группы (рис. 17). Такое небольшое изменение в структуре экстрагента привело не только к изменению экстракционной эффективности, но и к обращению селективности для Am и Cm. Диастереомер **6a** показывает коэффициенты распределения Am, Cm и лантаноидов от 1 до 100 и при этом экстрагирует Cm лучше, чем Am, что характерно для дигликольамидов, в то время как коэффициенты распределения для диастереомера **6b** находятся в диапазоне 0,1-1 и данный дигликольамид проявляет селективность к Am.

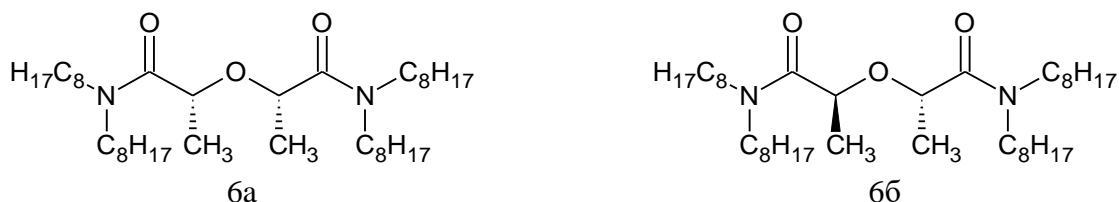


Рис. 17. Диастереомеры Me2-ТОДГА.

В работе [136] исследовали экстракционные свойства (R,R)- и (R,S)-изомеров триподальных пиридиновых экстрагентов (рис. 18) по отношению к Am и Eu. Также в этой работе изучали влияние гидрофобных противоионов (пикриновая, декановая и 2-бромдекановая кислоты) на коэффициенты распределения Am и Eu. Коэффициенты распределения и факторы разделения пары Am/Eu были выше в случае экстракции (R,S)-изомером, если в качестве противоиона использовали декановую и 2-бромдекановую кислоту, однако в случае пикриновой кислоты коэффициенты распределения оказались больше для (R,R)-изомера, хотя факторы разделения пары Am/Eu все также были выше для (R,S)-изомера.

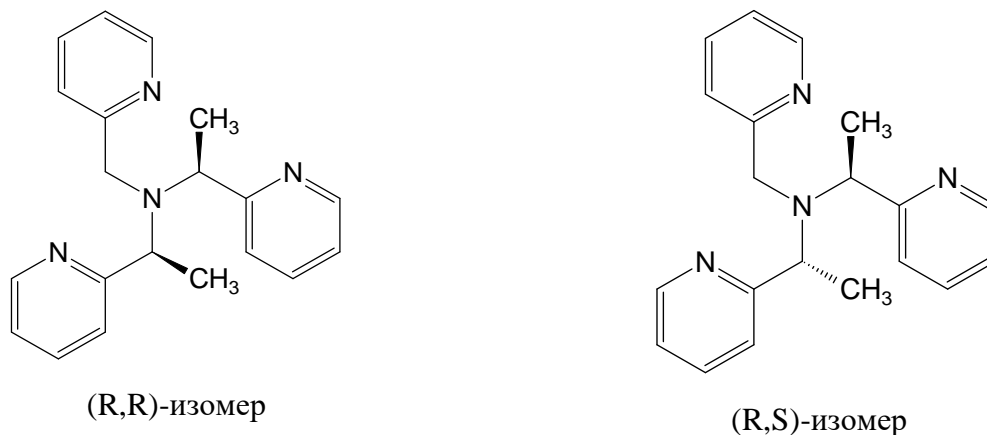


Рис. 18. (R,R)- и (R,S)-изомеры триподальных пиридиновых экстрагентов.

В работе [137] сравнивали экстракционные свойства цис-син-цис- и цис-анти-цис-изомеров дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) по отношению к Pu(IV) и U(VI) (рис. 19). Селективность экстракции плутония практически в два раза оказалась выше для цис-син-цис-изомера, чем для цис-анти-цис-изомера и для смеси этих изомеров.

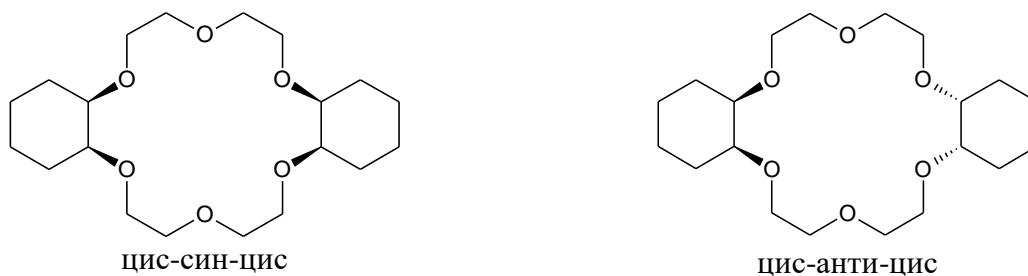


Рис. 19. Структурные формы изомеров дициклогексано-18-краун-6.

Часто в структуру экстрагента вводят 2-этилгексилную группу для увеличения гидрофобных свойств молекулы, а также для обеспечения стерических эффектов при

связывании металла. Данный алкильный радикал имеет этильное разветвление при втором атоме углерода, что обеспечивает хиральность молекулы. Авторы работы [138] изучали влияние хирального эффекта ди-2-этилгексилбутирамида на экстракцию урана и плутония. Данная молекула содержит два хиральных центра (по одному на каждой алкильной цепи) и имеет три разных стереоизомера: два энантиомера и мезо-изомер (рис. 20). Авторам удалось синтезировать индивидуальные (S,S)- и (R,S)-изомеры и изучить экстракцию U(VI) и Pu(IV) из азотнокислых растворов (4 и 0,5 М HNO<sub>3</sub>). В качестве органической фазы использовали 1,2 М растворы экстрагентов в гидрированном тетрапропилене. Во всех трех системах уран экстрагируется лучше, чем плутоний, что может говорить о том, что стереохимия не влияет на механизм экстракции. Небольшая разница в коэффициентах распределения наблюдалась при экстракции урана из 0,5 М HNO<sub>3</sub>: коэффициенты распределения для (R,S)-изомера оказались ниже, чем для (S,S)-изомера. Экстракция плутония в большей степени зависит от стереохимии молекулы экстрагента. Коэффициенты распределения плутония в несколько раз больше для (S,S)-изомера, чем для (R,S), что в итоге приводит к увеличению фактора разделения U и Pu с 3 для (S,S)-изомера до 17 для (R,S)-изомера.

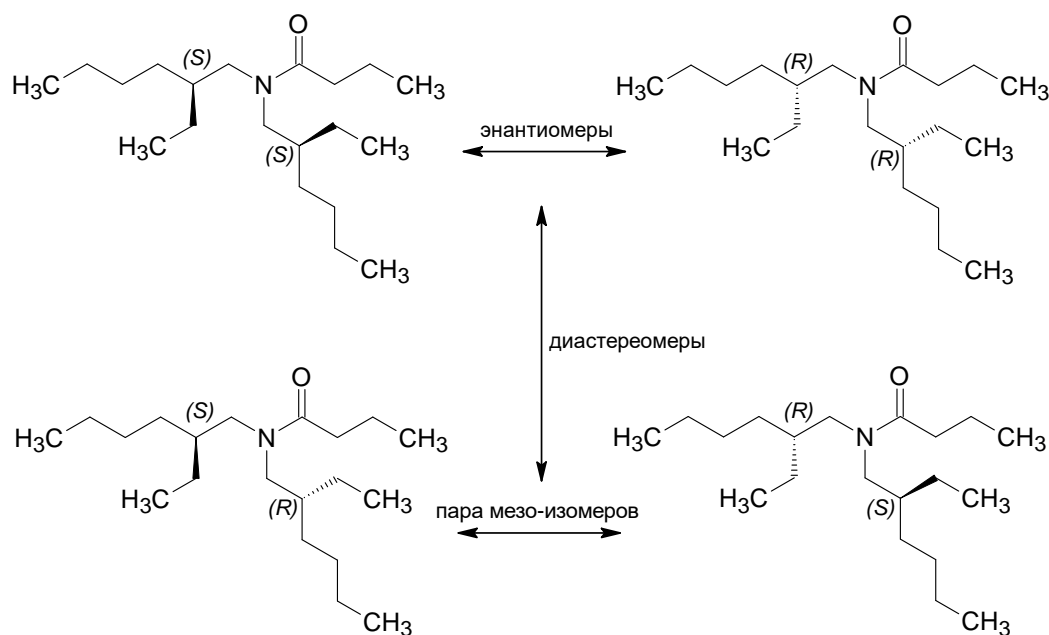


Рис. 20. Структурные формулы различных стереоизомеров 2-этилгексилбутирамида.

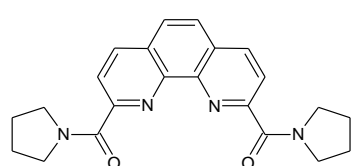
Результаты этих работ подчеркивают существенное влияние стереохимии на экстракционные свойства различных соединений.

#### 1.4. Комплексы диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с лантаноидами

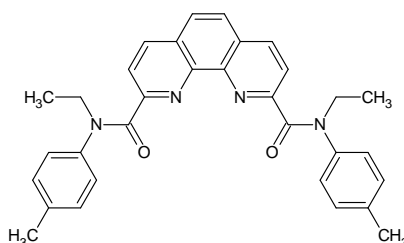
Данные о строении комплексных соединений необходимы для более полного понимания механизмов комплексообразования, в том числе в процессе экстракции. Рентгеноструктурный анализ (РСА) является надежным методом, позволяющим однозначно установить структуры комплексных соединений в твердом виде. Однако для этого необходимо получить пригодные для РСА монокристаллы, что, к сожалению, не всегда удается. В

литературе есть несколько работ, где были получены монокристаллы комплексных соединений диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с некоторыми лантаноидами(III) и изучены методом РСА [110,111,113,118–120,139]. Стоит отметить, что систематическое исследование комплексных соединений для всего ряда лантаноидов в литературе отсутствует, что может быть связано с трудностью получения монокристаллов.

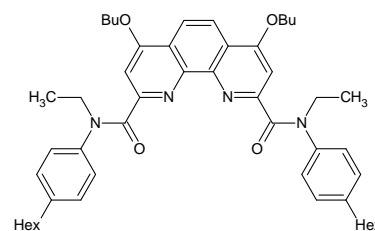
На рис. 21 представлены структурные формулы диамидов, с которыми ранее были получены комплексные соединения. В основном в работах сравнивают комплексы двух разных лантаноидов с одним лигандом, либо описывают монокристалл, который удалось получить. Однако стоит отметить, что в работе [118] были получены комплексы бис-лактама на основе 1,10-фенантролина (Bis-lactam) с Pr, Nd, Eu, Gd и Tb и рассмотрены закономерности изменения структурных параметров в данном ряду.



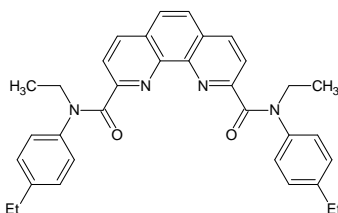
**PyrrPhen** (La, Er) [119]



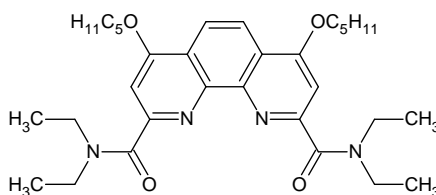
**EtTolDAPhen** (La) [111]



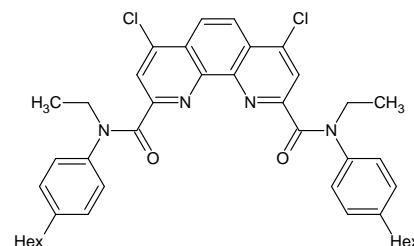
**PhenOBu** (La) [120]



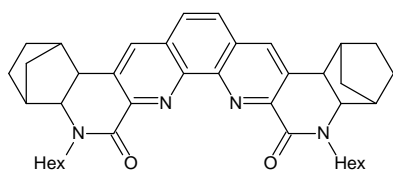
**Et(pEtPh)Phen** (La, Nd, Gd) [110]



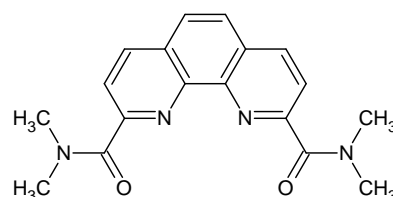
**TEtPhenOPen** (La) [113]



**PhenCl** (Eu) [113]



**Bis-lactam** (Pr, Nd, Eu, Gd, Tb) [118]



**TMePhen** (Nd, Eu) [139]

Рис. 21. Структурные формулы диамидов на основе 1,10-фенантролина, с которыми ранее были получены монокристаллы.

В основном диамиды образуют комплексы с лантаноидами состава 1:1, за исключением комплексов лантана с диамидами Et(pEtPh)Phen и EtTolDAPhen, а также комплексов Nd и Eu с диамидом TMePhen, в которых соотношение лиганд:металл 2:1. Однако стоит отметить, что во всех комплексах в качестве противоиона использовали нитрат, за исключением комплексов с диамидом TMePhen, в которых был использован перхлорат-анион. В комплексах состава 1:1 координация лантаноида осуществляется путем связывания с тетрадентатным лигандом и

тремя бидентатными нитрато-группами, в результате чего координационное число лантаноида равно 10. Лантан, благодаря своему большому радиусу, дополнительно может координировать молекулу растворителя (CH<sub>3</sub>OH в комплексе с PyrrPhen [119]) или молекулу воды (в комплексе с EtTolDAPhen [111]), в результате чего координационное число лантана увеличивается до 11.

Как правило, длины связей ионов металлов с жесткими амидными атомами кислорода немного короче ( $\approx 0,2 \text{ \AA}$ ), чем длины связей с более мягкими фенантролиновыми атомами азота. Длины связей M-ONO<sub>2</sub> находятся в диапазоне 2,4-2,7  $\text{\AA}$ .

### **Заключение из обзора литературы**

Несмотря на то, что на сегодняшний день существует множество экстракционных систем, предложенных для выделения и разделения трехвалентных актинидов и лантаноидов, все они имеют свои недостатки. В целом, все экстракционные системы можно разделить на две группы: 1) на основе совместного извлечения актинидов и лантаноидов, и последующей селективной реэкстракции с помощью водорастворимых комплексонов; 2) на основе селективных экстрагентов, которые на стадии экстракции связывают актиниды, оставляя лантаноиды и другие продукты деления в водной фазе.

К первому типу относятся соединения, содержащие в своем составе «жесткие» атомы кислорода (в основном в виде C=O и P=O групп): диамиды карбоновых кислот (малоновой и дигликолевой) и различные фосфорсодержащие органические соединения (триалкилфосфиноксиды, карбомоилфосфиноксиды, триалкилфосфаты, фосфорсодержащие органические кислоты). Совместное извлечение актинидов и лантаноидов в органическую фазу усложняет процесс переработки ВАО, поскольку требует добавления большего числа реагентов в экстракционную систему и введения дополнительных стадий селективной реэкстракции с помощью водорастворимых комплексонов.

Среди селективных экстрагентов для разделения америция(III), кюрия(III) и лантаноидов(III) можно выделить группы серосодержащих и азотсодержащих соединений. Введение «мягкого» атома азота или серы увеличивает селективность к более «мягким» атомам актинидов по сравнению с лантаноидами. Однако несмотря на то, что для серосодержащих экстрагентов наблюдаются высокие факторы разделения пары Am/Eu (>1000) основные недостатки этих соединений – низкая радиационная устойчивость и наличие атома серы (то есть не удовлетворение CHON-принципу), что осложняет переработку ВАО.

Азотсодержащие экстрагенты можно разделить на группу бис-триазиниловых соединений и группу амидов/диаминов N-гетероциклических кислот. Для бис-триазинилов также наблюдаются высокие факторы разделения пары Am/Eu (>100), однако основные их недостатки – долгое установление экстракционного равновесия и низкая устойчивость к гидролизу и радиолизу.

Среди азотсодержащих N-гетероциклических экстрагентов особый интерес представляют диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот. Согласно концепции мягких и жестких кислот и оснований Пирсона, они содержат как «жесткие» (карбонильные атомы кислорода), так и «мягкие» (гетероциклические атомы азота) донорные координационные центры. Также данные соединения обладают умеренной основностью по Бренстеду и высокой основностью по Льюису, и способны эффективно связывать катионы металлов в сильноокислых средах. Кроме того, высокая стойкость к окислению и гидролизу позволяет рассматривать диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот как перспективные соединения для выделения и разделения трехвалентных актинидов и лантаноидов. На экстракционные свойства этих экстрагентов можно влиять, варьируя как заместители при амидных атомах азота, так и заместители в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента, что открывает большие возможности для синтеза таких соединений. Считается, что введение электроноакцепторных групп в фенантролиновое ядро способствует увеличению фактора разделения пары Am(III)/Cm(III). Изучение влияния заместителей при амидных атомах азота для диамидов пиридиндикарбоновых кислот и бипиридилдикарбоновых кислот показало, что оптимальными экстракционными свойствами обладают диалкил-дифенилдиамиды, у которых в качестве алкильного радикала находится этил [91]. Введение алкильных радикалов в структуру арильного заместителя приводит как к увеличению экстракционной способности соединений, так и к увеличению растворимости в F-3 [84,86]. Также считается, что увеличение конформационной жесткости экстрагента приводит к увеличению коэффициентов распределения и факторов разделения пары Am/Eu за счет высокой степени предорганизации экстрагента.

Изучение комплексов диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с лантаноидами(III) и Am(III) представляет отдельный интерес, поскольку позволяет глубже понять процессы, происходящие во время экстракции. В литературе мало работ, в которых были получены и описаны монокристаллы комплексов лантаноидов(III) с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот, что объясняется в том числе сложностью процесса получения комплексов и монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа [110,111,113,118–120,139].

Ранее в нашей лаборатории были исследованы экстракционные свойства N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексилфенил)-диамида 1,10-фенантролин-4,7-дициано-2,9-дикарбоновой кислоты и было показано, что он обладает высокой селективностью к америцию в присутствии европия и кюрия ( $SF(\text{Am}/\text{Eu}) \approx 40$ ;  $SF(\text{Am}/\text{Cm}) \approx 6$  при экстракции 0,05 М раствором экстрагента в F-3 из 3 М  $\text{HNO}_3$ ). Несмотря на такие высокие факторы разделения и хорошую



радиационную стойкость, данный экстрагент имеет существенный недостаток – отсутствие селективности к америцию в присутствии других легких лантаноидов, которые содержатся в ВАО. В связи с этим, все еще актуальной задачей являются поиски экстрагента, который будет проявлять селективность в отношении разделения америция и легких лантаноидов, а также пары америций/кюрий. Несмотря на то, что диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот широко исследуются, нет точной корреляции между структурой экстрагента и его свойствами (растворимость, экстракционные свойства). В итоге возможно выделить следующие «проблемные» аспекты, не позволяющие установить такую взаимосвязь:

1. Наибольшим пробелом является отсутствие систематического исследования структуры комплексных соединений с нитратами *f*-элементов и сопоставление этих данных с экстракционными свойствами.

2. Ранее «точечно» была показана важность введения акцепторных заместителей в положения 4 и 7 фенантролинового ядра экстрагента. В данной работе предпринята попытка описать как экстракционные свойства широкой выборки диамидов 1,10-фенантролин-дикарбоновой кислоты (с атомами хлора или водорода в положениях 4 и 7), так и различия и особенности молекулярного строения их комплексных соединений с нитратами лантаноидов.

3. Неоднократно был показан большой вклад конформационной подвижности экстрагентов в эффективность и селективность экстракции. Этот подход требует дальнейшего исследования, поскольку в большинстве работ, представленных на данный момент, изучены полностью предорганизованные экстрагенты. Важным представляется установить влияние меньшей предорганизации экстрагентов на экстракционные свойства. В случае диамидов N-гетероциклических кислот такой предорганизацией можно считать циклические амидные заместители.

4. Также стоит отметить, что наиболее тонкая подстройка свойств может быть осуществлена за счёт использования различных стереоизомерных форм экстрагента. Данные о влиянии стереоизомерии на экстракционные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот отсутствуют в литературе.

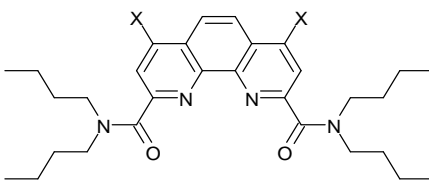
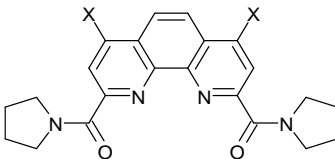
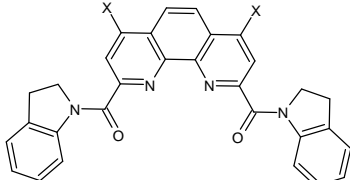
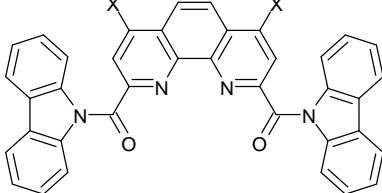
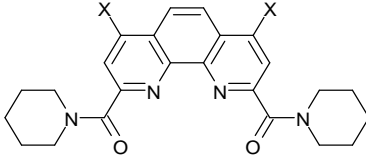
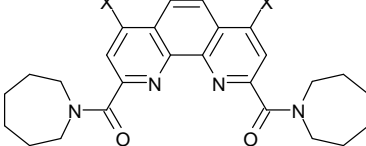
Целью данной работы является установление закономерности «структура экстрагента и/или его комплексного соединения – экстракционные свойства» по каждому из обозначенных выше пунктов.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Реагенты и материалы

Исследованные в данной работе диамиды 1,10-фенантролин-4,7-дикарбоновой кислоты перечислены в таблице 1. Диамиды были синтезированы в лаборатории органического синтеза химического факультета МГУ по методикам, описанным в [90,140].

Таблица 1. Структурные формулы, названия и условные обозначения диамидов, исследуемых в работе.

