МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Конопкина Екатерина Александровна

Равновесные и кинетические свойства систем на основе N-гетероциклических дифосфонатов и диамидов при экстракционном разделении Am(III)/Ln(III)

Специальность 1.4.13 Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертационная работа выполнена в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды на кафедре радиохимии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель - **Матвеев Петр Игоревич**, кандидат химических наук

Официальные оппоненты - **Смирнова Светлана Валерьевна,** кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра аналитической химии, доцент

- **Караван Мария Дмитриевна,** доктор химических наук, Акционерное общество «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», отдел учёного секретаря, старший научный сотрудник

- **Герман Константин Эдуардович** – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, главный научный сотрудник с возложением обязанностей заведующего лабораторией химии технеция

Защита диссертации состоится «24» сентября 2025 г. в 14^{00} на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр.10, ауд. 308.

E-mail: **severin@radio.chem.msu.ru** (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6); **konopkina.kate@gmail.com** (Конопкина Е.А., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале:
https://dissovet.msu.ru/dissertation/3476

Автореферат разослан « » июля 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук — А.В. Северин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Атомные электростанции (АЭС) – безопасный и экологичный способ производства энергии [1]. В процессе работы АЭС накапливается большое количество отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и, как следствие, высокоактивных отходов (ВАО). На сегодняшний день обращение с ВАО остается одним из сложных вопросов ядерной энергетики. В качестве возможного подхода для обращения с ВАО рассматривается разделение компонентов в зависимости от их ядерно-физических свойств с последующей трансмутацией долгоживущих радионуклидов (в частности, ^{241}Am, ^{243}Am) в реакторах на быстрых нейтронах.

Жидкостная экстракция – один из наиболее перспективных методов для фракционирования ВАО с целью дальнейшей переработки, в том числе для разделения Am(III) и лантаноидов Ln(III). Разделение Am(III)/Ln(III) необходимо, так как Ln(III) являются нейтронными ядами и препятствуют эффективной работе реакторов. Однако схожие физико-химические свойства трехзарядных катионов этих элементов обуславливают сложность их разделения.

На сегодняшний день предложено большое количество экстракционных систем для разделения Am(III)/Ln(III), однако поиск экстрагентов с оптимальной эффективностью, селективностью и скоростью экстракции, радиационной и химической устойчивостью продолжается. Для направленного поиска экстракционных систем с заданными характеристиками необходимо накапливать и обрабатывать данные о влиянии структуры экстрагента на его свойства. Это важно как с точки зрения эффективности и селективности экстракции, так и с точки зрения кинетики процесса. Равновесные и кинетические характеристики процесса напрямую связаны с возможностью промышленной реализации экстракционной переработки ВАО.

Одной из наиболее обширных и перспективных групп соединений, используемых для разделения Am(III)/Ln(III), является группа N-,O-донорных экстрагентов, которые за счет комбинации "мягких" атомов азота и "жестких" атомов кислорода могут обеспечивать высокую эффективность и селективность экстракции. Возможность варьирования функциональных групп (амидные, фосфонатные, фосфиноксидные и т.д.), каркаса экстрагента (фенантролин, пиридин, бипиридин и т.д.) и заместителей при функциональных группах (алифатические, ароматические, линейные, разветвленные и т.д.) позволяет изменять и подбирать свойства экстрагентов в широком диапазоне.

В данной работе рассмотрены две серии экстрагентов с точки зрения взаимосвязи структура – свойства: пиридин-дифосфонаты с различными заместителями при фосфонатных группах с точки зрения равновесных параметров экстракции и особенностей комплексообразования и диамиды дикарбоновых кислот с различными о́стовными фрагментами и амидными заместителями с точки зрения кинетики экстракции.

Зачастую, исследователями принимаются во внимание только равновесные аспекты экстракции и недостаточное внимание уделяется скорости процесса. Однако кинетика имеет большое значение с точки зрения возможности технологического применения центробежных экстракторов, которые превосходят экстракторы типа смеситель-отстойник по многим параметрам, но имеют короткое время контакта фаз. Полученные кинетические параметры системы могут быть использованы для моделирования процессов и установления связи между фундаментальными исследованиями и технологией.

Степень разработанности темы исследования

На момент, предшествующий выполнению данной работы, описана селективность экстракции фосфорсодержащих соединений с пиридиновым фрагментом, а также высокая эффективность экстрагентов, содержащих фосфонатные группы. Особый интерес представляют дифосфонатные экстрагенты на основе пиридинового каркаса, перспективные как с точки зрения химии разделения, так и благодаря простоте их синтеза.

Кинетика экстракции изучена преимущественно для коммерчески доступных реагентов (ТБФ, Д2ЭГФК, Cyanex 272, Aliquat 336, НЕНЕНР и др.). Однако корреляция между структурой экстрагентов и кинетическими параметрами процесса остаётся не установленной. В тех редких случаях, когда такие закономерности предлагались, кинетические исследования были преимущественно качественными, но не количественными.

Наиболее экономичным и универсальным методом исследования кинетики экстракции является микрофлюидная экстракция. Именно этот подход был выбран для установления взаимосвязи "структура – кинетические свойства".

Цель и задачи исследования

Целью данной работы было установление равновесных и кинетических свойств и механизма экстракции для систем на основе N-гетероциклических дифосфонатов и диамидов при разделении Am(III)/Ln(III)

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи:**

1. Определение координационного окружения Ln(III) в комплексах с пиридин-дифосфонатами;
2. Установление равновесных экстракционных свойств для серии пиридин-дифосфонатов по отношению к Am(III) и Ln(III);
3. Выбор метода и разработка установки для проведения количественной оценки скорости жидкостной экстракции для серии N-гетероциклических диамидов дикарбоновых кислот;
4. Определение констант массопереноса и кажущихся констант скорости в системах с N-гетероциклическими диамидами дикарбоновых кислот.

Научная новизна

1. Впервые установлена взаимосвязь между структурой и равновесными экстракционными свойствами для выбранных пиридин-дифосфонатных экстрагентов по отношению к Am(III) и лантаноидам(III);
2. Впервые описано координационное окружение Eu(III) и Lu(III) в комплексах с пиридин-дифосфонатным лигандом в растворе и установлена стехиометрия этих комплексов;
3. Впервые получены константы массопереноса и кажущиеся константы скорости при извлечении Am(III) и Eu(III) N-,O-донорными экстрагентами на основе диамидов дикарбоновых кислот и установлена взаимосвязь между структурой и кинетическими экстракционными свойствами;
4. Впервые определена лимитирующая стадия при извлечении Am(III) и Eu(III) N,O-донорным экстрагентом на основе диамида дикарбоновой кислоты в присутствии различных фоновых электролитов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Механизм, стехиометрия и связь между структурой и равновесными экстракционными свойствами для N-гетероциклических дифосфонатов могут быть использованы для направленного синтеза экстрагентов с требуемыми свойствами;
2. Полученная зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от радиуса катиона может быть использована для разработки систем для разделения Ln(III) при селективной реэкстракции водорастворимыми лигандами;