Х	Название	Структурная формула	Обозначение
Н	N,N,N',N'-тетрабутил-диаимид 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты		TBuPhen
Cl	N,N,N',N'-тетрабутил-диаимид 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты		TBuPhenCl
Диамиды с циклическими заместителями			
Н	9-(пирролидин-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил(пирролидин-1-ил)-метанон		PyrrPhen
Cl	4,7-дихлор-9-(пирролидин-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил(пирролидин-1-ил)метанон		PyrrPhenCl
Cl	(4,7-дихлор-9-(2,3-дигидро-1H-индол-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(2,3-дигидро-1H-индол-1-ил)метанон		IndolinePhenCl
Cl	9H-карбазол-9-ил(9-(9H-карбазол-9-илкарбонил)-4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2-ил)метанон		CarbazolePhenCl
Cl	4,7-дихлор-9-(пиперидин-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил-(пиперидин-1-ил)метанон		PiperidinePhenCl
Cl	Азепан-1-ил(9-(азепан-1-илкарбонил)-4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2-ил)метанон		AzepanePhenCl

Cl	(4,7-дихлор-9-(морфолин-4-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(морфолин-4-ил)метанон		MorphPhenCl
Cl	(4,7-дихлор-9-((4-метилпиперазин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(4-метилпиперазин-1-ил)метанон		MePiperazinePhenCl
Cl	(4,7-дихлор-9-(1,2,3,4-тетрагидрохиолин-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)-(1,2,3,4-тетрагидрохиолин-1-ил)метанон		TetrahydroquinolinePhenCl
H	(2-метилпирролидин-1-ил)(9-((2-метилпирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)метанон		MePyrrPhen
Cl	(4,7-Дихлор-9-((2-метилпирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(2-метилпирролидин-1-ил)метанон		MePyrrPhenCl
H	(2-(трифторметил)пирролидин-1-ил)(9-((2-(трифторметил)пирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)метанон		CF3PyrrPhen
Cl	(4,7-дихлор-9-((2-(трифторметил)пирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(2-(трифторметил)пирролидин-1-ил)метанон		CF3PyrrPhenCl
H	(2-фенилпирролидин-1-ил)(9-((2-фенилпирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)метанон		PhPyrrPhen
Cl	(4,7-Дихлор-9-((2-фенилпирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(2-фенилпирролидин-1-ил)метанон		PhPyrrPhenCl

Для подавления экстракции Mo, Zr, Pd в данной работе также использовались N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин-N,N',N'-триуксусная кислота (Химмед, 98%) и щавелевая кислота (ч., Реахим).

В качестве растворителей в данной работе использовали мета-нитробензотрифторид (F-3) (ОАО «ПИМ-ИНВЕСТ»), ацетонитрил (ACCROS), хлороформ (Реахим, 97%), диэтиловый эфир, 1,2-дихлорэтан, дихлорметан.

Для приготовления водных растворов использовали деионизованную воду (MILLIPORE Simplicity), удельное сопротивление 18 МОм·см. В работе использовалась концентрированная азотная кислота (х.ч., Химмед).

В работе использовались кристаллогидраты нитратов лантаноидов  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ , и иттрия  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma), радионуклиды  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  (ЗАО «Изотоп»).

## 2.2. Жидкостная экстракция

Для определения максимальной растворимости диамидов в F-3 брали навеску диамида и добавляли растворитель до тех пор, пока диамид не растворится. После этого определяли объем раствора и рассчитывали концентрацию.

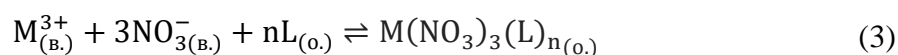
Для определения коэффициента липофильности диамидов  $\log P$  использовали программу ChemSketch.

### 2.2.1. Проведение экстракционных экспериментов

Для проведения экстракционных экспериментов в полипропиленовый эппендорф объемом 1,5 мл помещали 0,5 мл органической фазы и 0,5 мл водной фазы, и интенсивно перемешивали с помощью вортекс-шейкера в термостате при постоянной температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 15 минут. Предварительные кинетические эксперименты показали, что этого времени достаточно для установления экстракционного равновесия, что также было показано ранее в работах [88,94]. После этого для ускорения расслаивания образцы центрифугировали (5 минут, 9000 об/мин) и отбирали аликвоты по 0,4 мл для дальнейшего анализа. Все экстракционные эксперименты были воспроизведены трижды. При значениях коэффициентов распределения  $0,01 < D < 200$  относительная погрешность не превышала 15%.

### 2.2.2. Определение стехиометрии комплексов

Экстракционное равновесие можно описать следующим уравнением:



где нижний индекс (в.) или (о.) указывает на то, что вещество существует в водной или органической фазе,  $M^{3+}$  – ион металла, L – лиганд, n – количество молекул лиганда на ион металла (сольватное число). Константа экстракционного ( $K_{ex}$ ) равновесия выражается как:

$$K_{ex} = \frac{[M(NO_3)_3(L)_n]_{(o.)}}{[M^{3+}]_{(в.)}[NO_3^-]_{(в.)}^3[L]_{(о.)}^n} \quad (4)$$

Коэффициент распределения ионов металла D можно выразить как:

$$D = \frac{[M(NO_3)_3(L)_n]_{(о.)}}{[M^{3+}]_{(в.)}} \quad (5)$$

Подставляя выражение (5) в выражение (4) и преобразовывая выражение (4) в логарифмическую форму, можно получить выражения (6) и (7):

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [L]_{(о.)} + 3 \log [NO_3]_{(в.)} \quad (6)$$

$$\log D = n \log [L]_{(о.)} + C \quad (7)$$

где C – постоянная. Таким образом, при сохранении концентрации азотной кислоты постоянной наклон зависимости логарифма коэффициента распределения ( $\log D$ ) от логарифма исходной концентрации лиганда ( $\log [L]_{(о.)}$ ) равен количеству молекул лиганда в экстрагируемом комплексе.

Для определения сольватных чисел строили зависимости коэффициентов распределения от концентрации диамида. Кажущееся сольватное число определяли как тангенс угла наклона зависимости  $\lg D$  от  $\log [L]$ . Концентрации диамидов составляли от 0,0001 до 0,5 моль/л, содержание азотной кислоты в равновесных водных фазах – 3 моль/л.

### 2.2.3. Методы определения содержания металлов

#### *Гамма-спектрометрия*

Содержание  $^{241}\text{Am}$  ( $E_\gamma = 59,5$  кэВ) и  $^{152}\text{Eu}$  ( $E_\gamma = 121,1$  кэВ) определяли гамма-спектрометрическим методом с использованием высокочистого германиевого детектора GR 3020 (Canberra Ind.). Коэффициенты распределения рассчитывали, как отношение скорости счета в органической фазе к скорости счета в водной фазе. Содержание радионуклидов в исходной водной фазе составляло ~ 1500-2500 Бк/мл.

#### *Альфа-спектрометрия*

Содержание  $^{241}\text{Am}$  ( $E_\alpha = 5637$  кэВ),  $^{243}\text{Am}$  ( $E_\alpha = 5438,2$  кэВ),  $^{244}\text{Cm}$  ( $E_\alpha = 5901,6$  кэВ) в исходной водной фазе и в равновесной водной фазе после экстракции определяли с помощью альфа-спектрометрии с использованием альфа-спектрометра модели 7401 с кремниевым детектором (Canberra Ind.). Поскольку для альфа-спектрометрии важно наличие тонкослойного образца, предварительная пробоподготовка включала следующие стадии:

- 1) в отобранную аликвоту водной фазы (0,4 мл) добавляли 100 мкл 0,1 М раствора церия и 3 мл концентрированной фтороводородной кислоты; полученную смесь встряхивали и оставляли на 30 минут для осаждения фторидов;
- 2) подготавливали прибор для фильтрования (фильтр Resolve 0,1 мкм, диаметр 25 мм);
- 3) для активации фильтра пропускали несколько капель этилового спирта, после чего промывали 2-3 мл деионизированной воды;
- 4) пропускали через фильтр ранее подготовленный образец;
- 5) промывали образец 2-3 мл деионизированной воды и 1-2 мл этилового спирта;
- 6) с помощью пинцета извлекали фильтр и помещали на чашку Петри, приклеивая двусторонним скотчем;
- 7) полученный образец сушили на воздухе, после чего помещали в камеру альфа-спектрометра и измеряли скорость счета.

Коэффициенты распределения рассчитывали по следующей формуле:

$$D = \frac{I_0 - I}{I} \quad (6)$$

где  $I_0$  – скорость счета исходной водной фазы,  $I$  – скорость счета равновесной водной фазы после экстракции. Содержание радионуклидов в исходной водной фазе составляло 1000-2000 Бк/мл.

#### *Атомно-эмиссионная спектрометрия*

Для определения содержания лантаноидов в исходной водной фазе и в водной фазе после экстракции использовали атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (Agilent ICP-OES 720). Коэффициенты распределения лантаноидов рассчитывали по следующей формуле:

$$D = \frac{C_0 - C}{C} \quad (7)$$

где  $C_0$  – концентрация лантаноида в исходной водной фазе,  $C$  – концентрация лантаноида в равновесной водной фазе после экстракции. Суммарная исходная концентрация лантаноидов составляла  $10^{-3}$  моль/л.

### **2.3. Синтез и анализ комплексных соединений и монокристаллов**

#### **2.3.1. Синтез и анализ комплексных соединений**

К 1 мл раствора лиганда (0,1 ммоль) в хлороформе при перемешивании прикапывали 1 мл раствора нитрата лантаноида (0,1 ммоль) в сухом ацетонитриле. После этого реакционную смесь концентрировали в вакууме (~20 Торр) до 1/5 от исходного объема. Затем обрабатывали 2-3 мл диэтилового эфира, образовавшийся осадок комплекса отфильтровывали и промывали свежей порцией эфира. После чего полученный комплекс сушили на воздухе, а затем при 80°C при ~2 Торр.

Для подтверждения того, что полученные порошки являются комплексными соединениями, а не механической смесью, использовали методы ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также определяли температуру плавления.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Scientific) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным оптическим элементом. Разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ , количество сканов 32.

Масс-спектры регистрировали на приборах MicroTof Bruker Daltonics и Orbitrap Elite.

Температуру плавления определяли с помощью прибора Büchi melting point apparatus Model B-545.

### 2.3.2. Синтез и анализ монокристаллов

Монокристаллы комплексов лантаноидов и иттрия с диамидом TBuPhen, а также комплексов La, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu с диамидом TBuPhenCl были получены при медленной изотермической ( $25^\circ\text{C}$ ) перекристаллизации из ацетонитрила ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Монокристаллы комплексов Dy, Ho и Er с диамидом TBuPhenCl были получены при медленной изотермической ( $25^\circ\text{C}$ ) перекристаллизации из смеси ацетонитрил + толуол ( $\text{CH}_3\text{CN} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ). Монокристалл комплекса Sm с диамидом TBuPhenCl был получен при медленной изотермической ( $25^\circ\text{C}$ ) перекристаллизации из смеси ацетонитрил + хлороформ + дихлорэтан ( $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CHCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ). Монокристалл комплекса Nd с диамидом TBuPhenCl был получен при медленной изотермической ( $25^\circ\text{C}$ ) перекристаллизации из дихлорметана ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Монокристаллы комплексов MePyrrPhen\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и MePyrrPhen\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> были получены при медленной изотермической ( $25^\circ\text{C}$ ) перекристаллизации из дейтерированного ацетонитрила ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Рентгеноструктурный анализ проводился в Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН и МГУ им. М.В.Ломоносова.

Полученные монокристаллы также были проанализированы с помощью оптического микроскопа Bresser Advance ICD 10x-160x.

### 3. Обсуждение результатов

При подготовке данной главы диссертационной работы использованы публикации автора, в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. Lempert P.S., Matveev P.I., Yatsenko A.V., **Evsiunina 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., Ustyniuk 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.

2. Lempert P.S., **Evsiunina M.V.**, Nelyubina Y.V., Isakovskaya K.L., Khrustalev V.N., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Matveev P.I., Ustyniuk 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.

3. Ustynyuk Y.A. Lempert P.S., Roznyatovsky V.A., Lyssenko K.A., Gudovannyi A.O., Matveev P.I., Khult E.K., **Evsiunina 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.

4. Lempert P.S., **Evsiunina 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., Ustynyuk 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.

Особый интерес представляет установление закономерностей «структура-свойства» для экстрагентов на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот, поскольку это позволит синтезировать органические молекулы с заданными экстракционными свойствами или необходимой растворимостью. В данной работе было решено провести масштабное исследование влияния типа заместителя на экстракционные характеристики диамидов, их растворимость и комплексообразование с *f*-элементами.

#### 3.1. Экстракционные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

##### 3.1.1. 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 [116–118]. В данной работе были исследованы экстракционные свойства серии экстрагентов на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с циклическими заместителями при амидных атомах азота. В таблице 2 представлены структурные



формулы экстрагентов и их растворимость в F-3, а также коэффициент липофильности  $\log P$ , который равен логарифму коэффициента распределения вещества между октанолом и водой.

Диамид **TBuPhenCl** также использовался в данных экспериментах как нециклический аналог.

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

Структурная формула	Условное обозначение	Растворимость в F-3, моль/л	$\log P$
	PyrrolidinePhenCl	0,015	1,71±1,32
	PiperidinePhenCl	0,020	2,84±1,32
	AzepanePhenCl	0,023	3,96±1,33
	IndolinePhenCl	0,0008	5,18±1,33
	CarbazolePhenCl	0,0002	10,71±1,38
	MorphPhenCl	0,015	-0,26±1,36
	MePiperazinePhenCl	0,018	0,66±1,40
	TetrahydroquinolinePhenCl	0,002	6,19±1,33

Наибольшей растворимостью обладают диамиды с алифатическими заместителями при амидных атомах азота. При переходе от **PyrrPhenCl** к **PiperidinePhenCl** и, затем, к **AzepanePhenCl** происходит увеличение количества атомов углерода в заместителе и увеличение растворимости диамидов в F-3. Введение арильного фрагмента в структуру заместителя приводит к резкому уменьшению растворимости в F-3. Следует отметить, что растворимость больше 0,01 моль/л необходима для целевого использования соединений в экстракционных системах для выделения актинидов.

Обычно для первичной оценки экстракционной эффективности и селективности экстрагентов проводят экстракцию модельной пары Am(III)/Eu(III). Для данной серии диамидов была исследована экстракция Am(III) и Eu(III) насыщенными растворами диамидов в F-3 из 3 М HNO<sub>3</sub> (рис. 22). Замыкание заместителей в пирролидиновый цикл приводит к увеличению как коэффициентов распределения, так и фактора разделения пары Am(III)/Eu(III) относительно нециклического аналога **TBuPhenCl**, у которого 4 бутильных заместителя. Диамид с пирролидиновыми заместителями **PyrrPhenCl** 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 ( $SF_{Am/Eu} = 11,7$  для **PyrrPhenCl** и 1,8 для **PiperidinePhenCl**). Такие же закономерности наблюдались и при изучении зависимостей коэффициентов распределения от концентрации азотной кислоты (рис. 23, таблица 3). Коэффициенты распределения для обоих диамидов увеличиваются с увеличением содержания азотной кислоты в интервале 1-5 моль/л, что ранее также наблюдалось для диамидов 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты [90,100]. При экстракции диамидами **MorphPhenCl** и **MePiperazinePhenCl** происходило образование третьей фазы в виде белых осадков, что может быть связано с тем, что данные соединения достаточно гидрофильны (низкие значения log P).

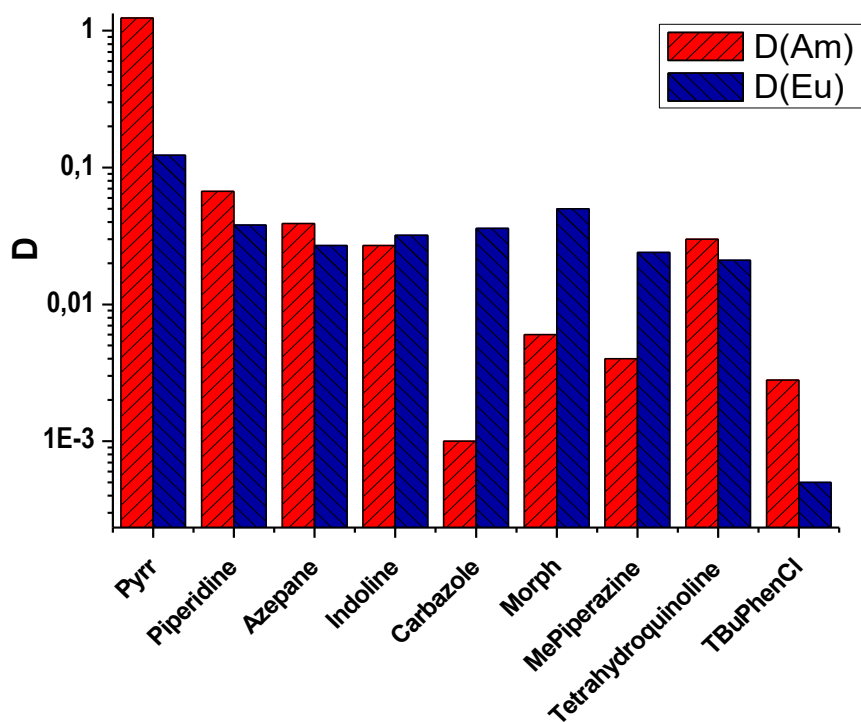


Рис. 22. Коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III) при экстракции насыщенными растворами диамидов в F-3 из 3 М HNO<sub>3</sub>. В случае TBuPhenCl – 0,015 моль/л в F-3.

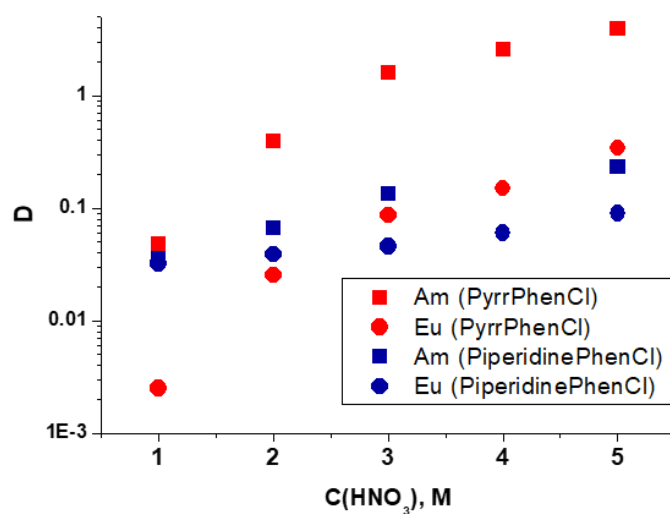


Рис. 23. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,015 М PyrrPhenCl и 0,02 М PiperidinePhenCl в F-3.

Таблица 3. Коэффициенты разделения Am(III)/Eu(III) при экстракции 0,015 М PyrrPhenCl и 0,02 М PiperidinePhenCl в F-3 в зависимости от концентрации азотной кислоты.

Диамид	C(HNO <sub>3</sub> ), М				
	1	2	3	4	5
PyrrPhenCl	1,4	5,9	12	12	12
PiperidinePhenCl	0,1	0,7	2	4	4

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(Am/Eu) становится меньше 1 для диамидов **IndolinePhenCl** и **CarbazolePhenCl**.

При экстракции из азотнокислых растворов для данных диамидов были получены низкие коэффициенты распределения Am и Eu (< 0,1 для всех диамидов, кроме **PyrrPhenCl**), что не позволяет сравнить их экстракционные свойства. Известно, что при экстракции из растворов хлорной кислоты коэффициенты распределения для полидентатных лигандов резко увеличиваются («перхлоратный эффект»), поэтому были определены коэффициенты распределения Am и Eu при экстракции из хлорной кислоты различной концентрации (таблица 4). Можно заметить, что перхлоратный эффект проявляется для диамидов с алифатическими заместителями при амидном атоме азота и практически не проявляется для диамидов, в структуре заместителей которых конденсированное бензольное кольцо (**IndolinePhenCl**, **CarbazolePhenCl**) или гетероатом (**MorphPhenCl**, **MePiperazinePhenCl**) при амидном атоме азота.

Таблица 4. Зависимость коэффициентов распределения и факторов разделения Am/Eu от концентрации хлорной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции насыщенными растворами диамидов в F-3.

Диамид	0,1 М HClO <sub>4</sub>			0,5 М HClO <sub>4</sub>		
	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)
IndolinePhenCl	0,002	0,021	0,1	0,003	0,019	0,1
CarbazolePhenCl	0,002	0,018	0,1	0,002	0,019	0,1
PyrrPhenCl	0,64	0,047	13,4	14,4	0,56	25,5
PiperidinePhenCl	0,023	0,021	1,1	0,33	0,024	14,1
MorphPhenCl	0,004	0,017	0,2	0,006	0,023	0,3
AzepanePhenCl	0,005	0,015	0,3	0,069	0,021	3,2
MePiperazinePhenCl	0,001	0,021	0,1	0,008	0,015	0,6
Диамид	1 М HClO <sub>4</sub>			3 М HClO <sub>4</sub>		
	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)
IndolinePhenCl	0,007	0,013	0,6	0,033	0,023	1,4
CarbazolePhenCl	0,002	0,020	0,1	0,002	0,015	0,1
PyrrPhenCl	40,2	1,44	27,9	89,1	40,0	2,2
PiperidinePhenCl	0,51	0,037	13,8	7,04	0,12	59,8
MorphPhenCl	0,021	0,031	0,7	0,011	0,019	0,6
AzepanePhenCl	0,037	0,025	1,5	2,46	0,063	39,2
MePiperazinePhenCl	0,005	0,023	0,2	0,003	0,016	0,2

Чтобы посмотреть, сохраняются ли полученные тренды при более высоких концентрациях диамидов, для **PyrrPhenCl**, **PiperidinePhenCl** и **AzepanePhenCl** также были проведены экстракционные эксперименты, в которых в качестве растворителя использовали хлороформ (таблица 5). Диамид с пирролидиновыми заместителями также проявляет бóльшую

экстракционную способность, по сравнению с диамидами, у которых в заместителях на одну или две метилиновые группы больше.

Таблица 5. Коэффициенты распределения и факторы разделения пары Am/Eu при экстракции насыщенными растворами PyrrPhenCl, PiperidinePhenCl, AzepanePhenCl в CHCl<sub>3</sub> из 3 М HNO<sub>3</sub>.

Диамид	Концентрация, М	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)
PyrrPhenCl	0,33	0,48	0,081	5,9
PiperidinePhenCl	0,4	0,20	0,033	6,0
AzepanePhenCl	0,67	0,19	0,035	5,3

Поскольку для диамида **PyrrPhenCl** были получены наилучшие экстракционные результаты среди данной серии, было решено для данного диамида также исследовать разделение пары Am/Cm. С помощью альфа-спектрометрии были установлены коэффициенты распределения и факторы разделения Am и Cm при экстракции из растворов азотной кислоты различной концентрации (таблица 6). Максимальный фактор разделения 3,8 достигается при экстракции из 1 М HNO<sub>3</sub>, однако при этом коэффициент распределения Am меньше 1.

Таблица 6. Значения коэффициентов распределения и факторов разделения пары Am/Cm при экстракции 0,015 М PyrrPhenCl в F-3.

C(HNO <sub>3</sub> ), М	D(Am)	D(Cm)	SF(Am/Cm)
1	0,13	0,03	3,8±0,1
2	0,30	0,10	3,1±0,1
3	1,2	0,46	2,7±0,1

Таким образом, замыкание заместителей при амидных атомах азота в цикл привело к улучшению экстракционных свойств диамидов, при этом наибольший интерес среди изученной серии соединений представляет диамид с пирролидиновыми заместителями **PyrrPhenCl**. Поэтому было решено изучить экстракционные свойства производных **PyrrPhenCl**, у которых есть заместители в альфа-положении пирролидинового цикла.

### 3.1.2. Экстракционные свойства производных PyrrPhen(Cl)

В данной части работы были изучены экстракционные свойства производных диамида с пирролидиновыми заместителями, которые в альфа-положении содержали электронодонорные (CH<sub>3</sub>), электроноакцепторные группы (CF<sub>3</sub>) или объемный фенильный заместитель (Ph) (таблица 7). Кроме того, было изучено влияние атомов хлора, обладающих отрицательным индуктивным эффектом, в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента на экстракционные свойства диамидов. Как видно из таблицы, введение атомов хлора в структуру фенантролинового ядра приводит к увеличению липофильности, однако несмотря на это растворимость диамидов в F-3 уменьшается.

Таблица 7. 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	X	Условное обозначение	Растворимость в F-3, моль/л	log P
	H	PyrrPhen	0,13	- 0,08
	Cl	PyrrPhenCl	0,015	1,71
	H	MePyrrPhen	0,04	0,90
	Cl	MePyrrPhenCl	0,02	2,69
	H	PhPyrrPhen	0,02	3,05
	Cl	PhPyrrPhenCl	0,01	4,84
	H	CF3PyrrPhen	0,34	0,90
	Cl	CF3PyrrPhenCl	0,02	2,69

### 3.1.2.1. Экстракция Am/Eu

Для данной серии диамидов были определены коэффициенты распределения и факторы разделения пары Am/Eu при экстракции насыщенными растворами диамидов в F-3 из 3 М HNO<sub>3</sub> (таблица 8). Также для сравнения в таблице представлены коэффициенты распределения Am и Eu при экстракции нециклическими аналогами **TBuPhen** и **TBuPhenCl** (C(L) = 0,5 М) из 3 М HNO<sub>3</sub>.

Таблица 8. Коэффициенты распределения Am и Eu при экстракции насыщенными растворами диамидов в F-3 из 3 М HNO<sub>3</sub>.

Диамид	C(L), М	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)
TBuPhen	0,5	5,8	0,6	9
PyrrPhen	0,13	0,8	0,07	11
MePyrrPhen	0,04	11,0	0,5	21
PhPyrrPhen	0,02	262	9,3	28
CF3PyrrPhen	0,34	0,09	0,004	22
TBuPhenCl	0,5	0,13	0,02	6,5
PyrrPhenCl	0,015	1,4	0,12	12
MePyrrPhenCl	0,02	0,9	0,06	15
PhPyrrPhenCl	0,01	0,7	0,06	12,5

При переходе от нециклического диамида **TBuPhen** к диамиду с самыми объемными заместителями **PhPyrrPhen** происходит увеличение фактора разделения пары Am/Eu. Для диамидов с атомами хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента факторы разделения и коэффициенты распределения Am и Eu выше, чем для нециклического тетрабутильного диамида **TBuPhenCl**, однако максимальное значение  $SF(Am/Eu)$  наблюдается для 2-метилпирролидинового диамида **MePyrrPhenCl**. Введение электронодонорной метильной или объемной фенильной группы в пирролидиновый фрагмент приводит к увеличению эффективности экстракции и факторов разделения пары Am/Eu: **MePyrrPhen** экстрагирует Am и Eu лучше, чем незамещенный **PyrrPhen**, растворимость и концентрация которого втрое больше. Введение электроноакцепторной  $CF_3$ -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. 24). Введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента приводит к уменьшению растворимости диамидов в F-3, и предельная растворимость **CF3PyrrPhenCl** составляет 0,02 М. При такой концентрации диамида не удалось определить содержание Am/Eu в органической фазе. Таким образом, введение электроноакцепторной  $CF_3$ -группы приводит к ухудшению экстракционных свойств диамидов и поэтому **CF3PyrrPhen** и **CF3PyrrPhenCl** не участвовали в дальнейших экстракционных экспериментах. Стоит отметить, что при экстракции диамидами **PyrrPhen** и **MePyrrPhen** происходило образование третьей фазы, что может быть связано с низкими значениями  $\log P$  (таблица 7).

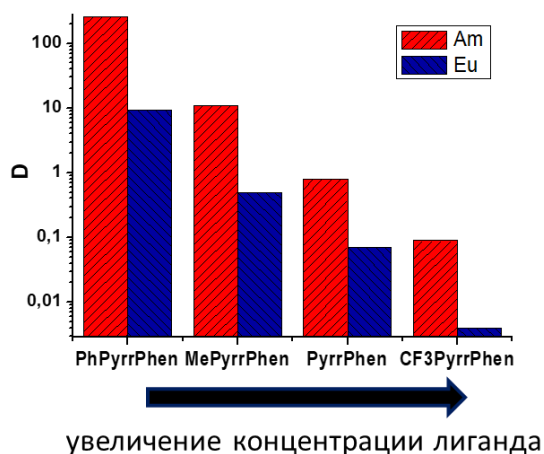


Рис. 24. Коэффициенты распределения Am и Eu при экстракции из 3 М  $HNO_3$  насыщенными растворами диамидов на основе PyrrPhen.

Чтобы корректно сравнить экстракционные свойства диамидов, были также проведены эксперименты при одинаковом содержании диамида в органической фазе – 0,01 М в F-3 (рис. 25, таблица 9).

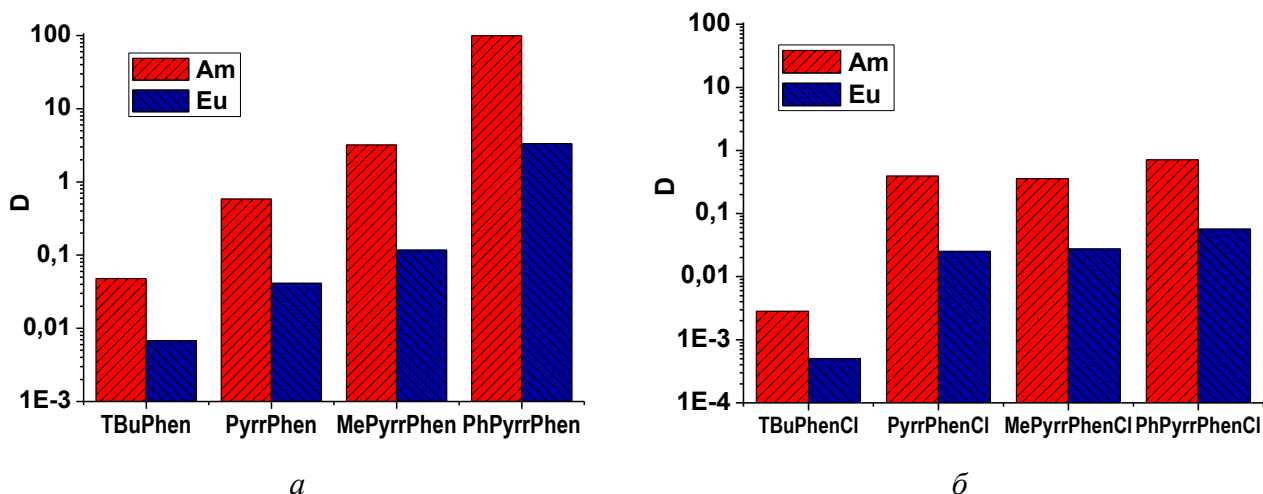


Рис. 25. Коэффициенты распределения Am и Eu при экстракции из 3 М HNO<sub>3</sub> 0,01 М растворами диамидов в F-3: *a* – диамида без атомов хлора в фенантролиновом фрагменте; *б* – диамида с атомами хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента.

Таблица 9. Коэффициенты разделения пары Am/Eu при экстракции 0,01 М растворами диамидов в F-3 из 3 М HNO<sub>3</sub>.

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

Общие тенденции наблюдаются и при одинаковой концентрации диамидов: 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 оттягиванием атомами хлора электронной плотности с фенантролиновых атомов азота, 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 влияния на коэффициенты распределения и фактора разделения пары Am/Eu. При одинаковой концентрации диамида 0,01 М наибольшими экстракционными свойствами и наибольшей селективностью обладает **PhPyrrPhen**, для которого  $D(\text{Am}) = 99,0$ , а  $SF(\text{Am}/\text{Eu}) = 30$ .

### 3.1.2.2. Влияние концентрации HNO<sub>3</sub>

Для более полного сравнения экстракционных свойств были также построены зависимости коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе (рис. 26). Для диамидов без атомов хлора в фенантролиновом



фрагменте наблюдается максимум экстракции при концентрации азотной кислоты 3-4 моль/л. Уменьшение коэффициентов распределения при большем содержании азотной кислоты, вероятно, связано с протонированием экстрагента и уменьшением его свободной концентрации. Введение электроноакцепторных атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового ядра снижает брэнстедовскую основность диамида, в результате чего наблюдается увеличение коэффициентов распределения во всем исследованном диапазоне концентраций азотной кислоты (1-6 М), что также наблюдалось и в других исследованиях с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот [90,100] и для экстрагентов на основе бис-триазилил фенантролинов [78].

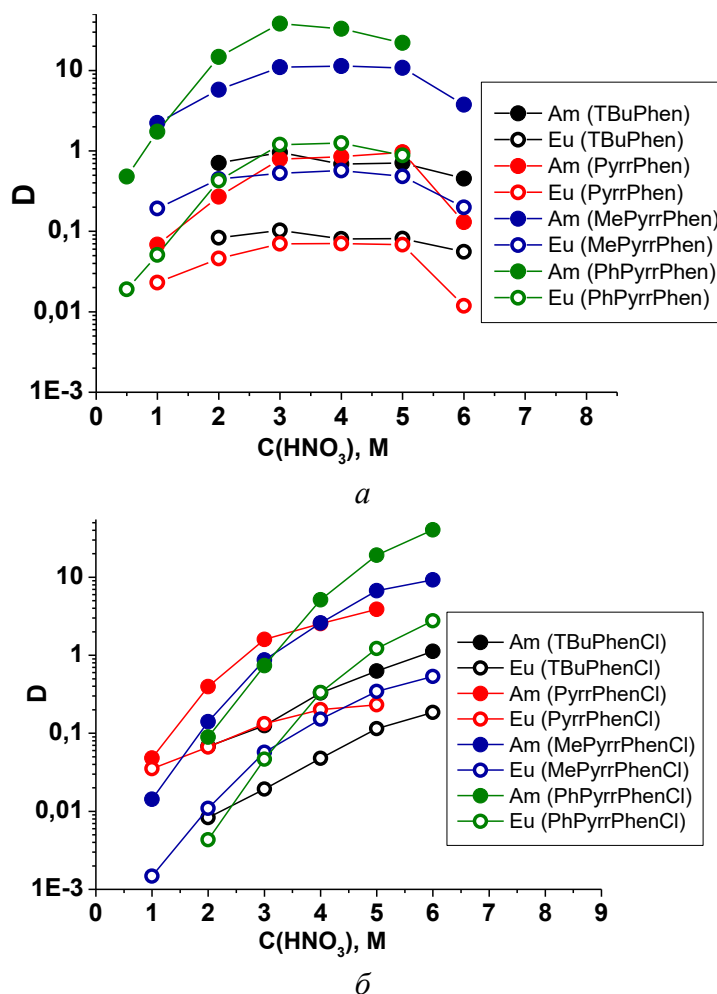


Рис. 26. Зависимость коэффициентов распределения Am и Eu от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,01 М растворами диамидов в F-3: *а* – диамиды без атомов хлора в фенантролиновом фрагменте; *б* – диамиды с атомами хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента.

### 3.1.2.3. Экстракция лантаноидов

Чтобы понять, можно ли использовать данные экстрагенты для отделения америция от лантаноидов, для данной серии диамидов была также изучена экстракция всего ряда лантаноидов (кроме прометия). Для диамидов **TBuPhen**, **PyrrPhen**, **MePyrrPhen** и **PhPyrrPhen** экстракцию лантаноидов проводили из 3 М HNO<sub>3</sub>, для диамидов с атомами хлора в 4,7-положениях

фенантролинового фрагмента (**TBuPhenCl**, **PyrrPhenCl**, **MePyrrPhenCl** и **PhPyrrPhenCl**) экстракцию проводили из 5 М  $\text{HNO}_3$  (рис. 27).

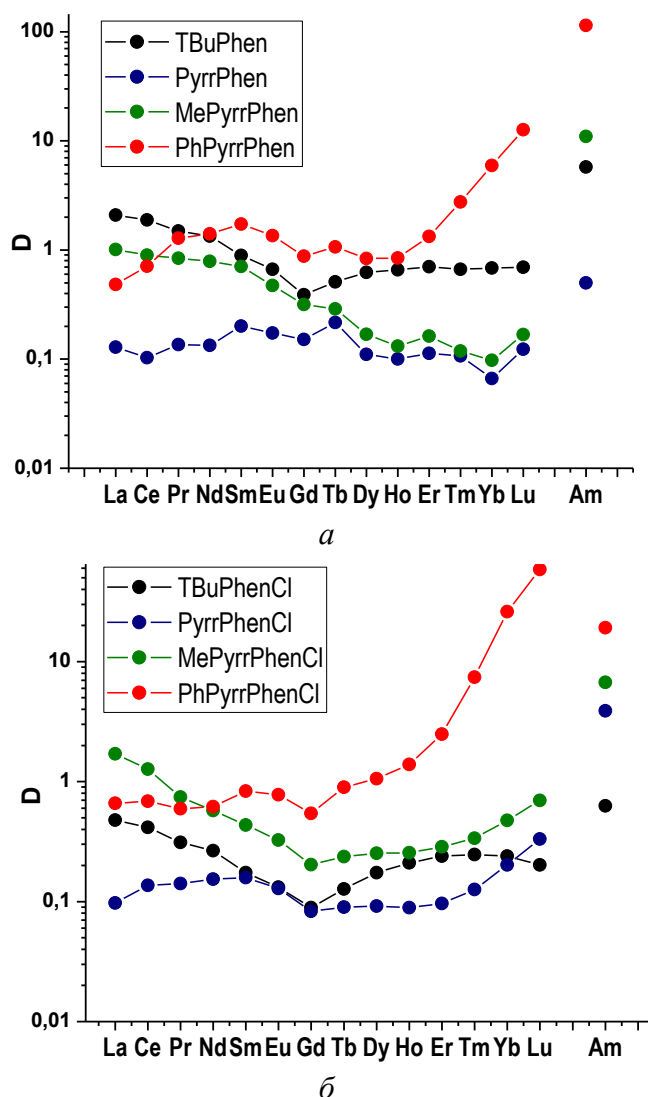


Рис. 27. Коэффициенты распределения лантаноидов(III) и Am(III) при экстракции: *a* – 0,5 М **TBuPhen**, 0,1М **PyrrPhen**, 0,04М **MePyrrPhen**, 0,01М **PhPyrrPhen** из 3М  $\text{HNO}_3$ ; *б* – 0,5 М **TBuPhenCl**, 0,01М **PyrrPhenCl**, 0,02М **MePyrrPhenCl**, 0,01М **PhPyrrPhenCl** из 5М  $\text{HNO}_3$ .

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** [110]. 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 [90]. 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**.

Стоит отметить, что высокоактивные отходы могут содержать лантаноиды от La до Gd. Для трансмутирования необходимо отделить америций от этих лантаноидов, поскольку они являются «нейтронными ядами». Факторы разделения америция и лантаноидов представлены в таблице 10. Максимальные значения факторов разделения америция и легких лантаноидов (La-Gd) наблюдаются для диамида **PhPyrrPhen**: SF(Am/Ln) находятся в диапазоне 66-236, что значительно больше, чем для N',N''-диэтил-N',N''-дифенил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамида, для которого SF(Am/Ln) принимает значения от 1 (SF(Am/La)) до 55 (SF(Am/Lu)) [110]. Для **MePyrrPhen**, **PhPyrrPhen**, **PyrrPhenCl** и **PhPyrrPhenCl** коэффициенты разделения пар Am/La-Gd > 10 (таблица 10), что позволяет использовать данные диамиды для отделения Am от лантаноидов.

Таблица 10. Факторы разделения Am/Ln при экстракции 0,5 М TBuPhen, 0,1М PyrrPhen, 0,04М MePyrrPhen, 0,01М PhPyrrPhen из 3М HNO<sub>3</sub> и 0,5 М TBuPhenCl, 0,01М PyrrPhenCl, 0,02М MePyrrPhenCl, 0,01М PhPyrrPhenCl из 5М HNO<sub>3</sub>.

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 диамида с фенилпирролидиновыми заместителями наблюдается необычная зависимость коэффициентов распределения от порядкового номера лантаноида: коэффициенты распределения возрастают с увеличением порядкового номера лантаноидов, что не характерно для ранее изученных диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот. Чтобы посмотреть, сохраняется ли данная зависимость в других условиях, для диамида **PhPyrrPhen** были проведены эксперименты по определению коэффициентов распределения лантаноидов в зависимости от концентрации азотной кислоты (рис. 28). В качестве органической фазы использовали 0,01 М раствор диамида в F-3. Из полученных данных видно, что экстракционные тренды сохраняются при экстракции из 1, 2, 3 М HNO<sub>3</sub>. При увеличении концентрации азотной кислоты в диапазоне 0,5-3 моль/л коэффициенты распределения лантаноидов увеличиваются. Однако при дальнейшем увеличении концентрации азотной кислоты до 4 моль/л происходит уменьшение коэффициентов распределения лантаноидов, что

также наблюдалось при экстракции Am(III), и меняется характер зависимости от порядкового номера. Такое изменение экстракции может быть связано с протонированием диамида.

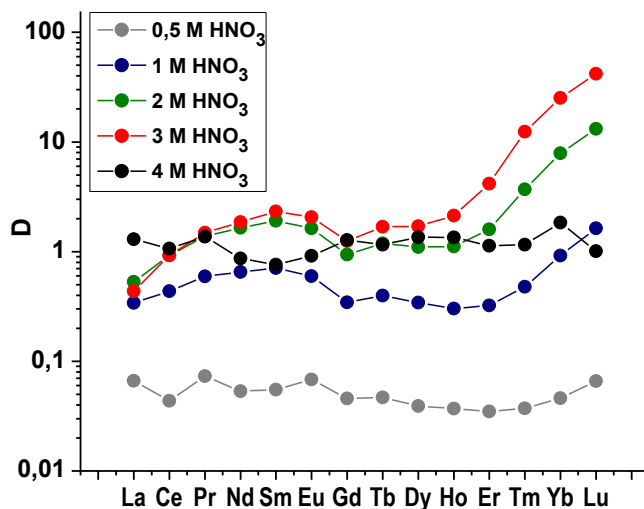
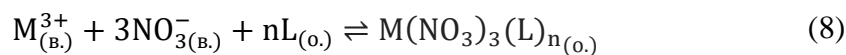


Рис. 28. Коэффициенты распределения лантаноидов(III) при экстракции 0,01 М PhPyrrPhen из азотнокислых растворов различной концентрации.

### 3.1.2.4. Определение сольватных чисел

Процесс комплексообразования при жидкостной экстракции можно записать следующим образом:



Для определения состава экстрагируемых комплексов были определены сольватные числа (СЧ, n) америция(III) и европия(III) с помощью метода сдвига равновесия (таблица 11). В качестве водной фазы использовали 3 М HNO<sub>3</sub>, в качестве органической фазы – растворы диамидов в F-3.

Таблица 11. Сольватные числа Am(III) и Eu(III) при экстракции из 3 М HNO<sub>3</sub>.

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. Как видно из таблицы, сольватные числа америция и европия для всех диамидов, кроме **PhPyrrPhen**, находятся в диапазоне 1-1,3, то есть в органической фазе может существовать две частицы  $L^*M(NO_3)_3$  и  $L_2^*M(NO_3)_3$ , причем преобладает комплекс с соотношением лиганд:металл 1:1. Для диамида **PhPyrrPhen**, сольватные числа америция и европия оказались около 1,8, что может свидетельствовать 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. 29а). Оказалось, что коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III) уменьшаются с увеличением времени контакта фаз, что может быть связано с тем, что комплексы данного диамида частично переходят в водную фазу (рис. 29б).