3. Закономерность между структурой и кинетическими свойствами N-гетероциклических диамидов дикарбоновых кислот может быть использована для выбора или направленного синтеза экстрагентов, подходящих для использования в центробежных экстракторах;
4. Определение лимитирующей стадии при экстракции для N-гетероциклического диамида с бипиридиновым каркасом расширяет теоретические представления о влиянии протона на кинетику экстракции для данного класса соединений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экстракционная способность выбранного ряда пиридин-дифосфонатов по отношению к Am(III) и Eu(III) возрастает при переходе от соединений с линейными заместителями к соединениям с разветвленным заместителям;
2. Стехиометрия комплексов пиридин-дифосфонатов с Eu(III) соответствует соотношениям металл-лиганд ML и ML_2, при этом в связывании катиона участвуют как фосфонатные группы, так и атом азота пиридинового каркаса;
3. Выбранные пиридин-дифосфонаты не обеспечивают экстракционного разделения катионов Am(III)/Ln(III). Для исследованных N-гетероциклических дифосфонатов отсутствует селективность по отношению к этим компонентам ВАО.
4. В ряду N-гетероциклических диамидов дикарбоновых кислот скорость извлечения для экстрагентов с фенантролиновым каркасом превосходит скорость извлечения для экстрагента с бипиридиновым каркасом, что объясняется конформационной подвижностью бипиридинового каркаса;
5. Для N-гетероциклического диамида с бипиридиновым каркасом однократное протонирование экстрагента обеспечивает переход бипиридинового каркаса из анти- в син-конформацию.

Методология и методы исследования

В работе использовались современные инструментальные методы исследования: гамма-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), ЯМР-спектрометрия, EXAFS-спектроскопия, а также рентгеноструктурный анализ. Для оценки поверхностного натяжения в двухфазных системах использовали метод висящей капли. Для получения кинетических параметров экстракции была разработана и использована микрофлюидная установка, включающая узел оптической микроскопии.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 Радиохимия по области исследований. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации.

Степень достоверности

Достоверность результатов определяется использованием современных инструментальных методов и подтверждается высокой сходимостью параллельных исследований.

Личный вклад автора

Автором были проведены критический обзор литературы, постановка цели и задач работы, проведение экстракционных экспериментов, получение монокристаллов, пригодных для РСА, подготовка образцов для ЯМР-титрования, EXAFS-спектроскопии, измерения поверхностного натяжения; анализ и обработка экспериментальных данных: результатов EXAFS-спектроскопии, ЯМР-титрования; разработка и тестирование микрофлюидной установки и отработка методики для исследования кинетики экстракции; подготовка публикаций по выполненной работе. Личный вклад автора в совместные публикации основополагающий.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях: VI Всероссийский Симпозиум Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии с международным участием (Краснодар, 2021, стендовый доклад), X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 2022, 2 стендовых доклада), Конференция Ломоносов (Москва, 2022, устный доклад), II International Conference Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials, (Новосибирск, 2023, стендовый доклад), Конференциия Ломоносов (Москва, 2023, устный доклад), SESTEC-2024 (Мумбаи, Индия, 2024, устный доклад), I Международная научная конференция «Smart Microfluidics», (Сочи, 2024, устный доклад), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (Сочи, 2024; стендовый доклад).

Публикации

Основные результаты, положения и выводы диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science и Scopus) общим объемом 6,075 усл. печ. л.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 118 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Список цитируемой литературы содержит 240 наименований. Работа содержит 11 таблиц и 38 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы (раздел 1) состоит из четырех подразделов. В первом описаны основные принципы обращения с высокоактивными отходами и концепция фракционирования и трансмутации. Второй подраздел посвящен равновесным параметрам жидкостной экстракции для систем для разделения Am(III)/Ln(III), включая N-гетероциклические азот- и фосфорсодержащие экстрагенты. Третий подраздел содержит информацию об особенностях и методологических подходах к изучению кинетики жидкостной экстракции. В четвертом подразделе представлено заключение к обзору литературы.

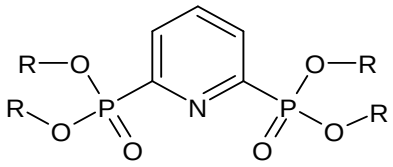
Экспериментальная часть (раздел 2) содержит методики: синтез экстрагентов, определение равновесных параметров экстракции, проведение ЯМР-титрования, проведение EXAFS-спектроскопии, разработка потенциометрических сенсоров для систем с пиридин-дифосфонатными экстрагентами. Также приведены методики синтеза монокристаллов, определения кинетических экстракционных параметров и значений поверхностного натяжения в системах с экстрагентами на основе диамидов дикарбоновых кислот.

Обсуждение результатов (раздел 3) состоит из четырех подразделов. В первом описаны равновесные экстракционные свойства и механизм экстракции для пиридин-дифосфонатных экстрагентов. Второй подраздел посвящен кратким выводам относительно экстракционных свойств пиридин-дифосфонатов. В третьем подразделе описана кинетика жидкостной экстракции для выбранных соединений на основе диамидов дикарбоновых

кислот. Четвертый подраздел включает в себя краткие выводы относительно кинетических свойств и кинетического механизма экстракции для диамидов дикарбоновых кислот.

Равновесные свойства и механизм экстракции для пиридин-дифосфонатных экстрагентов

В работе впервые исследован новый класс экстрагентов – пиридин-дифосфонаты (Рисунок 1). Комбинация селективности фосфорсодержащих экстрагентов с пиридиновым каркасом и эффективности экстрагентов с фосфонатными группами делает пиридин-дифосфонаты перспективным классом экстрагентов для разделения Am(III)/Ln(III).



Заместитель R	Шифр соединения
Изопропил (iPr)	Py-PO-iPr
Циклогексил (cHex)	Py-PO-cHex
Н-пентил (C5)	Py-PO-C5
2-этилгексил (2EtHex)	Py-PO-2EtHex

Рисунок 1. Общая структурная формула выбранных пиридин-дифосфонатных экстрагентов.

Определение стехиометрии комплекса и центров связывания методом ЯМР-титрования

ЯМР-титрование является эффективным методом исследования комплексов, образующихся между органическими экстрагентами и ионами диамагнитных металлов [2–5]. При регистрации ЯМР-спектров на ядрах ^{1}H и ^{31}P был использован диамагнитный катион Lu(III) и экстрагент Py-PO-iPr.

Как показано на Рисунок 2а, в исходном спектре ЯМР ^{1}H (M/L = 0) наблюдается хорошо выраженный сигнал, расположенный при δ=8 м.д. Этот пик соответствует трем протонам пиридинового фрагмента в свободном экстрагенте. При увеличении соотношения M/L с 0 до 0,73 интенсивность этого сигнала уменьшается, а пик уширяется, что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования между катионом и экстрагентом. При увеличении соотношения M/L > 0,5 сначала появляется плечо в области слабого поля (0,73 экв.), а затем второй сигнал в области слабого поля. При изменении соотношения M/L от 0,97 до 1,7 в интенсивность сигнала при 8,4 м.д. растет и сигнал меняет форму. Это изменение формы может указывать на изменение состава комплекса, а именно первым образуется комплекс ML_2, а при избытке металла образуется комплекс ML.