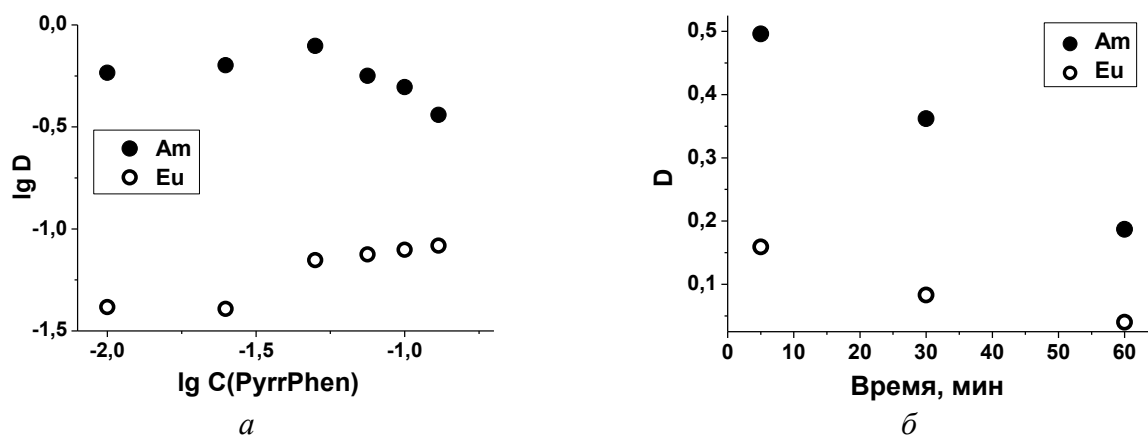


Рис. 29. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III): *а* – от логарифма концентрации PyrrPhen в F-3; *б* – от времени контакта фаз при экстракции 0,1 М PyrrPhen в F-3. Водная фаза – 3 М HNO<sub>3</sub>.

Для **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 HNO<sub>3</sub> (таблица 12). 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 [110].

Таблица 12. Сольватные числа лантаноидов для диамидов TBUPhen и PhPyrrPhen при экстракции из 3 М HNO<sub>3</sub>.

Лантаноид	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
TBUPhen [110]	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

### 3.1.2.5. Экстракция Am/Cm

Для данной серии экстрагентов (кроме диамида **PyrrPhen**) также были определены коэффициенты распределения и факторы разделения пары Am/Cm при экстракции из 3 М HNO<sub>3</sub> (таблица 13). Для диамидов без атома хлора SF(Am/Cm) близко к 2. При введении атомов хлора в фенантролиновый фрагмент наблюдается небольшое увеличение факторов разделения пары Am/Cm до 3. 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 диамида уступают по своей селективности N,N'-диэтил-N,N'-ди(п-гексилфенил)-4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамиду, который демонстрирует SF(Am/Cm) = 6,5 [100].

Таблица 13. Коэффициенты распределения и факторы разделения пары Am/Cm при экстракции из 3 М HNO<sub>3</sub>.

Диамид	C(L), М	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	0,43	0,16	2,8±0,3
MePyrrPhenCl	0,015	0,7	0,21	3,3±0,2
PhPyrrPhenCl	0,01	0,6	0,20	3,0±0,2

### 3.1.2.6. Выделение Am(III) из раствора-имитатора ВАО

Для исследованных ранее диаминов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот характерна высокая экстракция легких лантаноидов, что подавляет экстракцию Am(III) из растворов с высоким содержанием РЗЭ. 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 14). Были определены коэффициенты распределения основных компонентов раствора-имитатора ВАО при экстракции растворами **PhPyrrPhen** в F-3 с различной концентрацией (таблица 15). Для подавления экстракции Zr, Pd и Mo использовали щавелевую кислоту и полиаминокарбоксилат ГЕДТА (N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин-N,N',N'-триуксусная кислота).

Таблица 14. 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	<sup>241</sup> Am	Индикаторные количества
Zr	0,18	Nd	4,72		
Pd	0,49	Sm	1,27	HNO <sub>3</sub>	3 моль/л

Таблица 15. Коэффициенты распределения компонентов раствора-имитатора ВАО при экстракции диамидом PhPyrPhen из 3 М HNO<sub>3</sub>.

Катион	D без ГЕДТА и H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				D в присутствии 0,05 М ГЕДТА + 0,1 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
	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 **PhPyrPhen** в F-3, а также 0,05 М ГЕДТА и 0,1 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в водной фазе позволяют выделить Am(III) из раствора-имитатора ВАО с факторами селективности больше 10 по отношению к лантаноидам(III). При этом коэффициенты распределения Am(III) больше 1, в то время как коэффициенты распределения остальных компонентов ВАО меньше 1.

### 3.1.3. Экстракционные свойства стереоизомеров

Наиболее тонкая подстройка экстракционных свойств возможна с помощью использования индивидуальных стереоизомеров. Введение заместителей в  $\alpha$ -положение пирролидинового фрагмента приводит к появлению в молекулах диамидов двух хиральных центров, в результате чего  $\alpha$ -пирролидинзамещенные диамиды могут существовать в виде мезо-формы, R,R- и S,S-изомеров (рис. 30). Поскольку ранее было показано, что стереоизомеры могут проявлять разные экстракционные свойства, особой интерес представляло сравнение координационных свойств  $\alpha$ -замещенных пирролидиновых диамидов.

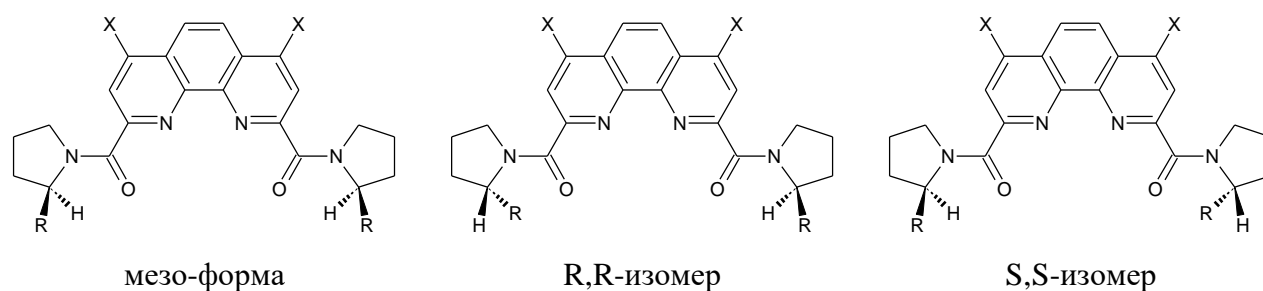


Рис. 30. Диастереомеры  $\alpha$ -пирролидинзамещенных диамидов.

Ранее изученные диамиды **MePyrrPhen** и **MePyrrPhenCl** представляют собой смесь 55% мезоформы и 45% рацемата. Для метилпирролидиновых диамидов (**MePyrrPhen** и **MePyrrPhenCl**) были получены индивидуальные R,R-изомеры и изучены их экстракционные свойства. Растворимость индивидуальных 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.

Были установлены коэффициенты распределения Am и Eu при экстракции из 3 М HNO<sub>3</sub> (таблица 16). Коэффициенты распределения для индивидуальных R,R-изомеров ниже, чем для смеси, как для **MePyrrPhen**, так и для **MePyrrPhenCl**.

Таблица 16. Значения коэффициентов распределения Am и Eu при экстракции из 3 М HNO<sub>3</sub>. Органическая фаза – 0,01 М растворы диамидов в F-3.

Диамид	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)	Диамид	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)
MePyrrPhen (смесь)	3,2	0,12	27,2	MePyrrPhenCl (смесь)	0,36	0,03	13,0
MePyrrPhen (R,R-изомер)	1,2	0,06	21,5	MePyrrPhenCl (R,R-изомер)	0,21	0,015	14,1

Однако, чтобы точно говорить о каком-либо изомерном эффекте, экстракционный эксперимент был расширен и также было изучено влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию Am и Eu (рис. 31). Разница в экстракционных свойствах стереоизомеров диамида **MePyrrPhen** больше, чем стереоизомеров диамида **MePyrrPhenCl**. 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 различных 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.



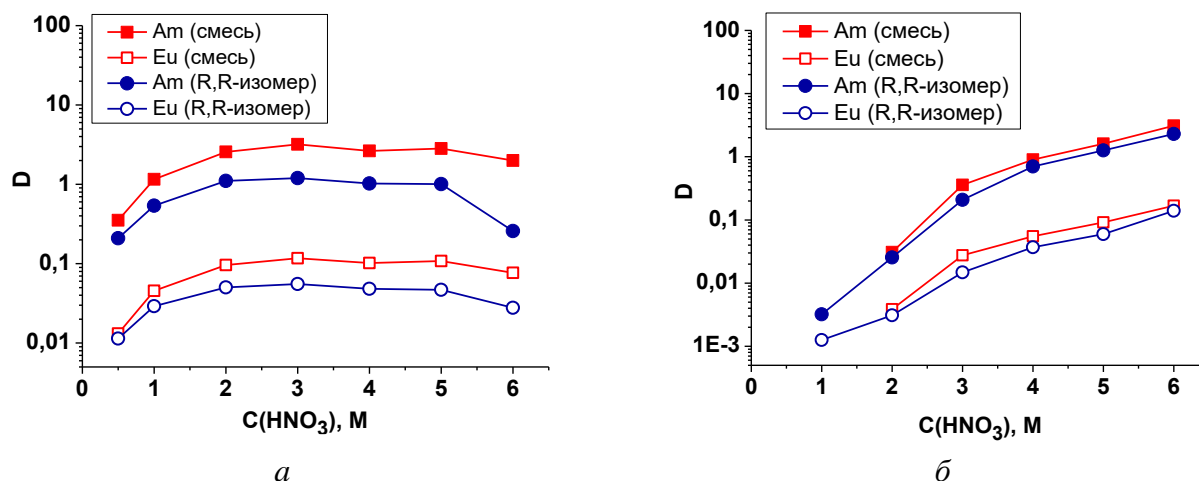


Рис. 31. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции: *a* – 0,01 М MePyrrPhen (R,R-изомер и смесь); *б* – 0,01 М MePyrrPhenCl (R,R-изомер и смесь).

### 3.1.3.1. Экстракция лантаноидов

Также была изучена экстракция лантаноидов из растворов азотной кислоты 3 и 5 моль/л. В качестве органической фазы использовали 0,01 М растворы диамидов в F-3 (рис. 32). Как в случае **MePyrrPhen**, так и в случае **MePyrrPhenCl** при экстракции из 5 М  $\text{HNO}_3$  происходит резкое увеличение коэффициентов распределения лантаноидов при переходе от Ho к Lu. Стоит отметить, что в случае **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.

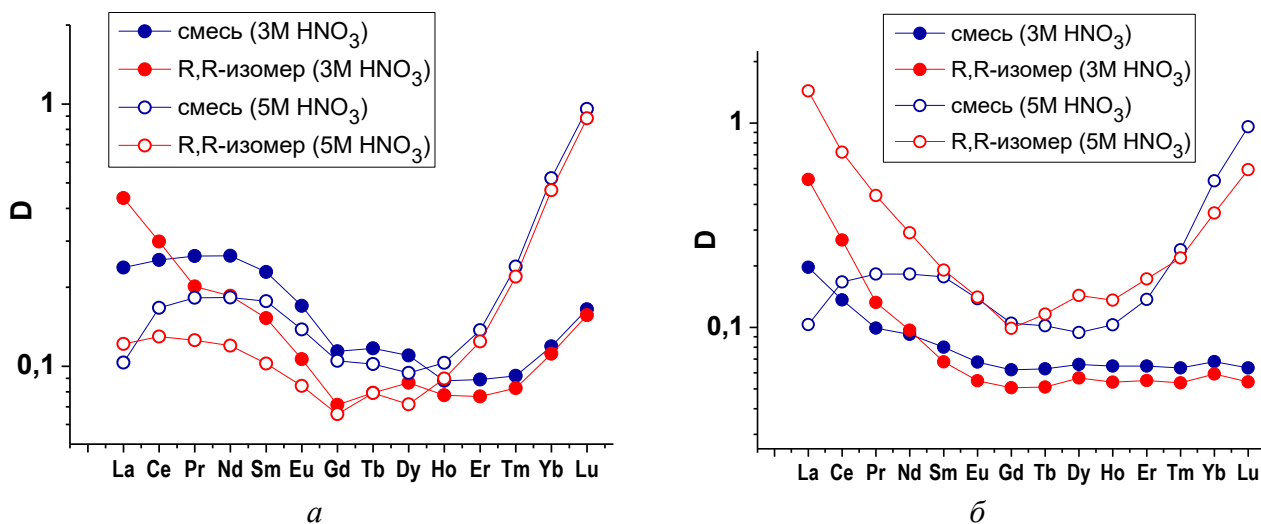


Рис. 32. Коэффициенты распределения лантаноидов(III) при экстракции из азотной кислоты 3 и 5 моль/л: *a* – 0,01 М MePyrrPhen (R,R-изомер и смесь); *б* – 0,01 М MePyrrPhenCl (R,R-изомер и смесь).

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<sub>3</sub>, однако при экстракции из 5 М HNO<sub>3</sub> 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 наблюдаются в случае диамида **MePyrrPhenCl** при экстракции из 5 М HNO<sub>3</sub>: для R,R-изомера характерно монотонное уменьшение коэффициентов распределения в начале ряда лантаноидов (La-Gd), для смеси изомеров характерно небольшое увеличение коэффициентов распределения при переходе от La к Ce, затем 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 индивидуальным R,R-изомером и смесью изомеров.

### 3.1.3.2. Экстракция Am/Cm

Также для данных диамидов была исследована экстракция Am(III) и Cm(III) из растворов азотной кислоты 2 и 5 моль/л (таблица 17). В качестве органической фазы использовали 0,01 М растворы диамидов в F-3. Как видно из полученных данных, и индивидуальные изомеры и смесь различных диастереомеров практически с одинаковой селективностью экстрагируют америций и кюрий. При этом значения коэффициентов распределения при экстракции смесью **MePyrrPhen** или **MePyrrPhenCl** выше, чем в случае индивидуальных R,R-изомеров, что также наблюдалось при экстракции Am и Eu из азотнокислых растворов. Стоит отметить, что при экстракции из 2 М HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>3</sub> различий практически не наблюдается.

Таблица 17. Значения коэффициентов распределения Am и Cm при экстракции из азотнокислых растворов. Органическая фаза – 0,01 М растворы диамидов в F-3.

2 М HNO <sub>3</sub>							
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 <sub>3</sub>							
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

### *Вывод по экстракционной части*

Изучение экстракционных свойств различных диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот показало, что циклизация заместителей при амидных атомах азота приводит к увеличению эффективности и селективности экстракции, при этом максимальные значения наблюдаются для диамида с пирролидиновыми заместителями. Дальнейшие модификации заключались в ведении дополнительного радикала в  $\alpha$ -положение пирролидинового цикла, поскольку это положение ближайшее к центрам связывания. Введение электронодонорной метильной группы и объемного фенильного радикала приводит к увеличению эффективности и селективности экстракции в случае диамидов без атомов хлора в фенантролиновом ядре. Введение электроноакцепторной  $\text{CF}_3$ -группы, напротив, приводит к резкому уменьшению экстракционной способности диамида.

Введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента приводят к уменьшению экстракционной способности диамидов и растворимости в F-3. Однако при этом, атомы хлора уменьшают основность экстрагента и для хлорзамещенных диамидов коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III) увеличиваются с увеличением концентрации азотной кислоты, в то время как для незамещенных диамидов наблюдается максимум экстракции при содержании азотной кислоты 3-4 моль/л.

Введение дополнительных радикалов в пирролидиновый цикл приводит к появлению стереоизомеров. Исследование экстракционных свойств индивидуальных диастереомеров диамидов с метилпирролидиновыми заместителями **MePyrrPhen** и **MePyrrPhenCl** показало, что экстракционные свойства стереоизомеров различаются.

Диаמיד с объемными фенилпирролидиновыми заместителями **PhPyrrPhen** показал наиболее интересные экстракционные свойства: для данного диамида наблюдается резкий рост коэффициентов распределения при переходе от лантана к лютецию, в то время как для других диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот характерно уменьшение коэффициентов распределения с увеличением порядкового номера лантаноида. Кроме того, сольватные числа Am(III) и Eu(III) для всех диамидов при экстракции из 3 М  $\text{HNO}_3$  оказались около 1, однако для диамида **PhPyrrPhen**  $SЧ(\text{Am}) = 1,8$  и  $SЧ(\text{Eu}) = 1,8$ , что может свидетельствовать о преимущественном образовании комплексов состава 2:1 (лиганд:металл).

С точки зрения применения данных экстрагентов для разделения Am и лантаноидов, наиболее перспективными являются диамиды **MePyrrPhen**, **PhPyrrPhen**, **PyrrPhenCl** и **PhPyrrPhenCl**, для которых коэффициенты разделения пар Am/La-Gd  $> 10$ , что позволяет их использовать для отделения Am от лантаноидов.

### 3.2. Комплексные соединения с лантаноидами

Данные о строении комплексных соединений лантаноидов с лигандами на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых 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 на Gd, который может быть связан с изменением состава экстрагируемых комплексов (рис. 27). Однако для подтверждения этого необходимо установить структуры комплексных соединений. Поскольку в растворе сделать это достаточно сложно, обычно используют метод рентгеноструктурного анализа монокристаллов, который позволяет надежно установить структуру комплексного соединения в твердом виде.

Необходимо отметить, что в литературе отсутствует систематическое исследование комплексных соединений диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для всего ряда лантаноидов, что связано с тем, что направленный рост пригодных для РСА монокристаллов затруднён большим числом факторов, влияющих на качество монокристалла. Анализ литературы показывает, что основным методом роста монокристаллов является изотермическое упаривание комплекса в растворителе (или смесях растворителей). Как правило, подбор среды в данном случае осуществляется систематическим варьированием условий (тип растворителя, соотношение растворителей, температура). Также важным условием является и структура лиганда. Как правило, комплексы органических соединений, имеющие алифатические заместители с большим числом атомов углерода или объёмные заместители различной природы, не образуют монокристаллов, пригодных для исследования методом РСА.

Для проведения систематического исследования в данной работе были выбраны диамиды с бутильными заместителями **TBuPhen** и **TBuPhenCl** (рис. 33) 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. Для диамидов **TBuPhen** и **TBuPhenCl** были синтезированы комплексные соединения в твердом виде с 14 лантаноидами (за исключением прометия(III)) и иттрием, получены монокристаллы и исследованы методом РСА.

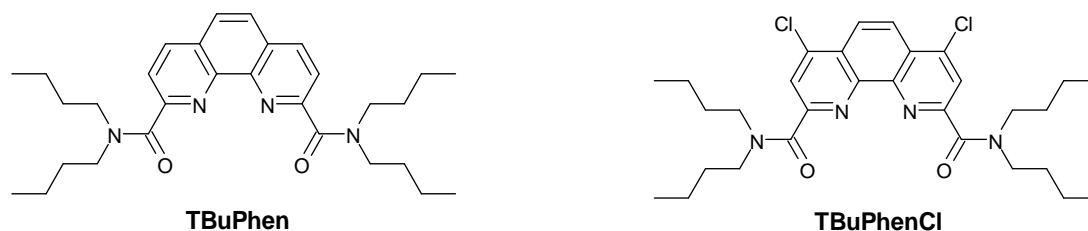
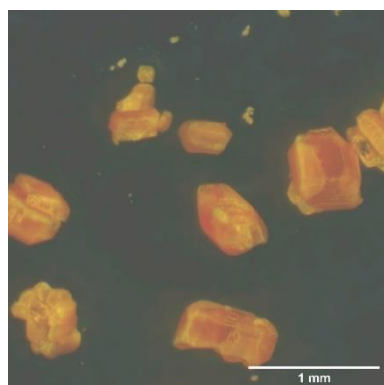


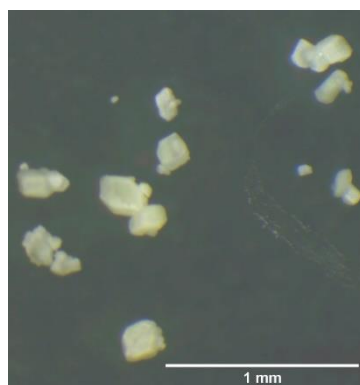
Рис. 33. Структурные формулы диамидов **TBuPhen** и **TBuPhenCl**.

Рост большинства монокристаллов комплексных соединений лантаноидов с данными диамидами проходил значительно проще по сравнению с монокристаллами комплексных соединений других диамидов, исследованных в данной работе. Однако стоит отметить, что с диамидом **TBuPhenCl** также возникли трудности в получении монокристаллов, особенно с Nd, Sm, Dy, Ho, Er. Поскольку в научной литературе, как правило, не представляют отрицательных результатов по росту монокристаллов, провести сравнение их получения невозможно.

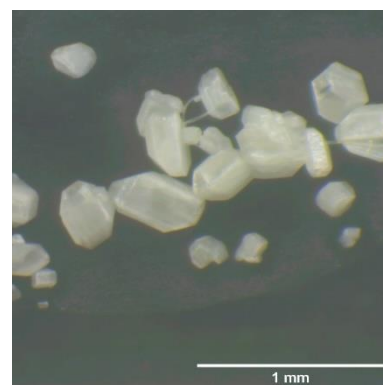
Основные характеристики комплексов (выход, температура плавления, ИК-полосы ( $\nu_{C=O}$ ), результаты HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )) приведены в Приложении. Все полученные комплексы были слабо окрашенными порошками, ограниченно растворимыми в ацетонитриле (рис. 34).



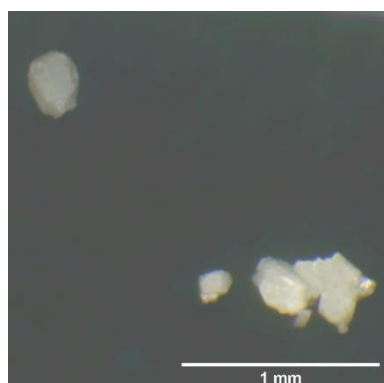
TBuPhen\*Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



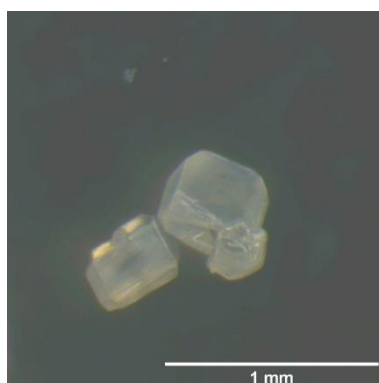
TBuPhen\*Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



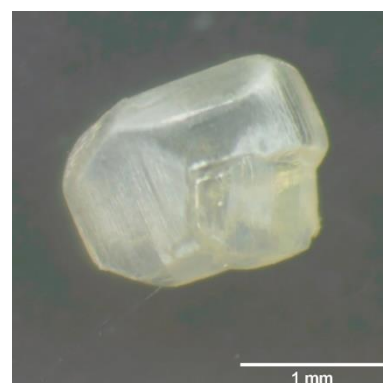
TBuPhen\*Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



TBuPhen\*Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



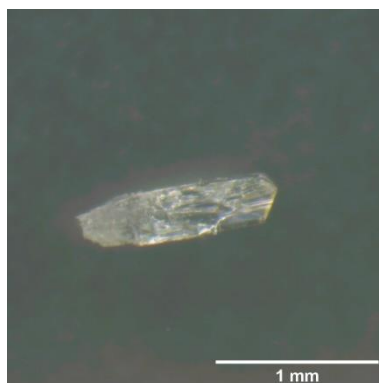
TBuPhen\*Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



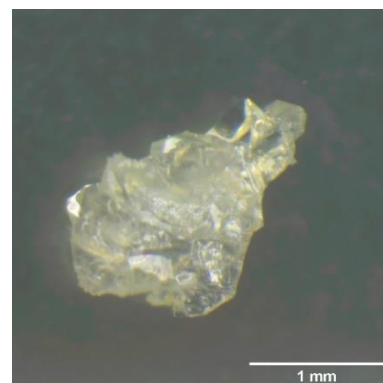
TBuPhen\*Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



TBuPhen\*Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



TBuPhen\*Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



TBuPhenCl\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

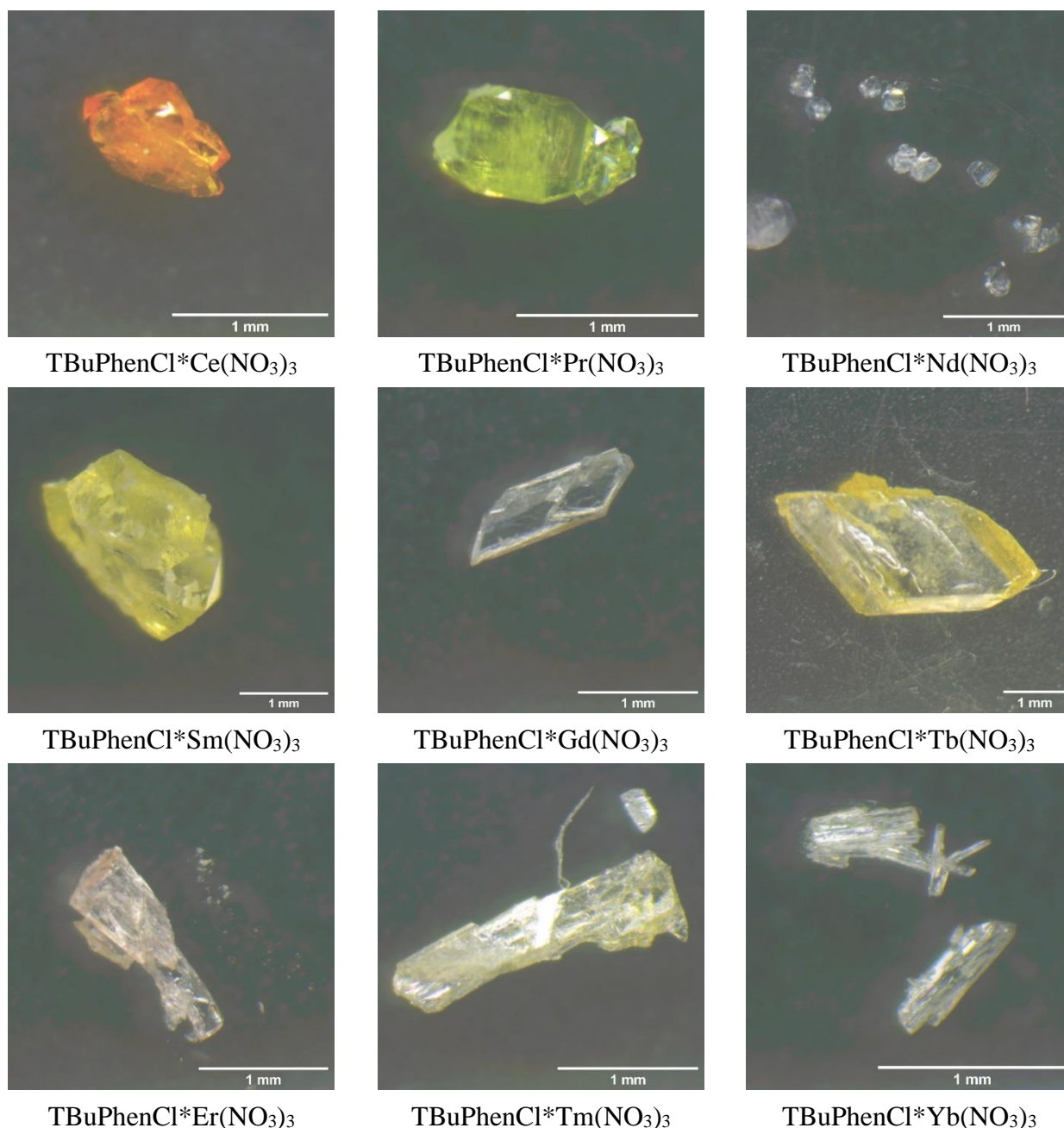


Рис. 34. Оптические снимки монокристаллов комплексных соединений лантаноидов и иттрия с диамидами TBuPhen и TBuPhenCl.

Все полученные комплексы диамидов имеют сходный состав, соответствующий формуле  $\text{L} \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ , наиболее интенсивный ион на масс-спектре соответствует катиону  $[\text{L} \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_2]^+$ . 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  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями связей  $\text{C}=\text{O}$ , регистрируется при 1599-1608  $\text{cm}^{-1}$  и смещены в область

более низких частот (на 28-35  $\text{cm}^{-1}$ ) по сравнению со спектрами соответствующих лигандов, где они появляются при 1634  $\text{cm}^{-1}$  для **TBuPhen** и 1635  $\text{cm}^{-1}$  для **TBuPhenCl** (Таблица 18).

Таблица 18. ИК-полосы ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) диамидов **TBuPhen**, **TBuPhenCl** и их комплексов, и изменения  $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ .

	<b>TBuPhen</b>	$\Delta\nu_{\text{C=O}}$	<b>TBuPhenCl</b>	$\Delta\nu_{\text{C=O}}$
L	1634		1635	
La	1599	35	1602	33
Ce	1601	33	1603	32
Pr	1601	33	1603	32
Nd	1604	30	1603	32
Sm	1600	34	1605	30
Eu	1601	33	1605	30
Gd	1602	32	1606	29
Tb	1602	32	1606	29
Dy	1602	32	1606	29
Ho	1603	31	1605	30
Er	1605	29	1606	29
Tm	1603	31	1606	29
Yb	1603	31	1607	28
Lu	1609	25	1607	28
Y	1604	30	1606	29

Для установления структуры комплексов также использовали метод рентгеноструктурного анализа. Основные геометрические параметры комплексов представлены в Приложении (таблица П1 и П2). Комплексы **TBuPhen\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** были получены в виде изоструктурных кристаллосольватов с ацетонитрилом в кристаллической решетке в соотношении 1:2. Комплексы **TBuPhen\*Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** были получены в виде кристаллосольватов с ацетонитрилом в соотношении 1:1. Комплекс **TBuPhenCl\*Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** был получен в виде кристаллосольвата с толуолом. Комплексы **TBuPhen\*Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhen\*Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** не содержали молекул растворителя.

Во всех комплексах фенантролиновые диамидаы 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. Таким образом, ионы лантаноидов (и иттрия) имеют большее сродство связывания с более жесткими амидными атомами кислорода, чем с более мягкими фенантролиновыми атомами азота: связи ионов металлов с амидными атомами кислорода ( $R_{M-O}$ ) во всех комплексах прочнее и короче на 0,1-0,2 Å, чем связи ионов металлов с более мягкими фенантролиновыми атомами азота ( $R_{M-N}$ ). Аналогичные результаты были получены и в других исследованиях с N,O-донорными лигандами [113,119].

Комплексы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb с диамидом **TBuPhen** изоструктурны: пространственная группа P-1, координация иона лантаноида осуществляется путем связывания с тетрадентатным лигандом и тремя бидентатными нитрато-группами, в результате координационное число лантаноида равно 10 (рис. 35а). В комплексе **TBuPhen**\***Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** 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. 35б). Таким образом, лантаноиды после диспрозия (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) также образуют изоструктурные комплексы с диамидом **TBuPhen**, в которых  $KЧ(Ln) = 9$ , пространственная группа  $P2_{1/n}$ . Такое уменьшение координационного числа может быть связано с уменьшением ионного радиуса лантаноида при переходе от La к Lu. Стоит отметить, что для иттрия, ионный радиус которого находится между Ho и Er, также характерно  $KЧ = 9$  и комплекс **TBuPhen**\***Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** изоструктурен комплексам Ho, Er, Tm, Yb, Lu с **TBuPhen**.

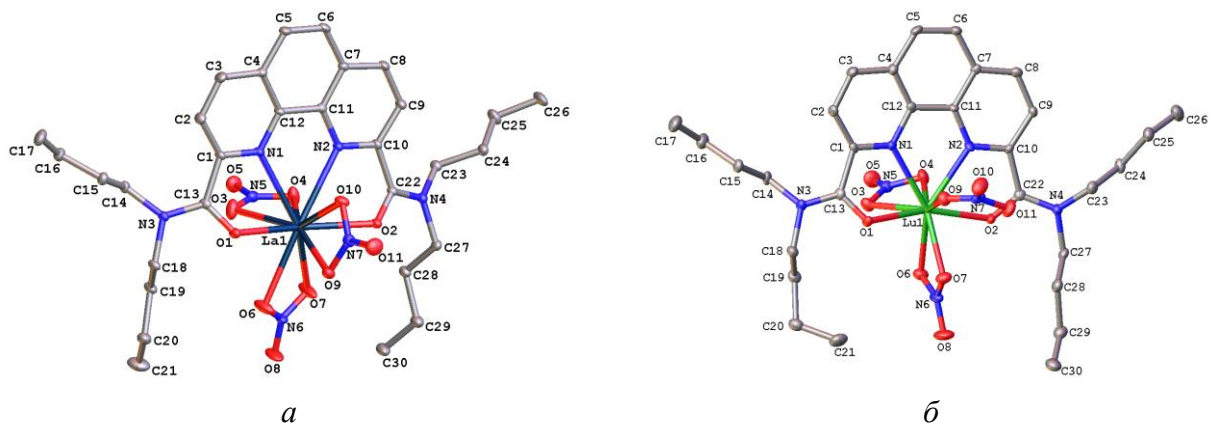


Рис. 35. Структуры комплексов: а – **TBuPhen**\***La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, б – **TbuPhen**\***Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**.

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-ONO<sub>2</sub> до 2,813(8) Å, в то время как остальные длины связей Tm-ONO<sub>2</sub> находятся в диапазоне 2,281(3)-2,52(1) Å. В комплексе **TBuPhenCl**\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> наблюдается особенность: только две нитрато-группы принимают участие в комплексообразовании, в то время как третья нитрато-группа находится во внешней координационной сфере для поддержания баланса зарядов (рис. 36). Несмотря на это, координационное число Lu равно 9, за счет того, что происходит координация тетрадентатного лиганда, двух бидентатных нитрато-групп и одной моновалентной молекулы воды. Связь Lu-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (2,298(4) Å) немного короче (и прочнее), чем связи Lu-O<sub>nitrate</sub> (2,381(4) Å).

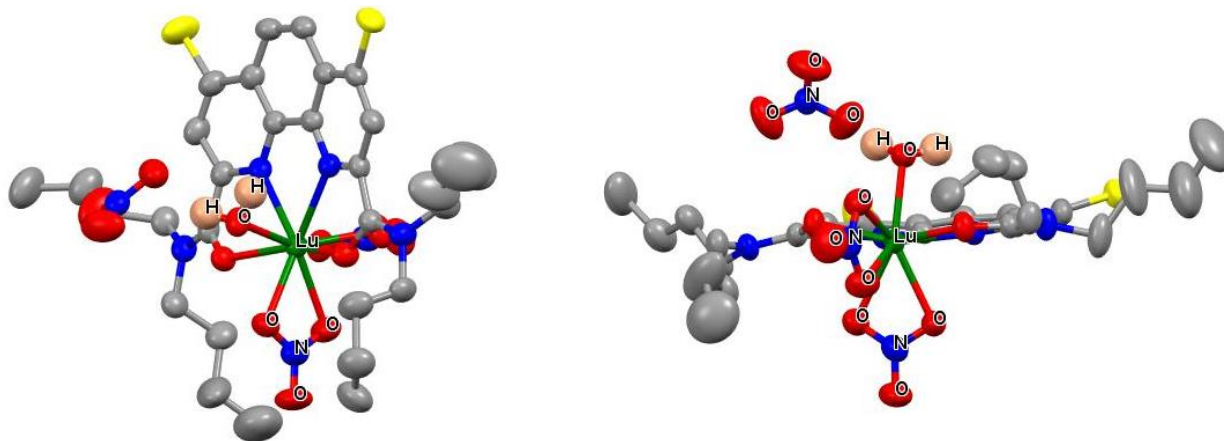


Рис. 36. Структура комплекса [TBuPhenCl\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]NO<sub>3</sub>.

С уменьшением ионного радиуса металла происходит уменьшение длин связей M-O и M-N (рис. 37) как в случае комплексов с диамидом **TBuPhen**, так и в комплексах с диамидом **TBuPhenCl**. Аналогичные закономерности наблюдались при переходе от Pr к Tb в комплексах с бис-лактамом на основе фенантролина [118]. Средние значения длин связей M-O находятся в диапазоне 2,312-2,482 Å для комплексов с диамидом **TBuPhen** и 2,555-2,252 Å для комплексов с диамидом **TBuPhenCl**. Считается, что наличие арильного заместителя при амидном атоме азота приводит к увеличению как эффективности, так и селективности экстракции, за счет улучшения связывания металла с амидным кислородом, что в свою очередь должно приводить к уменьшению длин связей M-O и M-N. Однако, в комплексах лантана с диамидами с алкиларильными заместителями длины связей La-O и La-N немного больше, чем данные длины связей в комплексах лантана с диамидами **TBuPhen** и **TBuPhenCl**: длины связей La-O 2,595(4); 2,607(4) Å и La-N 2,728(5); 2,755(5) Å в комплексах с N,N'-диэтил-N,N'-дитолуил-2,9-диамид-1,10-фенантролином (EtTolDAPhen) [111], в то время как длины связей La-O 2,481(2) и 2,483(2) Å в комплексах с **TBuPhen** и 2,568(8); 2,541(3) Å в комплексах с **TBuPhenCl**, а длины связей La-N 2,704(3) и 2,708(3) Å в комплексах с **TBuPhen** и 2,718(3), 2,749(3) Å в комплексах с **TBuPhenCl**. Стоит отметить, что данные значения для комплекса **TBuPhenCl**\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> близки по своим значениям к ранее описанному комплексу La с N,N,N',N'-тетраэтилдиамидом 1,10-фенантролин-

4,7-дипентокси-2,9-дикарбоновой кислоты (TEtPhenOPen), у которого также четыре алкильных заместителя ( $R_1 = R_2 = Et$ ) и электронодонорные группы  $-OC_5H_{11}$  в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента [113].

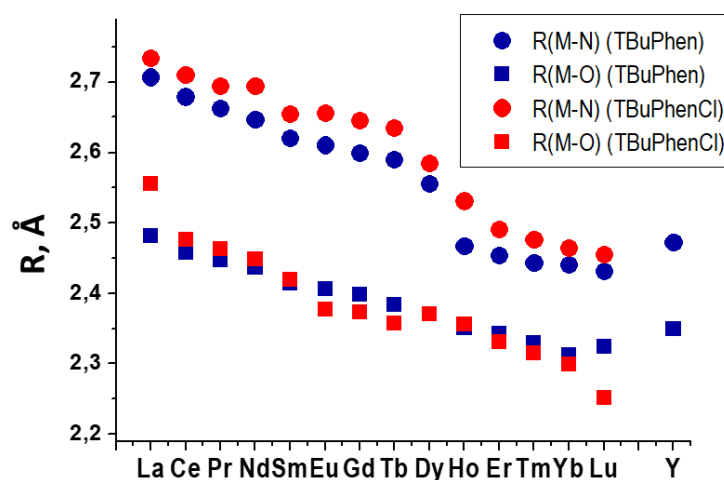


Рис. 37. Средние значения расстояний M-O и M-N в комплексах лантаноидов и иттрия с диамидами **TBuPhen** и **TBuPhenCl**.

Длины связей Ln-O слабо отличаются для двух лигандов, в то время как средние значения длин связей Ln-N меньше в случае комплексов с лигандом **TBuPhen**. Введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента приводит к значительному уменьшению электронной плотности на фенантролиновых 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**.

В комплексах с диамидом **TBuPhen** значения разности расстояний между лантаноидом и амидными кислородами ( $\Delta(R_{M-O(1)}-R_{M-O(2)})$ ) находятся в диапазоне 0,0001-0,013 Å для La-Dy и 0,018-0,039 Å для Ho-Lu, то есть при переходе от Dy к Ho происходит увеличение  $\Delta(R_{M-O(1)}-R_{M-O(2)})$  практически в два раза (рис. 38). Значения разности расстояний между лантаноидом и фенантролиновыми азотами ( $\Delta(R_{M-N(1)}-R_{M-N(2)})$ ) находятся в диапазоне 0,004-0,009 Å для La-Tb и 0,020-0,078 Å для Dy-Lu, причем максимальное значение  $\Delta(R_{M-N(1)}-R_{M-N(2)}) = 0,078$  Å наблюдается для диспрозия. Таким образом, диамид **TBuPhen** образует более симметричные комплексы с лантаноидами до диспрозия, при переходе же от диспрозия к гольмию происходит изменение координационного числа с 10 на 9 и уменьшается симметрия образуемых комплексов. Стоит отметить, что в случае комплексов диамида **TBuPhen** с лантаноидами до диспрозия амидные C=O группы направлены в одну сторону относительно плоскости фенантролина (рис. 39a), в то

время как в случае комплексов с лантаноидами Dy-Lu (а также Y) амидные группы направлены в разные стороны относительно фенантролиновой плоскости (рис. 39б).

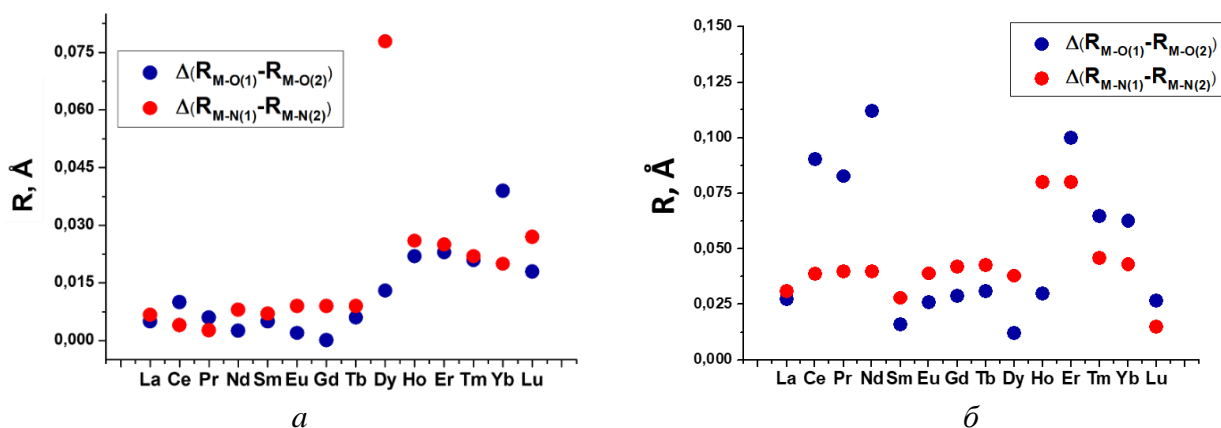


Рис. 38. Разности расстояний  $R_{M-O(1)}-R_{M-O(2)}$  и  $R_{M-N(1)}-R_{M-N(2)}$  для комплексов с диамидами: *a* – **TBuPhen**, *б* – **TBuPhenCl**.

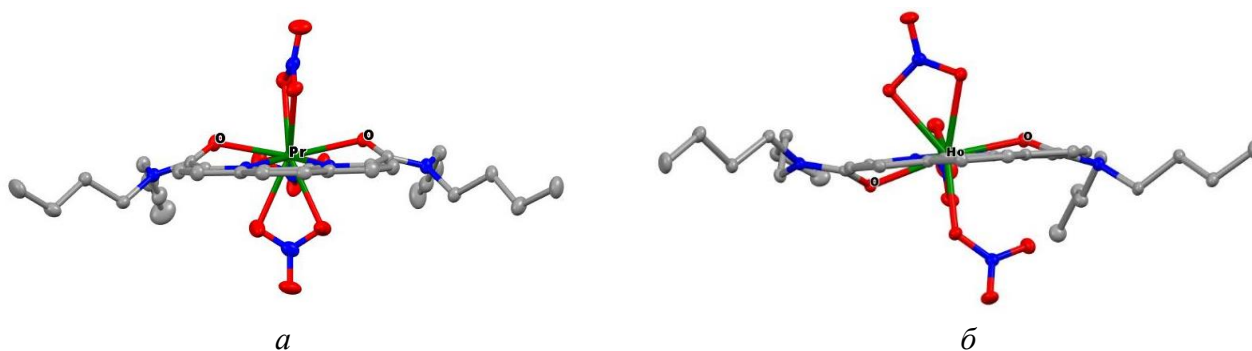


Рис. 39. Структуры комплексов: *a* – **TBuPhen\*Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**; *б* – **TBuPhen\*Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**.