Как показано на Рисунок 2б, с увеличением концентрации $Lu(NO_3)_3$ сигнал, соответствующий экстрагенту (δ=10,2 м.д.), сильно уширяется. При соотношении более 0,16 появляется новая группа сигналов (δ=18,4 м.д., δ=17,2 м.д.). Сигналы в слабом поле соответствуют формам ML, а уширенные – ML_2. При соотношении M/L выше 0,97 наблюдался только один сигнал (δ=18,5 м.д.), соответствующий форме ML. Таким образом, подтверждено, что в растворе присутствуют формы комплекса ML и ML_2 в зависимости от соотношения реагентов.

ЯМР-титрование так же позволяет определить, какие фрагменты участвуют в связывании катиона. Сигналы пиридинового фрагмента смещаются в область слабого поля по сравнению со свободным экстрагентом. Это, несомненно, свидетельствует о включении пиридиновой группы в координацию Lu(III), поскольку такие же сдвиги наблюдались ранее для сигналов пиридинового кольца комплексах с лантаном [6]. Смещение сигналов в область слабого поля в спектрах на ядрах ^{31}P подтверждает вовлечение P=O-группы в координацию.

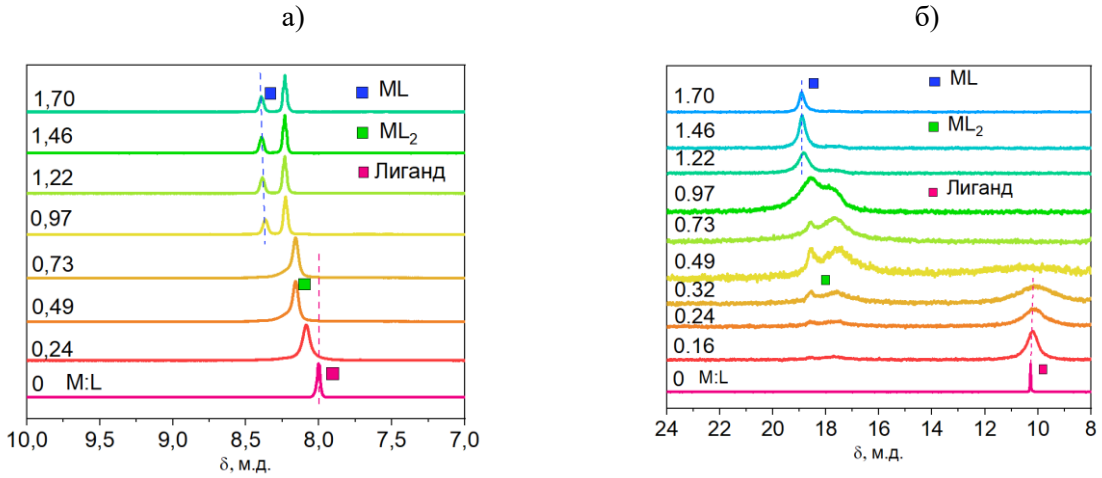


Рисунок 2. Спектры ЯМР-титрования Py-PO-iPr с $Lu(NO_3)_3$ в CD_3CN: а) ^1H, б) ^{31}P.

Определение локального окружения методом EXAFS-спектроскопии

Для более детального изучения координационного окружения использовалась EXAFS-спектроскопия. Этот метод позволяет получить данные о структуре комплексных соединений в растворе, а не в твердой фазе. В частности, можно оценить координационные числа и определить расстояния от центрального атома до атомов лиганда.

Для обработки экспериментальных EXAFS-спектров использовалась расчетная модель комплекса Py-PO-iPr·$Eu(NO_3)_3$. Поскольку при подготовке образцов в растворе присутствовал избыток соли европия, для обработки спектров была использована модель ком-

плекса со стехиометрией ML. Кроме того, при сравнении теоретической модели ML_2 и экспериментального спектра получен высокий R-фактор, равный 0,15. Экспериментальный спектр и теоретическая модель представлены на Рисунок 3. Структурные параметры и параметры, характеризующие теоретическую модель, представлены на Рисунок 3 и в Таблица 1. Полученная расчетная теоретическая модель хорошо описывает экспериментальные данные, R-фактор равен 0,03.

а) б)

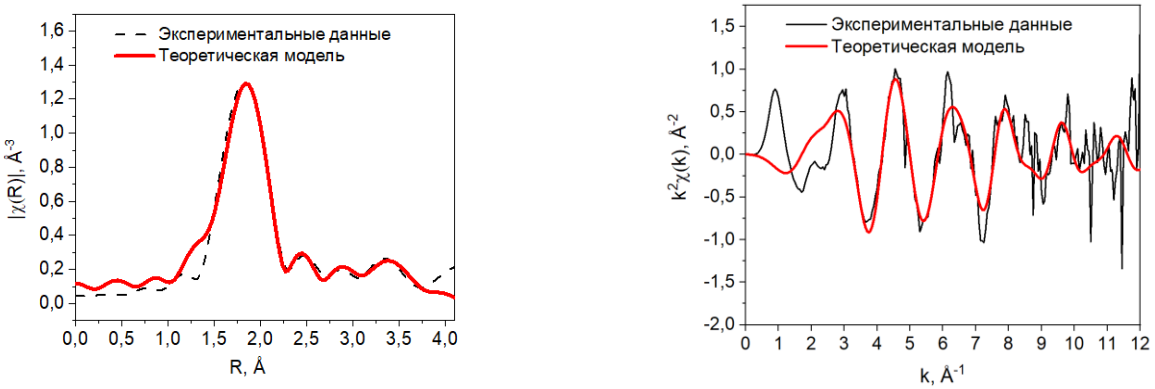


Рисунок 3. а) Модуль Фурье-трансформанты, б) k-пространство для экспериментальных EXAFS-спектров L_3 края европия (пунктирная линия — — —) и полученная теоретическая модель (сплошная линия ——) для комплексов Py-PO-iPr·$Eu(NO_3)_3$. k-диапазон 3-11 $Å^{-1}$, R-диапазон 1-3,8 Å, s_0^2 = 1.

Таблица 1. Межатомные расстояния (Å), полученные для теоретической модели для комплексов Py-PO-iPr·$Eu(NO_3)$. k-диапазон 3-11 $Å^{-1}$, R-диапазон 1- 3,8 Å, s_0^2 =1. Координационное число (КЧ) определено с погрешностью ± 25%, межатомное расстояние (R) ± 0,01 Å, фактор Дебая-Уоллера (σ^2) ± 0,0005 $Å^2$.

	Py-PO-iPr·$Eu(NO_3)_3$		
Путь рассеяния	R, Å	КЧ	σ^2,$Å^2$
Eu-$O_{P=O,\ NO3}$	2,34	6	0,003
Eu-$N_{Py,NO3}$	2,75	2	0,005
Eu-$N_{Py,NO3}$	2,84	2	0,008
Eu-$P_{P=O}$	3,21	2	0,008
Eu-C	3,61	8	0,008
Eu-O-N_{NO3}	4,21	8	0,008
r-фактор	0,03		

Первый полученный путь рассеяния соответствует атомам кислорода нитрат-анионов и атомам кислорода P=O групп. Следующие четыре атома второго и третьего путей

рассеяния соответствуют атомам азота нитратов и атому азота пиридина. Участие пиридинового фрагмента в связывании катиона металла согласуется с результатами ЯМР-титрования. Наличие атомов на расстоянии 2,75-2,84 Å, помимо пиридинового азота, позволяет утверждать, что координационное окружение включает нитрат-анионы. Также значительный вклад многократного рассеяния указывает на присутствие нитрогрупп в ближайшем координационном окружении. Следующий путь рассеяния включает атомы фосфора фосфатных групп. Эти результат также подтверждает результаты ЯМР-титрования, согласно которым эти группы участвуют в связывании. Кроме того, наличие двух, а не четырех атомов фосфора подтверждает образование комплекса ML.

Экстракция Am(III) и Eu(III)

Для выбранного ряда экстрагентов были получены коэффициенты распределения и факторы разделения для модельной пары Am(III)/Eu(III) (Рисунок 4). Показано, что экстракционная способность соединений возрастает в ряду:

Py-PO-2EtHex < Py-PO-C5 < Py-PO-iPr < Py-PO-cHex.

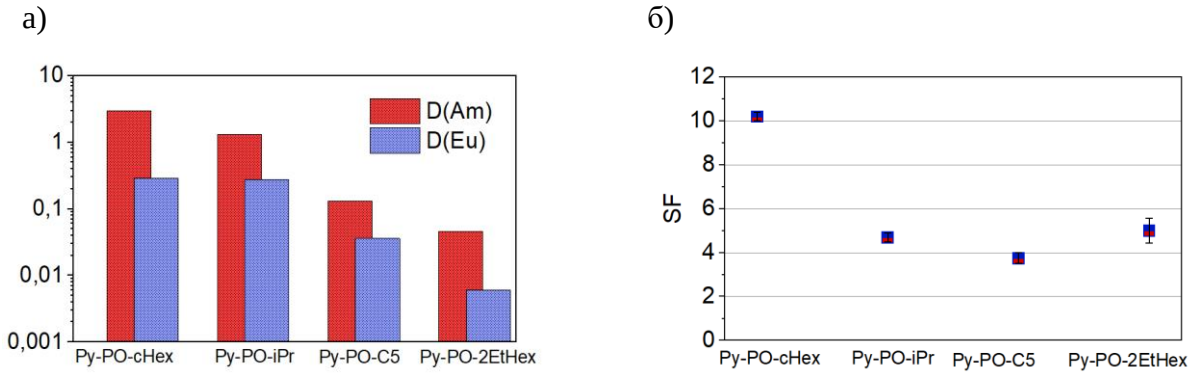


Рисунок 4. Коэффициенты распределения (D) а) и разделения (SF) б) для экстрагентов Py-PO-R, органическая фаза: c(L) = 0,05 моль·л$^{-1}$ в Ф-3, водная фаза: $c(HNO_3)$ = 3 моль·л$^{-1}$ с меткой ^{152}Eu(III) и ^{241}Am(III). Температура: 25±1 °C. Погрешность для значений коэффициентов распределения не превышает 10%, для коэффициентов разделения не превышает 15%.

Для выбранной серии соединений донорный эффект разветвленных заместителей (iPr и cHex) определяет эффективность экстракции [7,8]. При сравнении Py-PO-cHex и Py-PO-iPr наиболее эффективным оказывается экстрагент Py-PO-cHex с бóльшим числом атомов углерода, в то время как стерический эффект оказывает меньшее влияние. В свою очередь, низкая экстракционная способность экстрагента Py-PO-2EtHex может быть объяснена влиянием стерических затруднений, связанных с разветвленной длинной углеродной цепью заместителя.

Экстракция лантаноидов(III)

Далее были изучены экстракционные свойства по отношению к катионам лантаноидов(III). Полученные коэффициенты распределения представлены на Рисунок 5. Показано, что для выбранной серии экстрагентов эффективность извлечения снижается при переходе от легких Ln(III) к тяжелым. Эта закономерность сохраняется для всего ряда соединений, независимо от типа заместителя. Для систем с экстрагентом Py-PO-iPr снижение коэффициентов распределения замедляется для катионов второй половины ряда в следствие чего эффективность экстракции для Py-PO-iPr становится выше, чем для Py-PO-cHex. Установлено, что коэффициент распределения Nd(III), который обладает близким ионным радиусом к Am(III) [9], выше, чем Eu(III). Кроме того, наибольшая селективность в паре Nd(III)/Eu(III) достигается в системе с соединением Py-PO-cHex (SF = 8,5). Эти данные согласуются с экстракционными данными для пары Am(III)/Eu(III).

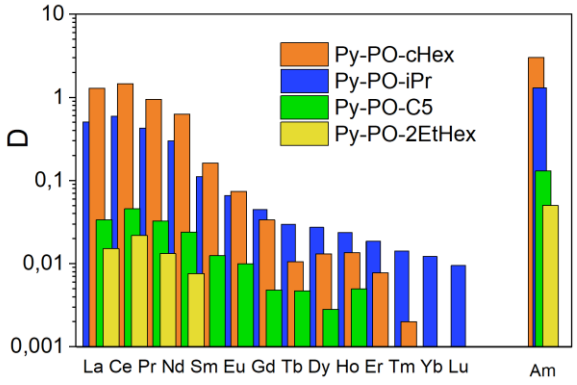


Рисунок 5. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции пиридин дифосфонатами. Органическая фаза: c(L) = 0,01 моль·л$^{-1}$ в Ф-3, водная фаза: c(HNO_3) = 3 моль·л$^{-1}$, 1·10^{-4} моль·л$^{-1}$ каждого лантаноида (La-Lu), кроме Pm. Температура: 25 ± 1°C. Погрешности для значений коэффициентов распределения варьировались от 2 % для легких катионов до 10 % для тяжелых катионов.

Несмотря на высокий коэффициент разделения для пары Am/Eu для экстрагента Py-PO-cHex (SF= 10,3), в качестве практического применения пиридин-дифосфонатных экстрагентов можно рассматривать только групповое выделение Am(III) и легких лантаноидов. Это связано с тем, что для лантаноидов начала ряда (La, Ce, Pr) значение коэффициентов разделения в системах с Py-PO-cHex и Py-PO-iPr не превышают 3. Разделение Am(III)/Ln(III) в этом случае может быть осуществлено с помощью селективной реэкстракции водорастворимыми соединениями.