Диамид **TBuPhenCl** образует менее «симметричные» комплексы с лантаноидами: значения разности расстояний между лантаноидом и амидными кислородами ( $\Delta(R_{M-O(1)}-R_{M-O(2)}) = 0,016-0,100$  Å) и разности расстояний между лантаноидом и фенантролиновыми азотами ( $\Delta(R_{M-N(1)}-R_{M-N(2)}) = 0,015-0,080$  Å) больше, чем в случае комплексов с диамидом **TBuPhen**. Во всех комплексах с **TBuPhenCl** амидные группы C=O направлены в одну сторону относительно фенантролиновой плоскости, за исключением комплексов **TBuPhenCl\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** и **TBuPhenCl\*Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, в которых амидные C=O группы направлены в разные стороны.

Как в комплексах с **TBuPhen**, так и в комплексах с **TBuPhenCl** происходит увеличение угла  $N_1-M-N_2$  с увеличением ионного радиуса металла (рис. 40а). Причем значения данных углов в комплексах с **TBuPhen** больше, чем в комплексах с **TBuPhenCl**: 60,17(8)-66,4(1) для **TBuPhen** и 58,0(1)-65,4(1) для **TBuPhenCl**. Кроме того, в комплексах с **TBuPhen** наблюдается резкое увеличение данного параметра при переходе от Dy к Ho, где также происходит смена координационного числа. В комплексах с **TBuPhen** при переходе от La к Tb наблюдается монотонное уменьшение углов  $O_1-M-O_2$  с 157,60(7) для La до 155,31(8) для Tb, после чего при переходе от Tb к Ho происходит резкое увеличение до 164,54(4), а затем снова уменьшение до

162,0(1) для Lu (рис. 40б). В случае комплексов с диамидом **TBuPhenCl** значения углов  $O_1-M-O_2$  меняются более хаотично: при переходе от La к Ce происходит резкое уменьшение практически на 15 градусов со 171,0(2) для La до 155,8(4) для Ce. Затем в ряду Ce-Nd данный угол практически не изменяется, а при переходе от Nd к Sm происходит резкое увеличение со 156,0(7) до 164,4(1). В ряду Sm-Lu происходит постепенное уменьшение значения угла  $O_1-M-O_2$ . При этом в комплексах лантаноидов первой половины ряда (La-Dy) с диамидом **TBuPhenCl** углы  $O_1-M-O_2$  имеют бóльшие значения по сравнению с комплексами с диамидом **TBuPhen**, либо близкие значения в случае Ce-Nd. Однако значение данных углов для комплексов с лантаноидами Ho-Lu больше в случае диамида **TBuPhen**. Стоит отметить, что значения углов  $N_1-M-N_2$  и  $O_1-M-O_2$  для комплекса **TBuPhen\*Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** близки по своим значениям к углам для комплекса **TBuPhen\*Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, что, по-видимому, связано с близостью их ионных радиусов (0,900Å для Y и 0,901Å для Ho) [27]. Значения углов  $N_1-M-N_2$  и  $O_1-M-O_2$  близки к полученным в других работах [110,113,118,120].

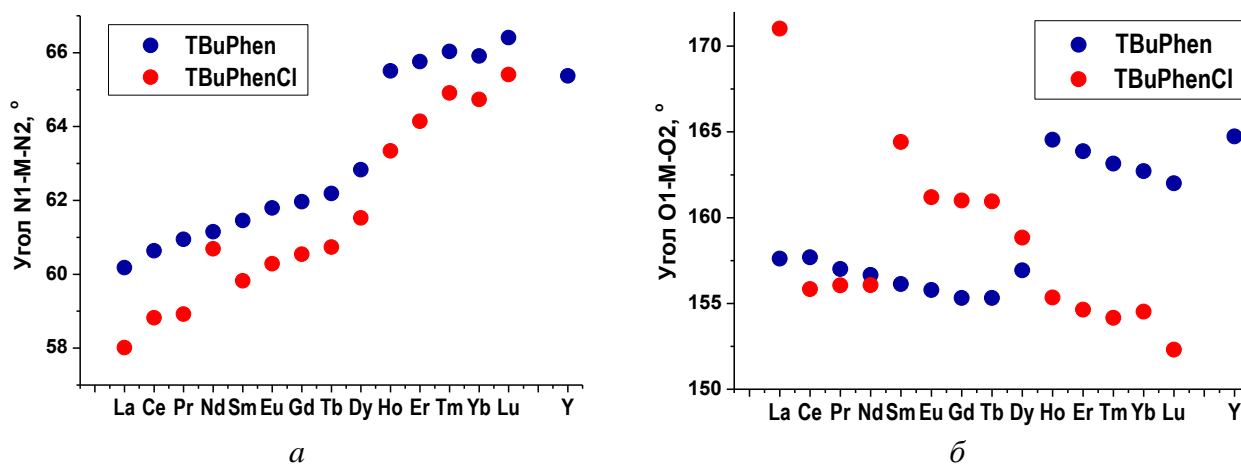


Рис. 40. Значения углов  $N_1-M-N_2$  (а) и  $O_1-M-O_2$  (б) в комплексах с диамидами **TBuPhen** и **TBuPhenCl**.

При изменении координационного числа в комплексах с диамидом **TBuPhen** также происходит резкое уменьшение расстояния от иона металла до фенантролиновой плоскости (ion-plane distance): среднее значение данного расстояния для La-Dy 0,236 Å, для Ho-Lu и Y 0,079 Å, то есть меньшие по размеру ионы «лучше» входят в фенантролиновую плоскость. Значения данного расстояния для комплексов с диамидом **TBuPhenCl** имеют бóльшие значения и находятся в диапазоне 0,042-0,509 Å. Максимальные расстояния от иона металла до фенантролиновой плоскости наблюдаются для комплексов **TBuPhenCl\*Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, **TBuPhenCl\*Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** и **TBuPhenCl\*Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** 0,524, 0,509 и 0,525 Å, соответственно, что близко к расстояниям, наблюдаемым ранее в комплексах лантана с N,N,N',N'-тетраэтилдиамидом 1,10-фенантролин-4,7-дипентокси-2,9-дикарбоновой кислоты **TEtPhenOPen\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** (0,668 Å) [113] и в комплексах лантана с N,N'-диэтил-N,N'-дипарагексилфенилдиамидом 1,10-

фенантролин-4,7-дибутоксид-2,9-дикарбоновой кислоты **PhenOBu\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** (0,453 Å) [120]. С уменьшением ионного радиуса происходит также уменьшение расстояния между двумя фенантролиновыми азотами N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> в комплексах с диамидом **TBuPhen** с 2,71(4) Å для La до 2,663(4) Å для Lu. Причем данные значения выше, чем в комплексах с диамидом **TBuPhenCl** (2,62(4)-2,667(3) Å). В свободном диамиде **TBuPhenCl** расстояние N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> составляет 2,711(7) Å, то есть при образовании комплексов происходит искажение фенантролинового ядра и в комплексах с диамидом **TBuPhenCl** степень искажения, по-видимому, больше по сравнению с комплексами с диамидом **TBuPhen**.

Средние значения расстояний от металла до нитрат-анионов уменьшаются с уменьшением ионного радиуса металла. Расстояния M-ONO<sub>2</sub> находятся в диапазоне 2,297(3)-2,608(3) Å для **TBuPhen** и 2,255(2)-2,813(8) Å для **TBuPhenCl**, что сходится со значениями, полученными в других работах [110,113,118,120]. Однако стоит отметить, что среднее расстояние длин связей La-ONO<sub>2</sub> как в комплексах с **TBuPhen** (2,60(25)Å), так и в комплексах с **TBuPhenCl** (2,57(61)Å) меньше, чем в ранее изученных комплексах La с диамидом PyrrPhen (2,66(16)Å) [119] и с N,N'-диэтил-N,N'-дитолуил-2,9-диамид-1,10-фенантролином EtTolDAPhen (2,65(86)Å) [111].

Таким образом, на серии комплексов с двумя диамидами было показано, что введение электроноакцепторных атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента приводит к удлинению связей M-N<sub>phen</sub>, при этом длины связей M-O<sub>amide</sub> практически не изменяются. Кроме того, при переходе от лантана к лютецию происходит уменьшение длин связей M-N<sub>phen</sub> и M-O<sub>amide</sub>, что обусловлено лантаноидным сжатием. 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, при этом в комплексе с лютецием наблюдается особенность – одна из нитрато-групп выходит во внешнюю сферу, однако во внутренней сфере присутствует молекула воды, в результате чего координационное число лютеция также равно 9. Стоит отметить, что координационное число лантана равно 10 как в комплексах с диамидом **TBuPhen**, так и в комплексах с диамидом **TBuPhenCl**. Однако ранее наблюдали большее значение координационного числа для лантана: 11 с диамидом PyrrPhen (за счет дополнительной координации одной молекулы метанола) [119] и диамидом EtTolDAPhen (за счет дополнительной координации одной молекулы воды) [111], а также 12 с диамидом EtTolDAPhen (за счет координации двух молекул лиганда и двух нитрато-групп) [111] и N,N'-диэтил-N,N'-дипараэтилфенил-2,9-диамид-1,10-фенантролином Et(pEtPh)Phen (также за счет координации двух молекул лиганда и двух нитрато-групп) [110].

### 3.2.1. Комплексные соединения лантаноидов с производными PyrrPhen(Cl)

Как было показано в разделе 3.1.2 введение метильного или фенильного радикала в пирролидиновый заместитель приводит к увеличению как эффективности, так и селективности экстракции Am и Eu. Кроме того, для диамида с фенилпирролидиновыми заместителями наблюдается резкий рост коэффициентов распределения при переходе от лантана к лютецию, что в целом не характерно для диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот. Для объяснения наблюдаемых зависимостей были синтезированы комплексные соединения нитратов лантаноидов (La, Nd, Eu, Lu) с диамидами **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<sup>-1</sup> по сравнению с исходными диамидами (таблица 19), что свидетельствует об образовании связей металлов с координационными центрами диамидов.

Таблица 19. ИК-полосы ( $\nu_{C=O}$ ) диамидов MePyrrPhen, MePyrrPhenCl, PhPyrrPhen и их комплексов, и изменения  $\Delta\nu_{C=O}$ , см<sup>-1</sup>.

	L	L*La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	L*Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	L*Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	L*Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
MePyrrPhen	1615	1597	1595	1597	1600
$\Delta\nu_{C=O}$		18	20	18	15
MePyrrPhenCl	1622	1601	1599	1603	1606
$\Delta\nu_{C=O}$		21	23	18	16
PhPyrrPhen	1628	1597, 1558	1594, 1558	1595, 1558	1597, 1562
$\Delta\nu_{C=O}$		31	34	33	31

К сожалению, не удалось получить пригодные для PCA монокристаллы комплексов лантаноидов с диамидом **PhPyrrPhen**. Однако были получены в кристаллическом виде и исследованы методом PCA комплексные соединения неодима с диамидами **MePyrrPhen** и **MePyrrPhenCl**, а также лантана с диамидом **MePyrrPhenCl**.

Комплекс **MePyrrPhenCl**\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> был получен в виде кристаллосольвата с двумя молекулами ацетонитрила, комплексы **MePyrrPhen**\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и **MePyrrPhenCl**\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> не содержали молекул растворителя в кристаллической структуре.

Координационное число лантана равно 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 (рис. 41).

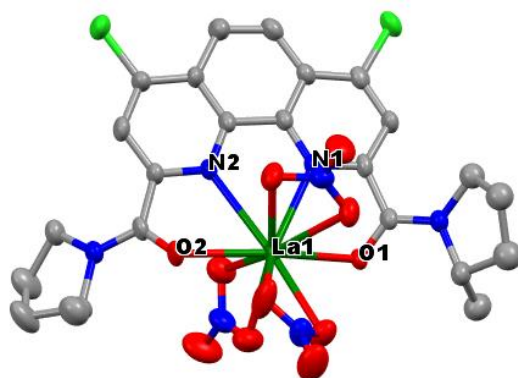


Рис. 41. Структура комплекса MePyrrPhenCl\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Во всех комплексах координация неодима также осуществляется путем связывания с тетрадентатным лигандом и тремя бидентатными нитрат-анионами (рис. 42). Координационное число неодима равно 10, как наблюдалось ранее в комплексах с диамидами **TBuPhen** и **TBuPhenCl**.

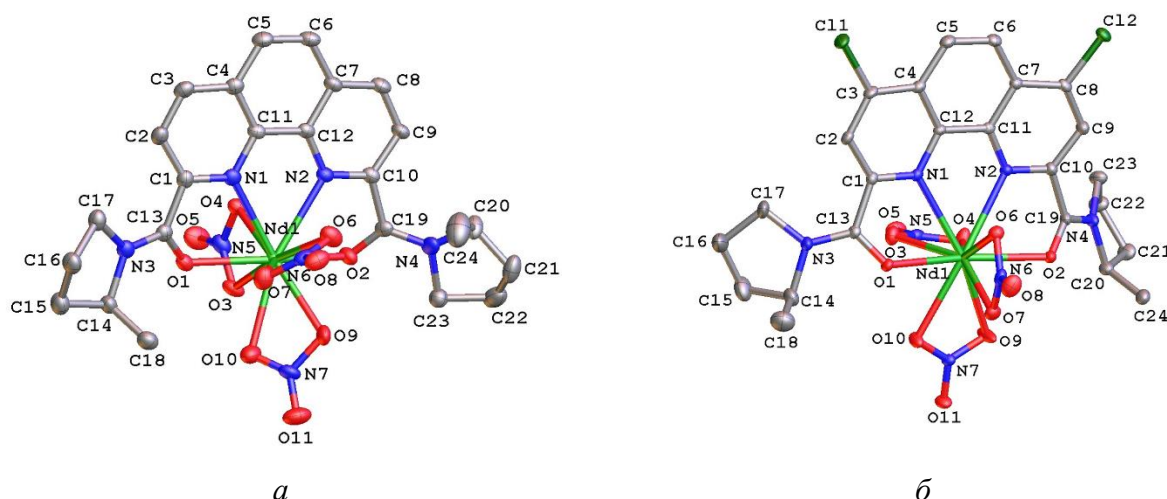


Рис. 42. Структуры комплексов: *a* – MePyrrPhen\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; *б* – MePyrrPhenCl\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

В таблице 20 представлены основные длины связей и углы 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** и в других исследованиях с N,O-донорными лигандами [113,119]. В комплексах с диамидом **MePyrrPhenCl** расстояния от иона лантаноида до амидных атомов кислорода и фенантролиновых атомов азота в случае лантана больше, чем в случае неодима, что связано с бóльшим радиусом лантана по сравнению с неодимом.

Таблица 20. Основные длины связей (Å) и углы (°) в комплексах с диамидами MePyrrPhen MePyrrPhenCl.

	MePyrrPhenCl*La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	MePyrrPhen*Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	MePyrrPhenCl*Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Пр. группа	P-1	P2 <sub>1/n</sub>	P2 <sub>1/c</sub>
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)
N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	2,63(1)	2,684(8)	2,664(6)
O <sub>1</sub> -M-O <sub>2</sub>	163,4(3)	153,4(2)	164,6(1)
N <sub>1</sub> -M-N <sub>2</sub>	58,1(3)	62,26(18)	59,88(10)
M-ONO <sub>2</sub>	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, Cm и лантаноиды по сравнению с **MePyrrPhenCl**. Причем атомы хлора оказывают большее влияние на фенантролиновые азоты, 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**. Кроме того, в комплексах с диамидом **MePyrrPhenCl** расстояние от иона неодима до плоскости фенантролина значительно больше, чем в комплексах с диамидом **MePyrrPhen** (0,032 Å для **MePyrrPhen\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** и 0,329 Å для **MePyrrPhenCl\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**). Однако в комплексах с диамидами **TBuPhen** и **TBuPhenCl** такого не наблюдалось: расстояния от иона неодима до фенантролиновой плоскости составляли 0,234 Å в комплексах с диамидом **TBuPhen** и 0,366 Å в комплексах с диамидом **TBuPhenCl**.

Введение атомов хлора также сказывается на расстоянии между фенантролиновыми атомами азота N<sub>1</sub> и N<sub>2</sub>, которое составляет 2,684(8) Å для комплекса **MePyrrPhen\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** и 2,664(6) Å для комплекса **MePyrrPhenCl\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**.

Стоит отметить, что в комплексах с неодимом амидные группы C=O и метилпирролидиновые циклы направлены в одну сторону относительно фенантролиновой плоскости, в случае же более объемного иона лантана группы C=O и метилпирролидиновые циклы имеют разное направление относительно плоскости фенантролина (рис. 43).



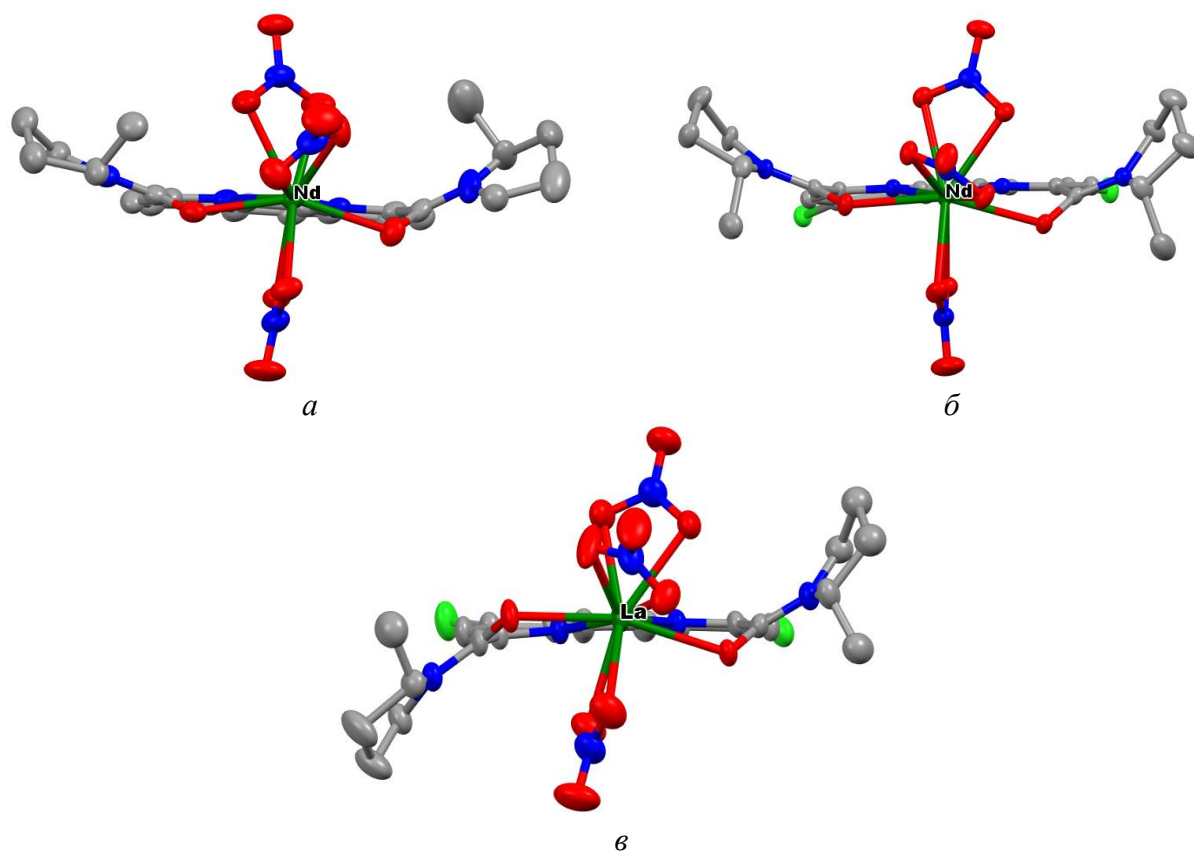


Рис. 43. Структуры комплексов: *a* – MePyrPhen\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; *б* – MePyrPhenCl\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; *в* – MePyrPhenCl\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

#### *Вывод по структурной части*

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 лиганда. 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, при этом в комплексе с лютецием наблюдается особенность – одна из нитрато-групп выходит во внешнюю сферу, однако во внутренней сфере присутствует молекула воды, в результате чего координационное число лютеция также равно 9. Стоит отметить, что на гадолинии, где наблюдается излом в коэффициентах распределения при изучении экстракции лантаноидов, не происходит изменение строения комплексных соединений. Вероятно, что строение комплексов в растворах может отличаться от строения в твёрдой фазе. Более того, как было показано на комплексных соединениях с нитратом лютеция, возможно замещение нитрат-анионов в первой координационной сфере на молекулы воды. В жидкостной экстракции такая замена может происходить более интенсивно по сравнению с условиями синтеза комплексных соединений. Такое замещение будет влиять на относительную устойчивость комплексного соединения, и, как

следствие, на зависимость коэффициентов распределения от порядкового номера лантаноида. Также стоит отметить, что на данную зависимость существенно влияет как концентрация азотной кислоты, так и строение экстрагента. Как было показано в экстракционной части особенно ярко это наблюдалось для диамида **PhPyrrPhen**. Таким образом, можно высказать предположение, что в растворителе может наблюдаться набор комплексных соединений, состав которых определяется большим набором факторов. Однако, проверка этого предположения требует отдельного и досконального исследования влияния этих факторов на строение комплексного соединения непосредственно в растворе.

Помимо установленной смены КЧ при движении в ряду лантаноидов, нужно отметить ещё и влияние атомов хлора в фенантролиновом фрагменте. 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.

#### 4. 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  $CF_3$ -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 PhPerrPhen для выделения Am(III) из ВАО, обладающая фактором селективности  $SF(Am/Ln) \geq 10$  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).

## Список литературы

1. OECD/NEA. The Role of Nuclear Energy in a Low-carbon Energy Future // Nuclear Development. Paris, 2012. Vol. 6887. 1–96 p.
2. IAEA. Energy, electricity and nuclear power estimates for the period up to 2050. International Atomic Energy Agency, 2021.
3. Carley S., Konisky D.M. The justice and equity implications of the clean energy transition // Nat Energy. Springer US, 2020. Vol. 5, № 8. P. 569–577.
4. Obama B. The irreversible momentum of clean energy // Science (1979). 2017. Vol. 355, № 6321. P. 126–129.
5. Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Ustynyuk Y.A. Recovery of minor actinides from high-level wastes: modern trends // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, № 9. P. 943–961.
6. Bohr N., Wheeler J.A. The mechanism of nuclear fission // Physical Review. 1939. Vol. 56, № 5. P. 426–450.
7. Критерии классификации удаляемых радиоактивных отходов. Постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 года N1069. 2012.
8. Tribet M. et al. Irradiation impact on the leaching behavior of HLW glasses // Procedia Materials Science. Elsevier B.V., 2014. Vol. 7. P. 209–215.
9. Peugeot S. et al. Effect of alpha radiation on the leaching behaviour of nuclear glass // Journal of Nuclear Materials. 2007. Vol. 362, № 2–3. P. 474–479.
10. Gerasimov A.S. et al. Conditions of transmutation of Plutonium, Americium, and Curium in nuclear facilities // Atomic Energy. 2000. Vol. 89, № 2. P. 663–667.
11. Walker C.T., Nicolaou G. Transmutation of Neptunium and Americium in a fast neutron flux: EPMA results and KORIGEN predictions for the superact fuels // Journal of Nuclear Materials. 1995. Vol. 218, № 2. P. 129–138.
12. OECD-NEA. Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation. Paris, 2011. No. 6894; OECD, Nuclear Energy Agency p.
13. Magill J. et al. Impact limits of partitioning and transmutation scenarios on the radiotoxicity of actinides in radioactive waste // Nuclear Energy-London. 2003. Vol. 42, № 5. P. 263–278.
14. Carrot M.J., Gregson C.R., Taylor R.J. Neptunium extraction and stability in the GANEX solvent: 0.2M TODGA/0.5M DMDOHEMA/kerosene // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2013. Vol. 31, № 5. P. 463–482.
15. Taylor R.J. et al. Progress towards the full recovery of neptunium in an advanced PUREX process // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2013. Vol. 31, № 4. P. 442–462.
16. Modolo G. et al. A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate // Radiochim Acta. 2012. Vol. 100, № 8–9. P. 715–725.
17. Miguiritchian M. et al. Americium recovery from highly active PUREX raffinate by solvent extraction: the EXAm process. A review of 10 years of R&D // Solvent Extraction and Ion Exchange. Taylor & Francis, 2020. Vol. 38, № 4. P. 365–387.
18. Modolo G. et al. A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate // Radiochim Acta. 2012. Vol. 100, № 8–9. P. 715–725.

19. Salvatores M. et al. Long-lived radioactive waste transmutation and the role of accelerator driven (hybrid) systems // *Nucl Instrum Methods Phys Res A*. 1998. Vol. 414, № 1. P. 5–20.
20. Nichols A.L., Aldama D.L. V.M. Handbook of nuclear data for Safeguards: database extensions. Vienna, 2008. 529–562 p.
21. Gorshkov V.K. et al. <sup>235</sup>U fission product yields in the rare earth region // *Journal of Nuclear Energy*. 1958. Vol. 8, № 1–3. P. 69–73.
22. Leinweber G. et al. Neutron capture and total cross-section measurements and resonance parameters of gadolinium // *Nuclear Science and Engineering*. 2006. Vol. 154, № 3. P. 261–279.
23. Martin R.C., Knauer J.B., Balo P.A. Production, distribution and applications of californium-252 neutron sources // *Applied Radiation and Isotopes*. 2000. Vol. 53, № 4–5. P. 785–792.
24. Apostol A.I. et al. Characterization of californium sources by gamma spectrometry: relevance for nuclear forensics // *J Radioanal Nucl Chem*. Springer International Publishing, 2019. Vol. 321, № 2. P. 405–412.
25. Karelin Y.A. et al. Californium-252 neutron sources // *Applied Radiation and Isotopes*. 1997. Vol. 48, № 10–12. P. 1563–1566.
26. Lester R. Morss, Norman M. Edelstein, Jean Fuger. *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements*, Vol. 4 / ed. Springer. 2006. 2622–2797 p.
27. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenide // *Acta Crystallogr A*. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.
28. Slater J.C. Atomic radii in crystals // *J Chem Phys*. 1964. Vol. 41, № 10. P. 3199–3204.
29. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases // *J Am Chem Soc*. 1963. Vol. 85, № 22. P. 3533–3539.
30. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases-the evolution of a chemical concept // *Coord Chem Rev*. 1990. Vol. 100. P. 403–425.
31. Pearson R.G. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1986. Vol. 83, № 22. P. 8440–8441.
32. Adam C. et al. Evidence for covalence in a N-donor complex of americium(III) // *Dalton Transactions*. 2013. Vol. 42, № 39. P. 14068–14074.
33. Morss L.R., Edelstein N.M. F.J. *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements*, Vol. 3. 2006. 1397 p.
34. Morss L.R., Edelstein N.M. F.J. *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements*, Vol. 2. Springer, 2006. 1265 p.
35. Wang Z. et al. Separation of Americium from Curium through oxidation state control with record efficiency // *Anal Chem*. 2022. Vol. 94, № 22. P. 7743–7746.
36. Horne G.P. et al. Effect of ionizing radiation on the redox chemistry of penta- and hexavalent Americium // *Inorg Chem*. 2019. Vol. 58, № 13. P. 8551–8559.
37. Харитонов О.В. et al. Разделение америция и кюрия методом вытеснительной комплексобразовательной хроматографии на сульфокатионитах // *Вопросы радиационной безопасности*. 2016. Vol. 3, № 83. P. 52–60.
38. Топоров Ю.Г. et al. Реакторное производство калифорния-252 // *Сборник трудов АО ГНЦ НИИАР*. 2018. № 1. P. 34–45.

39. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионнообменных процессов. Москва: “Металлургия,” 1982. 376 p.
40. Magnusson D. et al. Demonstration of a SANEX process in centrifugal contactors using the CyMe4-BTBP molecule on a genuine fuel solution // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2009. Vol. 27, № 2. P. 97–106.
41. Suzuki H. et al. Continuous extraction and separation of Am(III) and Cm(III) using a highly practical diamide amine extractant // *J Nucl Sci Technol*. Taylor & Francis, 2017. Vol. 54, № 11. P. 1163–1167.
42. Logunov M. V. et al. Radiation resistance of a series of organophosphorus extractants // *Radiochemistry*. 2006. Vol. 48, № 1. P. 55–61.
43. Schulz W.W. Radiolysis of Hanford B Plant HDEHP Extractant // *Nucl Technol*. 1972. Vol. 13, № 2. P. 159–167.
44. Nilsson M. et al. Inhibiting radiolysis of BTP molecules by addition of nitrobenzene // *Radiochim Acta*. 2006. Vol. 94, № 2. P. 103–106.
45. Nash K.L., Nilsson M. Introduction to the reprocessing and recycling of spent nuclear fuels // *Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel*. Elsevier Ltd., 2015. 3–25 p.
46. Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. Red Oil Excursions: A Review // *Sep Sci Technol*. Taylor & Francis, 2014. Vol. 49, № 15. P. 2315–2329.
47. Usachev V.N., Markov G.S. Incidents caused by red oil phenomena at semi-scale and industrial radiochemical units // *Radiochemistry*. 2003. Vol. 45, № 1. P. 1–8.
48. ГОСТ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ. 1991.
49. Puzikov E.A. et al. Mathematical modeling of extraction of nitric acid, actinides, and fission products into 30% TBP in halogenated diluents using A.M. Rozen’s model // *Radiochemistry*. 2017. Vol. 59, № 2. P. 143–151.
50. Distler P. et al. Fluorinated Carbonates as New Diluents for Extraction and Separation of f-Block Elements // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Taylor & Francis, 2020. Vol. 38, № 2. P. 180–193.
51. Евсюнина М.В. et al. Экстракционные системы для разделения An(III) и Ln(III): обзор статических и динамических испытаний // *Вестник Московского Университета*. 2021. Vol. 62, № 5. P. 387–424.
52. Pattee D. et al. Extraction of lanthanides and actinides (III) by DI-2 ethyl dithiophosphoric acid and DI-2 ethyl hexyl monothiophosphoric acid. Structure of the complexes in the organic phase // *CEA-CONF*. 1986.
53. Xu Q. et al. Extraction of Am(III) and lanthanides(III) with organo dithiophosphinic acids // *Radiochim Acta*. 2008. Vol. 96, № 12. P. 771–779.
54. Xu Q. et al. Extraction of Am(III) and Eu(III) with dialkyldi (or mono) thiophosphinic (or phosphoric) acids // *J Radioanal Nucl Chem*. 2007. Vol. 273, № 1. P. 235–245.
55. Cordier P.Y. et al. Am(III)/Eu(III) separation at low pH using synergistic mixtures composed of carboxylic acids and neutral nitrogen polydentate ligands // *J Alloys Compd*. 1998. Vol. 271. P. 738–741.
56. Kolarik Z., Müllich U., Gassner F. Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1999. Vol. 17, № 1. P. 23–32.

57. Hill C. et al. SANEX-BTP process development studies // *J Nucl Sci Technol*. 2002. Vol. 39, № sup3. P. 309–312.
58. Hudson M.J. et al. New bis(triazinyl)pyridines for selective extraction of americium(III) // *New Journal of Chemistry*. 2006. Vol. 30, № 8. P. 1171–1183.
59. Foreman M.R.S.J. et al. An investigation into the extraction of americium(III), lanthanides and D-block metals by 6,6'-bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)- [2,2']bipyridinyl (C5-BTBP) // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2005. Vol. 23, № 5. P. 645–662.
60. Nilsson M. et al. Extraction properties of 6,6'-Bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4] triazin-3-yl)- [2,20]bipyridinyl (C5-BTBP) // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2006. Vol. 24, № 3. P. 299–318.
61. Nilsson M. et al. Separation of actinides(III) from lanthanides(III) in simulated nuclear waste streams using 6,6'-bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4] triazin-3-yl)-[2,2']bipyridinyl (C5-BTBP) in cyclohexanone // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2006. Vol. 24, № 6. P. 823–843.
62. Retegan T. et al. Extraction of actinides with different 6,6'-bis(5,6-dialkyl-[1,2, 4]-triazin-3-yl)- [2,2']-bipyridines (BTBPs) // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2007. Vol. 25, № 4. P. 417–431.
63. Fermvik A. et al. Radiolysis of solvents containing C5-BTBP: Identification of degradation products and their dependence on absorbed dose and dose rate // *Dalton Transactions*. 2009. № 32. P. 6421–6430.
64. Retegan T. et al. The behaviour of organic solvents containing C5-BTBP and CyMe4-BTBP at low irradiation doses // *Radiochim Acta*. 2007. Vol. 95, № 11. P. 637–642.
65. Fermvik A. et al. Influence of dose rate on the radiolytic stability of a BTBP solvent for actinide(III)/lanthanide(III) separation // *Radiochim Acta*. 2009. Vol. 97, № 6. P. 319–324.
66. F. Lewis et al. Synthesis and Evaluation of Lipophilic BTBP Ligands for An/Ln Separations in Nuclear Waste Treatment: Effect of Alkyl Substitution on Extraction Properties and Implications for Ligand Design // *European J Org Chem*. 2012. Vol. 8. P. 1509–1519.
67. Wilden A. et al. Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe4BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2011. Vol. 29, № 2. P. 190–212.
68. Aneheim E. et al. A TBP/BTBP-based GANEX separation process. Part 1: Feasibility // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2010. Vol. 28, № 4. P. 437–458.
69. Aneheim E. et al. A TBP/BTBP-based GANEX separation process-Part 2: Ageing, hydrolytic, and radiolytic stability // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2011. Vol. 29, № 2. P. 157–175.
70. Halleröd J. et al. On the Basic Extraction Properties of a Phenyl Trifluoromethyl Sulfone-Based GANEX System Containing CyMe4-BTBP and TBP // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Taylor & Francis, 2018. Vol. 36, № 4. P. 360–372.
71. Lewis F.W. et al. Highly efficient separation of actinides from lanthanides by a phenanthroline-derived bis-triazine ligand // *J Am Chem Soc*. 2011. Vol. 133, № 33. P. 13093–13102.
72. Distler P. et al. Stability of Different BTBP and BTPPhen Extracting or Masking Compounds against  $\gamma$ radiation // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, № 40. P. 26416–26427.
73. Zaytsev A. v. et al. Exploring the Subtle Effect of Aliphatic Ring Size on Minor Actinide-Extraction Properties and Metal Ion Speciation in Bis-1,2,4-Triazine Ligands // *Chemistry - A European Journal*. 2020. Vol. 26, № 2. P. 428–437.

74. Afsar A. et al. Utilizing electronic effects in the modulation of BTPhen ligands with respect to the partitioning of minor actinides from lanthanides // *Chemical Communications*. 2013. Vol. 49, № 76. P. 8534–8536.
75. Afsar A. et al. Effective separation of the actinides Am(III) and Cm(III) by electronic modulation of bis-(1,2,4-triazin-3-yl)phenanthrolines // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 51, № 27. P. 5860–5863.
76. Afsar A. et al. Effective separation of Am(III) from Cm(III) using modified BTPhen ligands // *Heterocycles*. 2017. Vol. 95, № 1. P. 575–586.
77. Lewis F.W. et al. Separation of the Minor Actinides Americium(III) and Curium(III) by Hydrophobic and Hydrophilic BTPhen ligands: Exploiting Differences in their Rates of Extraction and Effective Separations at Equilibrium // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Taylor & Francis, 2018. Vol. 36, № 2. P. 115–135.
78. Edwards A.C. et al. Exploring electronic effects on the partitioning of actinides(III) from lanthanides(III) using functionalised bis-triazinyl phenanthroline ligands // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 45, № 45. P. 18102–18112.
79. Lange S. et al. Direct selective extraction of trivalent americium from PUREX raffinate using a combination of CyMe4BTPhen and TEDGA—a feasibility study // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Taylor & Francis, 2017. Vol. 35, № 3. P. 161–173.
80. Cordier P. Y. Séparation par extraction liquid-liquide des actinides(III) des lanthanides(III) par de nouvelles molécules: les picolinamides // these présentée pour obtenir le grade de docteur d'université,. 1996. 235 p.
81. Kwon S.G. et al. Extraction of Eu-152, Nd and Am-241 from the Simulated Liquid Wastes by Picolinamide (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) // *Nuclear Engineering and Technology*. 1999. Vol. 31, № 5. P. 498–505.
82. Nigond L. et al. Recent Advances in the Treatment of Nuclear Wastes by the Use of Diamide and Picolinamide Extractants // *Sep Sci Technol*. 1995. Vol. 30, № 7–9. P. 2075–2099.
83. Alyapyshev M. et al. Complexes of Uranyl Nitrate with 2,6-Pyridinedicarboxamides: Synthesis, Crystal Structure, and DFT Study // *Z Anorg Allg Chem*. 2017. Vol. 643, № 9. P. 585–592.
84. Bubeníková M. et al. Am(III) separation from acidic solutions by diamides of dipicolinic acid // *Radiochim Acta*. 2013. Vol. 101, № 12. P. 753–759.
85. Paulenova A. et al. Extraction of Lanthanoids with Diamides of Dipicolinic Acid from Nitric Acid Solutions. II. Synergistic Effect of Ethyl-Tolyl Derivates and Dicarbollide Cobalt // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2013. Vol. 31, № 2. P. 184–197.
86. Alyapyshev M.Y. et al. Dependence of extraction properties of 2,6-dicarboxypyridine diamides on extractant structure // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2011. Vol. 29, № 4. P. 619–636.
87. Ustynyuk Y.A. et al. Pyridinedicarboxylic Acid Diamides as Selective Ligands for Extraction and Separation of Trivalent Lanthanides and Actinides: DFT Study // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Taylor & Francis, 2014. Vol. 32, № 5. P. 508–528.
88. Babain V.A., Alyapyshev M.Y., Kiseleva R.N. Metal extraction by N,N'-dialkyl-N,N'-diaryl-dipicolinamides from nitric acid solutions // *Radiochim Acta*. 2007. Vol. 95, № 4. P. 217–223.
89. Shimada A. et al. Extraction studies of lanthanide(III) ions with N,N'-dimethyl-N,N'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide (DMDPhPDA) from nitric acid solutions // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2004. Vol. 22, № 2. P. 147–161.



90. Ustynyuk Y.A. et al. N,N'-Dialkyl-N,N'-diaryl-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamides as donor ligands for separation of rare earth elements with a high and unusual selectivity. DFT computational and experimental studies // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 51, № 35. P. 7466–7469.
91. Paulenova A. et al. Extraction of lanthanides with diamides of dipicolinic acid from nitric acid solutions. I // *Sep Sci Technol*. 2008. Vol. 43, № 9–10. P. 2606–2618.
92. Alyapyshev M., Babain V., Tkachenko L. Various flowsheets of actinides recovery with diamides of heterocyclic dicarboxylic acids // *J Radioanal Nucl Chem*. 2017. Vol. 312, № 1. P. 47–58.
93. Lavrov H. V. et al. A novel highly selective ligand for separation of actinides and lanthanides in the nuclear fuel cycle. Experimental verification of the theoretical prediction // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 33. P. 10926–10934.
94. Alyapyshev M.Y. et al. New Diamides of 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic Acid for Actinide-Lanthanide Separation // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2014. Vol. 32, № 2. P. 138–152.
95. Borisova N.E. et al. The lanthanide complexes of 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxylic dimethylanilides: the influence of a secondary coordination sphere on the stability, structure, luminescence and f-element extraction // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 47, № 46. P. 16755–16765.
96. Alyapyshev M. et al. 2,2'-Dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides: Synthesis, complexation and extraction properties // *Polyhedron*. 2010. Vol. 29, № 8. P. 1998–2005.
97. Alyapyshev M.Y. et al. New systems based on 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides for Am-Eu separation // *Mendeleev Communications*. 2008. Vol. 18, № 6. P. 336–337.
98. Chmutova M.K. et al. Dependence of extraction of nitric acid and americium (3) from structure of diaryl (dialkyl)[diethylcarbamoylmethyl] phosphines // *Radiokhimiya*. 1995. Vol. 37, № 5. P. 422–426.
99. Kirsanov D.O. et al. Novel diamides of 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid: Synthesis, coordination properties, and possibilities of use in electrochemical sensors and liquid extraction // *Russian Chemical Bulletin*. 2012. Vol. 61, № 4. P. 881–890.
100. Alyapyshev M. et al. Extraction of actinides with heterocyclic dicarboxamides // *J Radioanal Nucl Chem*. Springer Netherlands, 2018. Vol. 316, № 2. P. 419–428.
101. Marie C. et al. New Bitopic Ligands for the Group Actinide Separation by Solvent Extraction New Bitopic Ligands for the Group Actinide // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2011. Vol. 29, № 2. P. 292–315.
102. Miguiritchian M. et al. Complexation of lanthanides (III), americium (III), and uranium (VI) with bitopic N, O ligands: an experimental and theoretical study // *Inorg Chem*. 2011. Vol. 50, № 14. P. 6557–6566.
103. Hancock R.D. The pyridyl group in ligand design for selective metal ion complexation and sensing // *Chem Soc Rev*. 2013. Vol. 42, № 4. P. 1500–1524.
104. Kobayashi T. et al. Effect of the Introduction of Amide Oxygen into 1,10-Phenanthroline on the Extraction and Complexation of Trivalent Lanthanide in Acidic Condition // *Sep Sci Technol*. 2010. Vol. 45, № 16. P. 2431–2436.

105. Cao S. et al. Solvent extraction of americium(III) and europium(III) with tridentate N,N-dialkyl-1,10-phenanthroline-2-amide-derived ligands: extraction, complexation and theoretical study // *New Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 40, № 12. P. 10560–10568.
106. Simonnet M. et al. Lanthanide Intra-series Separation by a 1,10-Phenanthroline Derivative: Counterion Effect // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Taylor & Francis, 2020. Vol. 38, № 4. P. 430–440.
107. Kobayashi T. et al. Lanthanides complexation properties of O, N-hetero donor ligand PTA // *Progress in Nuclear Science and Technology*. 2018. Vol. 5. P. 74–77.
108. Merrill D., Hancock R.D. Metal ion selectivities of the highly preorganized tetradentate ligand 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide with lanthanide(III) ions and some actinide ions // *Radiochim Acta*. 2011. Vol. 99, № 3. P. 161–166.
109. Simonnet M. et al. Study on Phenanthroline Carboxamide for Lanthanide Separation: Influence of Amide Substituents // *Inorg Chem*. 2021. Vol. 60, № 17. P. 13409–13418.
110. 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.
111. Yang X.F. et al. Strong Periodic Tendency of Trivalent Lanthanides Coordinated with a Phenanthroline-Based Ligand: Cascade Countercurrent Extraction, Spectroscopy, and Crystallography // *Inorg Chem*. American Chemical Society, 2021. Vol. 60, № 13. P. 9745–9756.
112. Manna D. et al. Actinide selectivity of 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide and its derivatives: A theoretical prediction followed by experimental validation // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 3. P. 1332–1340.
113. Borisova N.E. et al. The structurally rigid tetradentate N,N',O,O'-ligands based on phenanthroline for binding of f-elements: The substituents vs. structures of the complexes // *Inorganica Chim Acta*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 478. P. 148–154.
114. Xiao C.L. et al. Excellent selectivity for actinides with a tetradentate 2,9-diamide-1,10-phenanthroline ligand in highly acidic solution: A hard-soft donor combined strategy // *Inorg Chem*. 2014. Vol. 53, № 3. P. 1712–1720.
115. Wang S. et al. Selective Separation of Am(III)/Eu(III) by the QL-DAPhen Ligand under High Acidity: Extraction, Spectroscopy, and Theoretical Calculations // *Inorg Chem*. 2021. Vol. 60, № 24. P. 19110–19119.
116. Karslyan Y. et al. Sequestration of trivalent americium and lanthanide nitrates with bis-lactam-1,10-phenanthroline ligand in a hydrocarbon solvent // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 9, № 46. P. 26537–26541.
117. 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.
118. 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.
119. Meng R. et al. Influence of a N-Heterocyclic Core on the Binding Capability of N,O-Hybrid Diamide Ligands toward Trivalent Lanthanides and Actinides // *Inorg Chem*. 2021. Vol. 60, № 12. P. 8754–8764.