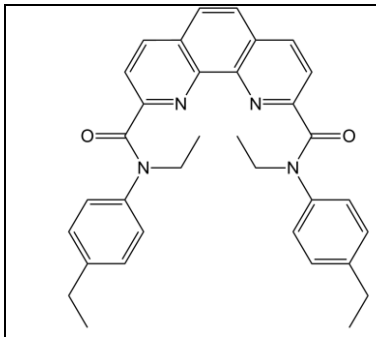
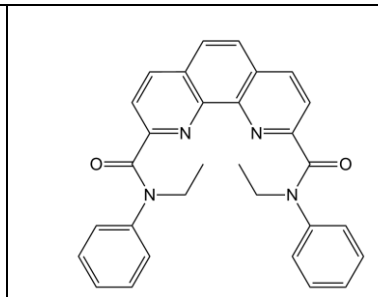
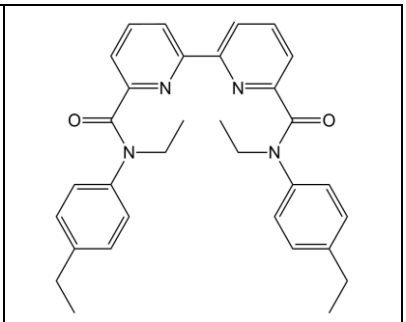
Также можно предположить, что пиридин-дифосфонаты, вероятно, могут быть использованы для разделения редкоземельных элементов с использованием водорастворимых

аминополикарбоксилатных соединений с прямой зависимостью между константой связывания и порядковым номером катиона. В такой системе будет происходить извлечение катионов начала ряда в органическую фазу, а увеличение селективности будет осуществляться за счет маскирования катионов конца ряда с помощью водорастворимых соединений.

Выбор экстрагентов для исследования кинетики экстракции

Дальнейшее исследование кинетики экстракции в системах с пиридин-дифосфонатами является целесообразным ввиду низкой селективности при разделении Am(III)/Ln(III). В качестве экстрагентов были выбраны диамиды N-гетероциклических дикарбоновых кислот (Таблица 2). Для установления связи структура – кинетические свойства варьировались каркасы экстрагентов (1,10-фенантролин или 2,2'-ипиридин) и заместители при амидных атомах азота (Ph или PhEt).

Таблица 2. Структурные формулы и шифры экстрагентов.

		
Phen-PhEt	Phen-Ph	BiPy-PhEt

Микрофлюидная экстракция Am(III)/Ln(III) в системах с диамидами N-гетероциклических кислот

Среди методов исследования кинетики экстракции была выбрана микрофлюидика. Была разработана экспериментальная установка, которая отличается конструкцией капельного генератора, спроектированного нашей исследовательской группой [10,11].

Для интерпретации результатов было использовано уравнение реакции первого порядка для кинетического режима экстракции [12,13]:

$$-\frac{dC_{org}}{dt} = -\frac{A}{V}\left(k_{oa}C_{org} - k_{ao}C_{aq}\right) \qquad (1)$$

Решая уравнение (1) относительно C_{org}, получаем:

$$\ln\left(1-\left(\frac{C_{org}}{C_{org.eq}}\right)\right)=-\frac{A}{V}\left(1+D_{eq}\right)k_{oa}t \qquad (2)$$

Где C_{aq} и C_{org} – концентрации (моль·л$^{-1}$), прямо пропорциональные скорости счета ^{241}Am и ^{152}Eu, в водной и органической фазах, соответственно, A – площадь границы раздела фаз для капли (м^2), V – объем органической капли (м^3), k_{ao} и k_{oa} – константы межфазного массопереноса (м/с). Равновесный коэффициент распределения в этом случае определяется как $D_{eq} = k_{ao}/k_{oa} = C_{org.eq}/C_{aq.eq}$.

Зависимость A/Vt от $\ln(1 - (C_{org}/C_{org.eq}))$ для точек, полученных при различных скоростях потока (т.е. времени контакта в капилляре) линеаризуется. Из тангенса угла наклона этой зависимости можно рассчитать значения констант массопереноса. Также при учете соотношения A/V могут быть получены кажущиеся константы скорости k_{obs}, которые учитывают площадь границы раздела, объем фаз и являются индивидуальными для каждой установки.

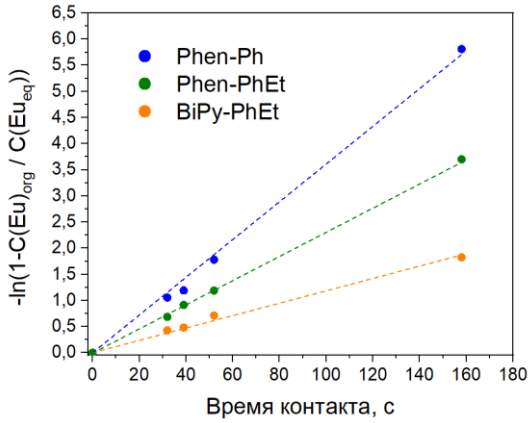


Рисунок 6. Кажущиеся константы скорости (k_{obs}) экстракции Eu(III). Водная фаза: HNO_3 3 моль·л$^{-1}$ с меткой ^{152}Eu, органическая фаза: *c*(Phen-Ph) или *c*(Phen-PhEt) = 0,01 моль·л$^{-1}$, или *c*(BiPy-PhEt) = 0,05 моль·л$^{-1}$ в Ф-3, T = 23 ± 1 °C.

Значения констант k_{oa}, k_{ao} и k_{obs} были получены для Eu(III) с экстрагентами BiPy-PhEt, Phen-PhEt, Phen-Ph, а также для Am(III) с BiPy-PhEt и Phen-Ph. Показано, что скорость экстракции (k_{obs}) увеличивается в ряду BiPy-PhEt < Phen-PhEt < Phen-Ph (Рисунок 6, Таблица 3). Этот результат согласуется с другими работами, в которых бипиридиновые экстрагенты казались более медленными, чем фенантролиновые [14,15] или пиридиновые [16–18] аналоги. Это явление можно объяснить более высокой энергией предорганизации (т.е. разницей между энергиями связанной и свободной конформаций экстрагента [19]) для соединений с конформационно-гибким каркасом, поскольку для эффективного комплексообразования им необходимо принять связывающую конформацию [20–24]. Взаимное вращение

пиридильных колец определяет высокую энергию предорганизации [25–28] и, следовательно, медленную кинетику экстракции.

Таблица 3. Скорость межфазного массопереноса Eu(III). Значение k_{obs} получено из наклона прямой $-\ln(1 - C_{org} / C_{eq})$ от t (см. Рисунок 6) Погрешности получены из значений стандартного отклонения линейной аппроксимации.

Экстрагент	k_{oa}, мм/с	k_{ao}, мм/с	k_{obs}, $с^{-1}$
Eu(III)			
BiPy-PhEt	$(2{,}93 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-3}$	$(5{,}61 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-4}$	$(1{,}12 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-2}$
Phen-PhEt	$(4{,}28 \pm 0{,}26) \cdot 10^{-3}$	$(3{,}86 \pm 0{,}23) \cdot 10^{-3}$	$(2{,}31 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-2}$
Phen-Ph	$(1{,}39 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-2}$	$(3{,}89 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-3}$	$(3{,}61 \pm 0{,}07) \cdot 10^{-2}$
Am(III)			
BiPy-PhEt	$(1{,}53 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-3}$	$(2{,}72 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-3}$	$(1{,}45 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-2}$
Phen-Ph	$(1{,}93 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-3}$	$(1{,}25 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-2}$	$(2{,}93 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-2}$

Измерение поверхностного натяжения на границе водной и органической фаз

Для органорастворимых лигандов процесс комплексообразования происходит на границе раздела фаз. С этой точки зрения становится важным изучение свойств межфазной поверхности в системах с выбранными экстрагентами, в том числе измерение поверхностного натяжения и определение двумерного давления.

Для измерения поверхностного натяжения и определения двумерного давления в исследуемых системах было проведено две серии экспериментов: в первой серии использовали растворы экстрагентов в Ф-3 без предварительного контакта с HNO_3 (Рисунок 7 а), во второй серии предварительно насыщали органическую фазу HNO_3 (Рисунок 7 б). При обработке результатов сравнивали поверхностное натяжение в системах Ф-3 / HNO_3 и Ф-3 + экстрагент / HNO_3.

Показано, что бóльшее изменение двумерного давления во времени наблюдается в системах, где органическая фаза не была предварительно насыщена азотной кислотой. Этот эффект заметен для всех изученных в работе экстрагентов. Это явление может быть связано с взаимной растворимостью HNO_3 и Ф-3 [29,30].

Двумерное давление снижается в системах: Phen-Ph (0,01 моль·$л^{-1}$) > BiPy-PhEt (0,05 моль·$л^{-1}$) > Phen-PhEt (0,01 моль·$л^{-1}$) > BiPy-PhEt (0,01 моль·$л^{-1}$) Рисунок 7 б). Между значениями поверхностного натяжения и полученными выше кажущимися константами скорости не удалось установить однозначной взаимосвязи. По-видимому, сравнение по-

верхностного натяжения и кинетики экстракции более информативно в различных растворителях, но с одинаковыми экстрагентами. Это может объясняться тем, что структура самого экстрагента вносит большой вклад в свойства системы.

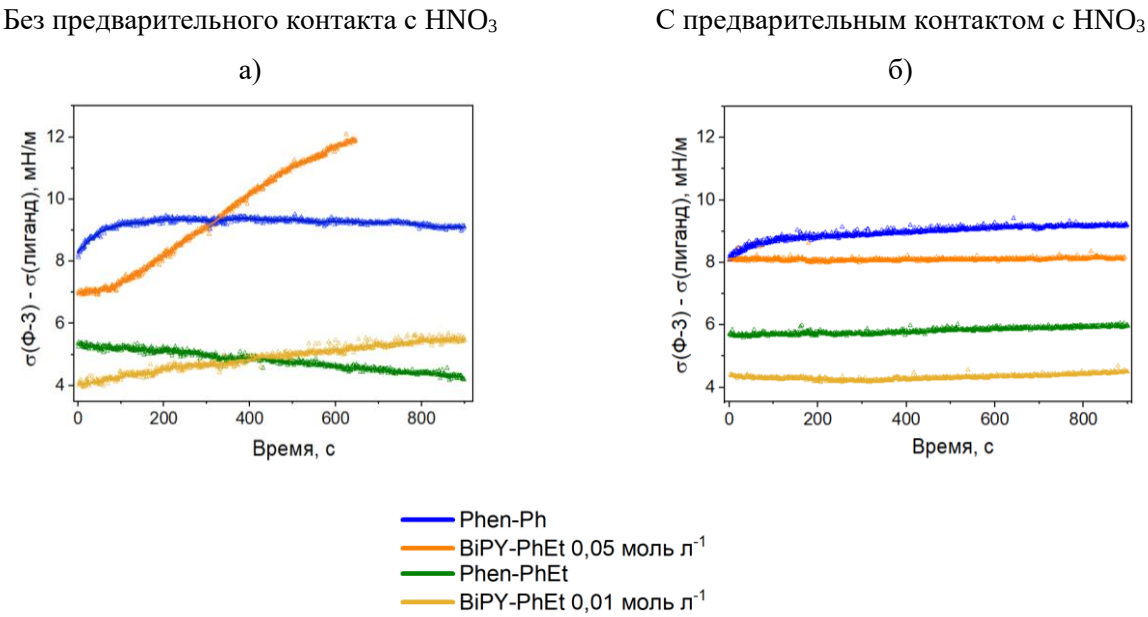


Рисунок 7. Изменение двумерного давления в системе с экстрагентами по отношению к чистому растворителю Ф-3 во времени (а, б). **Капля** *c*(L) = 0,01 моль·л$^{-1}$ (для Phen-Ph, Phen-PhEt, BiPy-PhEt), *c*(L) = 0,05 моль·л$^{-1}$ (BiPy-PhEt) в Ф-3, **Внешняя фаза**: (а) водный раствор HNO_3 3 моль·л$^{-1}$. Температура: 23±1 °C.

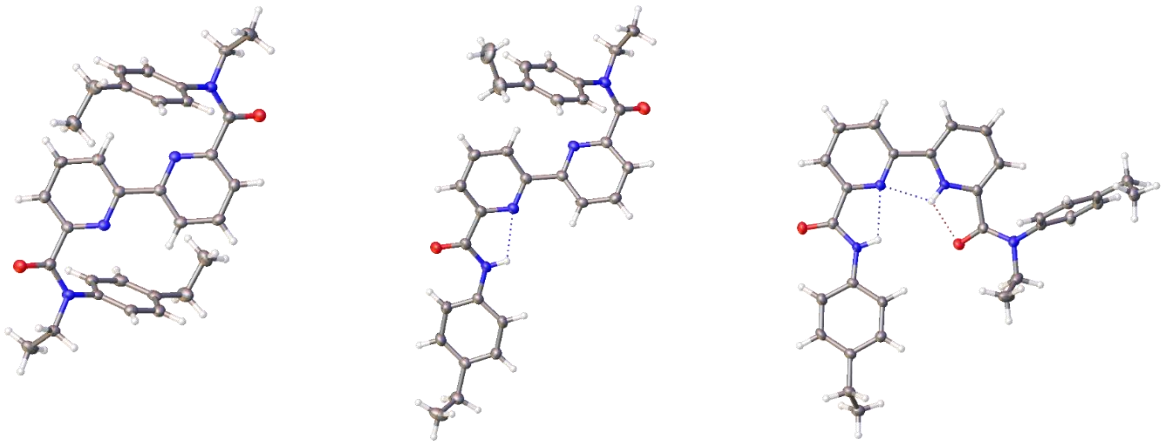
Кроме того, взаимодействие органической фазы с азотной кислотой обуславливает бóльшее изменение двумерного давления в системе с бипиридильным соединением. В последующих разделах было показано влияние протона на свойства экстракционных систем с этим соединением.

Рентгеноструктурный анализ свободной и протонированной форм экстрагента

Чтобы показать, как именно протонирование влияет на конформацию бипиридильного экстрагента, были получены монокристаллы свободного соединения BiPy-PhEt, моноэтильного аналога BiPy-PhEt* и протонированной формы соединения (BiPy-PhEt*)H^+. В частности, было показано, какую конформацию (син- или анти-) занимают координационные центры бипиридинового каркаса. Симметричный диамидный экстрагент BiPy-PhEt (Рисунок 8 а) принимает анти-конформацию, что приводит к образованию компактной молекулы в кристалле. В асимметричном моноэтильном аналоге BiPy-PhEt* (Рис 8 б) атомы азота бипиридина так же остаются в анти-конформации.