120. Zarubin D.N. et al. 4,7-Di-n-butoxy-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide: a Tetradentate Ligand Featuring Excellent Solubility in Nonpolar Media // *INEOS OPEN*. 2019. Vol. 2, № 4. P. 130–133.
121. Sasaki Y. et al. Extraction Behavior of Metal Ions by TODGA, DOODA, MIDOA, and NTAamide Extractants from HNO<sub>3</sub> to n-Dodecane // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2013. Vol. 31, № 4. P. 401–415.
122. Sasaki Y. et al. Novel Soft-Hard donor ligand, NTAamide, for mutual separation of trivalent actinoids and lanthanoids // *Chem Lett*. 2013. Vol. 42, № 1. P. 91–92.
123. Wang Z. et al. Non-heterocyclic N-donor ligands of nitrilotriacetamide for Am<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> separation // *Sep Purif Technol*. Elsevier B.V., 2019. Vol. 210. P. 107–116.
124. Wang Z. et al. Demonstration of a continuous counter-current extraction process based on a non-heterocyclic N-donor ligand NTAamide (n-Oct) for trivalent actinides/lanthanides separation // *Sep Purif Technol*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 261. P. 118285.
125. Karak A. et al. Liquid–Liquid Extraction of Actinides from Nitric Acid Feeds Using Two Hexan-alkylnitrilotriacetamides // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Taylor & Francis, 2022. Vol. 40, № 4. P. 366–386.
126. Matveev P.I. et al. A first phosphine oxide-based extractant with high Am/Cm selectivity // *Dalton Transactions*. 2019. Vol. 48, № 8. P. 2554–2559.
127. Xu L. et al. Selective Separation and Complexation of Trivalent Actinide and Lanthanide by a Tetradentate Soft – Hard Donor Ligand: Solvent Extraction, Spectroscopy, and DFT Calculations // *Inorg Chem*. 2019. Vol. 58, № 7. P. 4420–4430.
128. Xiao C. et al. Excellent Selectivity for Actinides with a Tetradentate 2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline Ligand in Highly Acidic Solution: A Hard – Soft Donor Combined Strategy // *Inorg Chem*. 2014. Vol. 53, № 3. P. 1712–1720.
129. Xu L. et al. Unraveling the complexation mechanism of actinide(III) and lanthanide(III) with a new tetradentate phenanthroline-derived phosphonate ligand // *Inorg Chem Front*. 2020. Vol. 7, № 8. P. 1726–1740.
130. Ebenezer C., Solomon R.V. Does the length of the alkyl chain affect the complexation and selectivity of phenanthroline-derived phosphonate ligands? – Answers from DFT calculations // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 210. P. 115533.
131. Yang X. et al. Effect of Counteranions on the Extraction and Complexation of Trivalent Lanthanides with Tetradentate Phenanthroline-Derived Phosphonate Ligands // *Inorg Chem*. 2020. Vol. 59, № 23. P. 17453–17463.
132. Matveev P.I. et al. Way to Enforce Selectivity via Steric Hindrance: Improvement of Am(III)/Eu(III) Solvent Extraction by Loaded Diphosphonic Acid Esters // *Inorg Chem*. 2021. Vol. 60, № 19. P. 14563–14581.
133. Xu L. et al. Unfolding the Extraction and Complexation Behaviors of Trivalent f-Block Elements by a Tetradentate N,O-Hybrid Phenanthroline Derived Phosphine Oxide Ligand // *Inorg Chem*. 2021. Vol. 60, № 4. P. 2805–2815.
134. Xu L. et al. Comparative Investigation into the Complexation and Extraction Properties of Tridentate and Tetradentate Phosphine Oxide-Functionalized 1,10-Phenanthroline Ligands toward Lanthanides and Actinides // *Chemistry - A European Journal*. 2021. Vol. 27, № 41. P. 10717–10730.

135. Wilden A. et al. Unprecedented Inversion of Selectivity and Extraordinary Difference in the Complexation of Trivalent f Elements by Diastereomers of a Methylated Diglycolamide // *Chemistry - A European Journal*. 2019. Vol. 25, № 21. P. 5507–5513.
136. Ishimori K. et al. Novel separation system of trivalent actinides-combined effects of substituted tris(2-pyridylmethyl)amine ligand and hydrophobic counter-anion // *Chem Lett*. 2005. Vol. 34, № 8. P. 1112–1113.
137. Lemaire M. et al. Dicyclohexano-18-crown-6 ether: A new selective extractant for nuclear fuel reprocessing // *J Chem Soc Chem Commun*. 1991. № 17. P. 1152–1154.
138. Felines N. et al. Stereochemically enriched extractants for the extraction of actinides // *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 45, № 29. P. 12798–12801.
139. Chen B. et al. Complexation of Lanthanides with N, N, N', N'-Tetramethylamide Derivatives of Bipyridinedicarboxylic Acid and Phenanthrolinedicarboxylic Acid: Thermodynamics and Coordination Modes // *Inorg Chem*. American Chemical Society, 2019. Vol. 58, № 11. P. 7416–7425.
140. Sundermeier M., Zapf A., Beller M. Palladium-Catalyzed Cyanation of Aryl Halides: Recent Developments and Perspectives // *Eur J Inorg Chem*. 2003. № 19. P. 3513–3526.

## Приложение

Основные характеристики комплексных соединений с диамидом **TBuPhen**:

### **TBuPhen\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 46,4 мг (75%). Светло-желтый порошок. Тразл. 233, 240°C. ИК (см<sup>-1</sup>): 1599 (C=O), 1480, 1293 (ONO<sub>2</sub>). Рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>LaN<sub>7</sub>O<sub>11</sub>: 44,18% C; 5,19% H; 12,02% N. Найдено: 45,35% C; 5,38% H; 11,95% N

### **TBuPhen\*Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 80,3 мг (98%). Желтый порошок. Тразл. 261°C. ИК (см<sup>-1</sup>): 1601 (C=O), 1483, 1286 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>CeN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 754,2113; найдено 754,2134

### **TBuPhen\*Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 76,2 мг (93%). Светло-зеленый порошок. Тразл. 262°C. ИК (см<sup>-1</sup>): 1601 (C=O), 1472, 1296 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>PrN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 755,2135; найдено 755,2147

### **TBuPhen\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 45,1 мг (72%). Светло-розовый порошок. Тразл. 254-259°C. ИК (см<sup>-1</sup>): 1604 (C=O), 1486, 1287 (ONO<sub>2</sub>). Рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>NdN<sub>7</sub>O<sub>11</sub>: 43,89% C; 5,16% H; 11,94% N. Найдено: 44,06% C; 5,30% H; 11,95% N

### **TBuPhen\*Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 79,3 мг (96%). Белый порошок с желтым оттенком. Тразл. 259°C. ИК (см<sup>-1</sup>): 1600 (C=O), 1479, 1300 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>SmN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 766,2256; найдено 766,2265

### **TBuPhen\*Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 86 мг (91%). Светло-желтый порошок. Тразл. 232, 241°C. ИК (см<sup>-1</sup>): 1601 (C=O), 1479, 1300 (ONO<sub>2</sub>). Рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>EuN<sub>7</sub>O<sub>11</sub>: 43,48% C; 5,11% H; 11,83% N. Найдено: 43,52% C; 5,19% H; 11,98% N

### **TBuPhen\*Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 80,6 мг (97%). Белый порошок с желтым оттенком. Тразл. 259°C. ИК (см<sup>-1</sup>): 1602 (C=O), 1479, 1301 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>GdN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 772,2300; найдено 772,2294

### **TBuPhen\*Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 82,9 мг (99%). Белый порошок с желтым оттенком. Тразл. 252°C. ИК (см<sup>-1</sup>): 1602 (C=O), 1479, 1303 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>TbN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 773,2312; найдено 773,2311

### **TBuPhen\*Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 80,8 мг (96%). Порошок кремового цвета. Тразл. 250°C. ИК (см<sup>-1</sup>): 1602 (C=O), 1479, 1304 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>DyN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 778,2351; найдено 778,2345

### **TBuPhen\*Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 82,3 мг (98%). Белый порошок с желтым оттенком. Тразл. 251°C. ИК (см<sup>-1</sup>): 1603 (C=O), 1480, 1305 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>HoN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 779,2362; найдено 779,2361

**TBuPhen\*Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 75,1 мг (89%). Светло-розовый порошок. Тразл. 250-252°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1605 (C=O), 1468, 1297 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Er(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>ErN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 780,2362; найдено 780,2346

**TBuPhen\*Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 83,5 мг (99%). Белый порошок с желтым оттенком. Тразл. 255°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1603 (C=O), 1470, 1291 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>TmN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 783,2401; найдено 783,2403

**TBuPhen\*Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 83,2 мг (98%). Белый порошок с желтым оттенком. Тразл. 263°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1603 (C=O), 1470, 1293 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>YbN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 788,2448; найдено 788,2454

**TBuPhen\*Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 70,9 мг (93%). Порошок кремового цвета. Тразл. 251°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1604 (C=O), 1480, 1308 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhen\*Y(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>YN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 703,2117; найдено 703,2114

**TBuPhen\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 44,8 мг (47%). Светло-желтый порошок. Тразл. 249°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1609 (C=O), 1470, 1294 (ONO<sub>2</sub>). Рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>LuN<sub>7</sub>O<sub>11</sub>: 42,31% С; 4,97% Н; 11,51% N. Найдено: 42,51% С; 5,08% Н; 11,46% N

**Основные характеристики комплексных соединений с диамидом TBuPhenCl:****TBuPhenCl\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 86,1 мг (97%). Белый порошок с желтым оттенком. Тразл. 265°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1602 (C=O), 1470, 1303 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>LaN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 821,1343; найдено 821,1341

**TBuPhenCl\*Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 81,2 мг (91%). Темно-желтый порошок. Тразл. 267°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1603 (C=O), 1468, 1287 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>CeN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 822,1334; найдено 822,1308

**TBuPhenCl\*Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 82,0 мг (92%). Светло зеленый порошок. Тразл. 271°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1603 (C=O), 1471, 1299 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>PrN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 823,1355; найдено 823,1340

**TBuPhenCl\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 85,6 мг (96%). Светло-серый порошок. Тразл. 267°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1603 (C=O), 1470, 1294 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>NdN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 824,1356; найдено 824,1325

**TBuPhenCl\*Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 55,6 мг (62%). Белый порошок. Тразл. 219°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1605 (C=O), 1471, 1298 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>SmN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 834,1476; найдено 834,1453

**TBuPhenCl\*Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 76,7 мг (85%). Белый порошок с желтым оттенком. Тразл. 243°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1605 (C=O), 1471, 1302 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>EuN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 835,1491; найдено 835,1453

**TBuPhenCl\*Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 77,4 мг (86%). Белый порошок с желтым оттенком. Тразл. 241°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1606 (C=O), 1470, 1302 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>GdN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 840,1520; найдено 840,1476

**TBuPhenCl\*Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 87,7 мг (97%). Порошок кремового цвета. Тразл. 241°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1606 (C=O), 1470, 1303 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>TbN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 841,1532; найдено 841,1492

**TBuPhenCl\*Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 85,5 мг (94%). Порошок кремового цвета. Тразл. 237°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1606 (C=O), 1470, 1311 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>DyN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 846,1571; найдено 846,1535

**TBuPhenCl\*Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 87,9 мг (96%). Порошок кремового цвета. Тразл. 235°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1605 (C=O), 1467, 1314 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>HoN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 847,1582; найдено 847,1554

**TBuPhenCl\*Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 88,1 мг (97%). Светло-розовый порошок. Тразл. 231°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1606 (C=O), 1468, 1315 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Er(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>ErN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 848,1582; найдено 848,1551

**TBuPhenCl\*Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 86,8 мг (95%). Порошок кремового цвета. Тразл. 229°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1606 (C=O), 1466, 1289 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>TmN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 851,1621; найдено 851,1583

**TBuPhenCl\*Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 84,8 мг (92%). Порошок кремового цвета. Тразл. 219°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1607 (C=O), 1466, 1290 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>YbN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 856,1668; найдено 856,1615

**TBuPhenCl\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 89,6 мг (97%). Порошок кремового цвета. Тразл. 207°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1607 (C=O), 1467, 1291 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>LuN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 857,1687; найдено 857,1641

**TBuPhenCl\*Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 83,0 мг (99%). Порошок кремового цвета. Тразл. 231°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1606 (C=O), 1468, 1301 (ONO<sub>2</sub>); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [TBuPhenCl\*Y(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>YN<sub>6</sub>O<sub>8</sub> 771,1338; найдено 771,1325

Основные характеристики комплексных соединений с диамидом **MePyrrPhen**:

**MePyrrPhen\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 66,8 мг (92%). Серо-желтый порошок. Тразл. 193°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1597 (C=O), 1456, 1313 (ONO<sub>2</sub>)

**MePyrrPhen\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 68,7 мг (94%). Серо-зеленый порошок. Тразл. 199°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1595 (C=O), 1464, 1301 (ONO<sub>2</sub>)

**MePyrrPhen\*Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 72 мг (96%). Белый порошок. Тразл. 325°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1597 (C=O), 1470, 1300 (ONO<sub>2</sub>)

**MePyrrPhen\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 71,5 мг (94%). Серо-желтый порошок. Тразл. 184°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1600 (C=O), 1465, 1301 (ONO<sub>2</sub>)

Основные характеристики комплексных соединений с диамидом **MePyrrPhenCl**:

**MePyrrPhenCl\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 74,4 мг (94%). Светло-желтый порошок. Тразл. 227°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1601 (C=O), 1464, 1301 (ONO<sub>2</sub>)

**MePyrrPhenCl\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 77,8 мг (97%). Светло-желтый порошок. Тразл. 235°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1599 (C=O), 1460, 1303 (ONO<sub>2</sub>)

**MePyrrPhenCl\*Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 78,5 мг (97%). Светло-желтый порошок. Тразл. 238°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1603 (C=O), 1464, 1308 (ONO<sub>2</sub>)

**MePyrrPhenCl\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 81,1 мг (97%). Желтый порошок. Тразл. 197°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1606 (C=O), 1463, 1296 (ONO<sub>2</sub>)

Основные характеристики комплексных соединений с диамидом **PhPyrrPhen**:

**PhPyrrPhen\*La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 83,3 мг (98%). Желто-зеленый порошок. Тразл. 205°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1597, 1558 (C=O), 1471, 1302 (ONO<sub>2</sub>)

**PhPyrrPhen\*Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 83,8 мг (98%). Желто-зеленый порошок. Тразл. 217°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1594, 1558 (C=O), 1471, 1300 (ONO<sub>2</sub>)

**PhPyrrPhen\*Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 73,2 мг (91%). Порошок кремового цвета. Тразл. 219°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1595, 1558 (C=O), 1471, 1304 (ONO<sub>2</sub>)

**PhPyrrPhen\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход = 81,4 мг (92%). Порошок кремового цвета. Тразл. 217°С. ИК (см<sup>-1</sup>): 1597, 1558 (C=O), 1494, 1318 (ONO<sub>2</sub>)



Таблица П1. Основные геометрические параметры комплексов **TBuPhen\*Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**.

Металл	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
<b>R<sub>ion</sub></b> , Å[27]	1,032	1,010	0,990	0,983	0,958	0,947	0,935	0,923	0,912	0,901	0,890	0,880	0,868	0,861	0,900
<b>Пр. группа</b>	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P21/c	P21/n	P21/n	P21/n	P21/n	P21/n	P21/n
<b>КЧ</b>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9	9	9	9	9	9
<b>R<sub>M-O(1)</sub></b>	2,481(2)	2,463(1)	2,450(2)	2,434(1)	2,417(2)	2,408(1)	2,398(2)	2,381(2)	2,378(7)	2,362(1)	2,332(2)	2,340(1)	2,331(4)	2,333(3)	2,361(1)
<b>R<sub>M-O(2)</sub></b>	2,483(2)	2,453(2)	2,444(2)	2,4376(8)	2,412(2)	2,406(1)	2,398(1)	2,387(2)	2,365(7)	2,340(1)	2,355(2)	2,319(1)	2,292(4)	2,315(3)	2,337(1)
<b>Δ(R<sub>M-O(1)</sub> - R<sub>M-O(2)</sub>)</b>	0,002	0,010	0,006	0,004	0,005	0,002	0,0001	0,006	0,013	0,022	0,023	0,021	0,039	0,018	0,024
<b>R<sub>M-N(1)</sub></b>	2,704(3)	2,681(2)	2,664(2)	2,643(1)	2,624(2)	2,615(1)	2,604(2)	2,585(3)	2,517(7)	2,454(1)	2,466(2)	2,432(2)	2,430(4)	2,418(4)	2,460(2)
<b>R<sub>M-N(2)</sub></b>	2,708(3)	2,677(2)	2,661(3)	2,651(1)	2,617(2)	2,606(1)	2,595(2)	2,594(2)	2,594(9)	2,480(1)	2,441(2)	2,454(2)	2,450(4)	2,445(4)	2,485(2)
<b>Δ(R<sub>M-N(1)</sub> - R<sub>M-N(2)</sub>)</b>	0,004	0,004	0,003	0,007	0,007	0,010	0,009	0,009	0,077	0,026	0,025	0,022	0,020	0,027	0,025
<b>R<sub>M-ONO2</sub></b>	2,587(3)- 2,609(2)	2,573(3)- 2,597(4)	2,52(2)- 2,563(3)	2,502(2)- 2,558(2)	2,479(6)- 2,518(9)	2,494(1)- 2,576(3)	2,435(5)- 2,523(6)	2,416(7)- 2,506(6)	2,436(7)- 2,475(8)	2,342(1)- 2,490(1)	2,329(2)- 2,484(2)	2,318(1)- 2,494(1)	2,303(4)- 2,540(4)	2,297(3)- 2,489(3)	2,336(1)- 2,494(1)
<b>O<sub>1</sub>-M-O<sub>2</sub></b>	157,60(7)	157,68(5)	157,00(8)	156,66(3)	156,12(7)	155,78(4)	155,32(6)	155,31(8)	156,9(3)	164,54(4)	163,87(6)	163,14(5)	162,7(1)	162,0(1)	164,73(5)
<b>N<sub>1</sub>-M-N<sub>2</sub></b>	60,17(8)	60,63(6)	60,94(8)	61,15(3)	61,45(7)	61,79(4)	61,96(6)	62,18(8)	62,8(3)	65,50(5)	65,75(6)	66,03(5)	65,9(1)	66,4(1)	65,37(5)
<b>N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	2,714(3)	2,705(2)	2,700(4)	2,693(1)	2,678(3)	2,681(2)	2,676(3)	2,674(4)	2,663(1)	2,669(2)	2,664(3)	2,663(2)	2,663(2)	2,663(4)	2,671(2)
<b>ion-plane distance</b>	0,254	0,252	0,239	0,234	0,222	0,221	0,216	0,216	0,267	0,077	0,076	0,080	0,084	0,079	0,079

Таблица П2. Основные геометрические параметры комплексов **TBuPhenCl\*Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**.

Металл	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>R<sub>ion</sub>, Å[27]</b>	1,032	1,010	0,990	0,983	0,958	0,947	0,935	0,923	0,912	0,901	0,890	0,880	0,868	0,861
<b>Пр. группа</b>	Pna2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	P -1	P -1	P -1	P -1	P -1	C2/c	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c	P -1
<b>КЧ</b>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9	9
<b>R<sub>M-O(1)</sub></b>	2,568(8)	2,43(1)	2,42(2)	2,39(3)	2,411(5)	2,390(2)	2,388(1)	2,373(1)	2,376(2)	2,37(1)	2,38(1)	2,347(3)	2,268(2)	2,265(2)
<b>R<sub>M-O(2)</sub></b>	2,541(3)	2,521(5)	2,504(8)	2,505(1)	2,427(5)	2,364(2)	2,359(1)	2,342(1)	2,364(2)	2,34(1)	2,32(1)	2,282(3)	2,331(1)	2,238(3)
<b>Δ(R<sub>M-O(1)</sub> - R<sub>M-O(2)</sub>)</b>	0,027	0,091	0,083	0,112	0,016	0,026	0,029	0,031	0,012	0,030	0,06	0,065	0,063	0,027
<b>R<sub>M-N(1)</sub></b>	2,749(3)	2,729(5)	2,713(7)	2,71(4)	2,640(5)	2,636(2)	2,624(2)	2,613(2)	2,603(3)	2,57(1)	2,60(1)	2,453(3)	2,486(2)	2,462(4)
<b>R<sub>M-N(2)</sub></b>	2,718(3)	2,690(6)	2,673(8)	2,672(4)	2,668(5)	2,675(2)	2,666(2)	2,656(1)	2,565(3)	2,49(1)	2,49(1)	2,499(3)	2,443(2)	2,447(4)
<b>Δ(R<sub>M-N(1)</sub> - R<sub>M-N(2)</sub>)</b>	0,031	0,039	0,040	0,040	0,028	0,039	0,042	0,043	0,038	0,080	0,11	0,046	0,043	0,015
<b>R<sub>M-ONO2</sub></b>	2,465(8)- 2,71(3)	2,43(1)- 2,65(5)	2,41(8)- 2,540(9)	2,42(2)- 2,60(2)	2,44(4)- 2,56(3)	2,479(2)- 2,517(2)	2,464(2)- 2,510(2)	2,453(1)- 2,501(2)	2,450(2)- 2,505(3)	2,37(1)- 2,52(1)	2,40(1)- 2,52(1)	2,281(3)- 2,813(8)	2,255(2)- 2,442(2)	2,381(4)- 2,447(3)
<b>O<sub>1</sub>-M-O<sub>2</sub></b>	171,0(2)	155,8(4)	156,0(6)	156,0(7)	164,4(1)	161,19(7)	161,00(5)	160,94(4)	158,83(9)	155,3(4)	154,1(4)	154,15(9)	154,51(6)	152,3(1)
<b>N<sub>1</sub>-M-N<sub>2</sub></b>	58,0(1)	58,8(2)	58,9(2)	60,6(9)	59,8(2)	60,28(7)	60,54(5)	60,73(5)	61,52(8)	63,3(4)	63,2(4)	64,9(1)	64,73(6)	65,4(1)
<b>N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	2,651(5)	2,660(8)	2,65(1)	2,62(4)	2,644(9)	2,667(3)	2,666(2)	2,664(2)	2,643(4)	2,65(5)	2,67(2)	2,657(4)	2,639(2)	2,653(4)
<b>ion-plane distance</b>	0,192	0,524	0,509	0,366	0,525	0,109	0,106	0,108	0,224	0,320	0,283	0,075	0,102	0,042

## 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 Устыньюку 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.