В кристалле (BiPy-PhEt*)H^+ (Рисунок 8 в) протон дает возможность образования двух новых внутримолекулярных водородных связей, а конформация экстрагента изменяется в сторону син-атомов азота в бипиридине. Геометрия протонированного экстрагента схожа с конформацией в комплексе (Рисунок 9).

В целом, сопоставление совпадающих частей с координированным лигандом выявляет высокую предорганизацию молекул протонированного бипиридинового диамида с вращением вокруг центральной бипиридиновой связи. Движущей силой конформационной инверсии является образование двух внутримолекулярных водородных связей с участием протонированного атома азота в качестве донора и второго бипиридинового атома азота и амидных атомов кислорода в качестве акцепторов.



а) BiPy-PhEt б) BiPy-PhEt* в) (BiPy-PhEt*)H^+

Рисунок 8. Молекулярные структуры экстрагентов. Тепловые эллипсоиды показаны на уровне вероятности 50% для всех неводородных атомов.

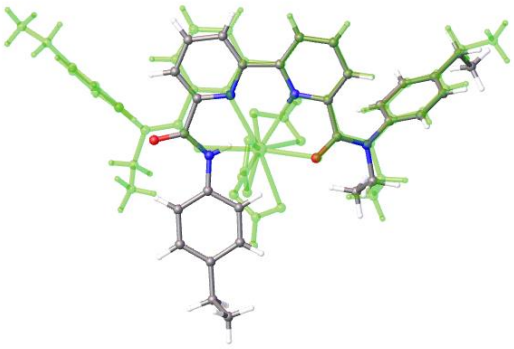


Рисунок 9. Наложение (BiPy-PhEt*)H^+ на структуру комплекса [Nd(BiPy-PhEt)$(NO_3)_3$] (светло-зеленый).

Микрофлюидная экстракция Am(III)/Ln(III) в системах с BiPy-PhEt

В предыдущем разделе было показано, что протонирование влияет на предорганизацию экстрагента, а именно обеспечивает разворот координационных центров пиридиновых колец в одну сторону, как в связывающей конформации. Для установления влияние фонового электролита, в частности, протонирования, на кинетику экстракции из тангенса угла наклона зависимости $-\ln(1 - (C_{org}/C_{org.eq}))$ от t были получены значения констант массопереноса и констант скорости в системах с HNO_3 и $LiNO_3$ (Рисунок 10, Таблица 4). Показано, что значение кажущейся константы скорости увеличивается в ряду HNO_3 2,5 моль·л$^{-1}$ > HNO_3 5 моль·л$^{-1}$ > $LiNO_3$ 2,5 моль·л$^{-1}$ > HNO_3 2,5 моль·л$^{-1}$ (насыщ.).

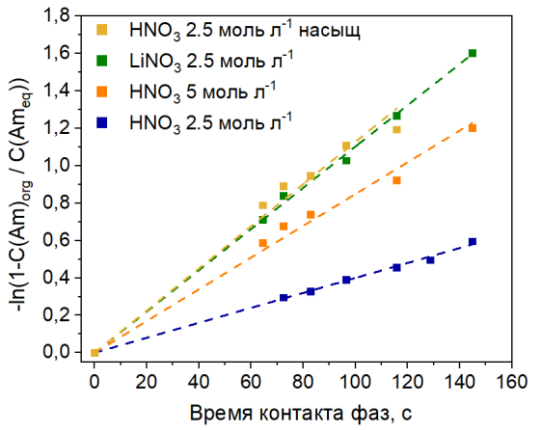


Рисунок 10. Кажущиеся константы скорости для экстракции Am(III) и Eu(III). **Водная фаза**: HNO_3 3 моль·л$^{-1}$ с индикаторными количествами ^{241}Am, ^{152} Eu, **органическая фаза:** *c*(BiPy-PhEt) = 0,05 моль·л$^{-1}$ в Ф-3, T = 21 ± 1 °C.

Таблица 4. Константы массопереноса k_{ao}, k_{oa} и кажущиеся константы скорости k_{obs} для систем с экстрагентом BiPy-PhEt. k_{obs} соответствует наклону прямой $-\ln(1 - C_{org} / C_{eq})$ от t (см. Рисунок 10) Погрешности получены из значений стандартного отклонения при линейной аппроксимации.

Фоновый электролит	k_{oa}, мм/с	k_{ao}, мм/с	k_{obs}, с$^{-1}$
Am(III)			
HNO_3 2,5 моль·л$^{-1}$ (насыщ.)	(2,73 ± 0,01) · 10^{-4}	(2,20 ± 0,01) · 10^{-3}	(1,13 ± 0,03) · 10^{-2}
$LiNO_3$ 2,5 моль·л$^{-1}$	(2,44 ± 0,01) · 10^{-4}	(3,55 ± 0,01) · 10^{-4}	(1,11 ± 0,01) · 10^{-2}
HNO_3 5 моль·л$^{-1}$	(7,93 ± 0,01) · 10^{-4}	(7,63 ± 0,01) · 10^{-4}	(8,49 ± 0,2) · 10^{-3}
HNO_3 2,5 моль·л$^{-1}$	(7,82 ± 0,02) · 10^{-5}	(8,83 ± 0,02) · 10^{-4}	(4,00 ± 0,04) · 10^{-3}
Eu(III)			
$LiNO_3$ 2,5 моль·л$^{-1}$	(9,03 ± 0,01) ·10^{-4}	(1,85 ± 0,01) · 10^{-4}	(7,71 ± 0,02) · 10^{-3}

По полученным экспериментальным данным можно предложить следующую схему экстракции (Рисунок 11). В отсутствие протона (система с $LiNO_3$) свободный экстрагент быстро изменяет свою конформацию, координируя катиона в связывающей конформации. Этим объясняется самая высокая скорость экстракции в данной системе.

Когда в системе присутствуют протоны, добавляются дополнительные стадии процесса: перенос протона в органическую фазу, предварительная организация протонированного экстрагента и обмен протона на катион металла. Экстракция HNO_3 происходит очень быстро, что было показано при исследовании экстракции азотной кислотой.

Для сравнения скоростей протонирования и предорганизации экстрагента и обмена протона на катион металла исследовали кинетику экстракции в системе, где органическая фаза предварительно была насыщена азотной кислотой (обозначена как насыщ.). Предположительно, при насыщении органической фазы HNO_3 происходит протонирование экстрагента и его предорганизация. Далее при контакте насыщенной органической фазы с водной фазой происходит обмен протона на катион металла (Рисунок 11). Полученные значения констант показывают, что обмен протона на катион происходит быстро, а стадия предорганизации протекает медленно.

Для систем с HNO_3 без предварительного контакта различия в кинетике экстракции Am(III) в системе с 2,5 моль $л^{-1}$ и 5 моль $л^{-1}$ HNO_3 могут быть связаны с влиянием более высокой концентрации протонов или с более высокой концентрацией экстрагента на границе раздела фаз. Таким образом, можно предположить, что медленной стадией является предорганизация экстрагента после переноса протона в органическую фазу (Рисунок 11).

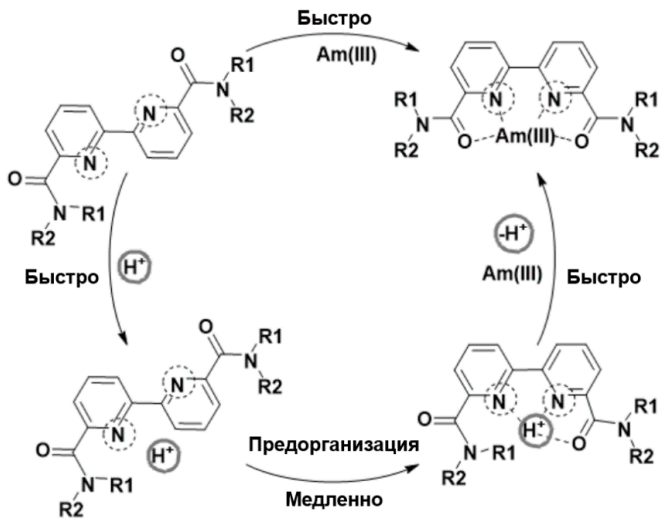


Рисунок 11. Предполагаемая схема экстракции для BiPy-PhEt.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа представляет собой продолжение серии работ по исследованию N,-O-донорных экстрагентов для координации и экстракции f-элементов. Впервые были описаны экстракционные свойства класса пиридин-дифосфонатов: установлены закономерности между структурой соединений и их экстракционными свойствами, впервые для тридентатных N,-O-донорных экстрагентов показана координация катионов лантаноидов тремя центрами связывания. Впервые были получены кинетические характеристики экстракции N,O-донорными экстрагентам в тяжёлом полярном растворителе Ф-3. Было показано, что азотная кислота, действие которой на равновесные значения коэффициентов распределения, как правило, связывают с высаливающим эффектом и протонированием экстрагента, также влияет на скорость экстракции. Полученные результаты вносят существенный вклад в общие представления об экстракционных свойствах перспективных классов экстрагентов и являются заделом для последующих исследований в этой области.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что стехиометрия комплексов пиридин-дифосфонатов с Eu(III) соответствует соотношению металл-лиганд – ML и ML_2. При этом в связывании катиона участвуют как фосфонатные группы, так и атом азота пиридинового каркаса;
2. Показано, что экстракционная способность в выбранном ряду пиридин-дифосфонатов по отношению к Am(III) и Eu(III) возрастает при переходе от соединений с линейными заместителями к соединениям с разветвленными заместителями;
3. Установлено, что пиридин-дифосфонаты не обеспечивают селективную экстракцию катионов Am(III)/Ln(III). Таким образом, для всего класса N-гетероциклических дифосфонатов отсутствует селективность по отношению к этим компонентам ВАО.
4. Установлено, что для ряда N-гетероциклических диамидов дикарбоновых кислот скорость экстракции для соединений с фенантролиновым каркасом превосходит скорость экстракции для соединения с бипиридиновым каркасом, что объясняется подвижностью бипиридинового фрагмента;
5. Установлено, что для N-гетероциклического диамида с бипиридиновым ядром протонирование лиганда обеспечивает его предорганизацию.

Публикации автора с соавторами по теме диссертации

Статьи, опубликованные в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science:

1. Konopkina E.A., Pyridine-di-phosphonates as chelators for trivalent f-elements: kinetics, thermodynamic and interfacial study of Am(III)/Eu(III) solvent extraction / Konopkina E.A., Matveev P.I., Huang P.W., Kirsanova A.A., Chernysheva M.G., Sumyanova T.B., Domnikov K.S., Shi W., Kalmykov S.N., Petrov V.G. // Dalton Transactions. - 2022. - V. 51. - № 29. - P. 11180–11192. doi:10.1039/d2dt01007k (WoS, JIF 3,5; 0,8 п.л. / 60 %).

2. Konopkina E.A., Solvent Extraction and Complexation Studies of Pyridine-di-Phosphonates with Lanthanides(III) in Solutions / Konopkina E.A., Matveev P.I., Kharcheva A.V, Sumynova T.B., Pozdeev A.S., Novichkov D.A., Trigub A.L., Kalle P., Kirsanova A.A., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Borisova N.E. // Solvent Extraction and Ion Exchange. - 2023. - V. 41. - № 5. - P. 627–653. doi:10.1080/07366299.2023.2214175 (WoS, JIF 1,8; 1,7 п.л. / 60 %).

3. Konopkina E.A., Sensing and extraction of hazardous metals by di-phosphonates of heterocycles: a combined experimental and theoretical study / Konopkina E.A., Pozdeev A.S., Kalle P., Kirsanov D.O., Smol'yanov N.A., Kirsanova A.A., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Borisova N.E., Matveev P.I. // Dalton Transactions, - 2023. - V. 52. - № 36. - P. 12934–12947. doi:10.1039/d3dt01534c (WoS, JIF 3,5; 0,875 п.л. / 40 %).

4. Konopkina E.A., Kinetic features of solvent extraction by N,O-donor ligands of f-elements: a comparative study of diamides based on 1,10-phenanthroline and 2,2′-bipyridine / Konopkina E.A., Gopin A.V., Pozdeev A.S., Chernysheva M.G., Kalle P., Pavlova E.A., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Borisova N.E., Guda A.A., Matveev P.I. // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2024. - V. 26. - № 3. - P. 2548–2559. doi:10.1039/D3CP05081E (WoS, JIF 2,9; 0,75 п.л. / 70 %).

5. Konopkina E.A., Kinetics of solvent extraction of f-elements: a critical review on extraction systems and measurement techniques / Konopkina E.A., Gopin A.V., Matveev P.I. // Journal of Molecular Liquids. - 2024. - V. 414, part A. - P. 126025. doi:10.1016/j.molliq.2024.126025 (WoS, JIF 5,3; 1,2 п.л. / 75 %).

6. Konopkina E.A, Role of H^+ in Solvent Extraction of Am(III) and Eu(III) Using a Polydentate Bipyridine N-,O-Donor Ligand: Chemical Equilibrium States and Kinetic Aspects / Konopkina E.A., Pavlova E.A., Gopin A.V., Kalle P., Chernysheva M.G., Nechitailova I.O., Guda A.A., Pe-

trov V.G., Borisova N.E., Matveev P.I. // The Journal of Physical Chemistry B: Biophysics, Biomaterials, Liquids, and Soft Matter. - 2025. - V. 129. - № 1. - P. 360–371. doi:10.1021/acs.jpcb.4c06244 (WoS, JIF 2,8; 0,75 п.л. / 60 %).

Список цитируемой литературы

1. Ritchie H., Rosado P. Nuclear Energy // Our World Data. 2020.
2. Afsar A. et al. Utilizing electronic effects in the modulation of BTPhen ligands with respect to the partitioning of minor actinides from lanthanides // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 49, № 76. P. 8534.
3. Fang Y. et al. Ditopic CMPO-pillar[5]arenes as unique receptors for efficient separation of americium(III) and europium(III) // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 51, № 20. P. 4263–4266.
4. Xu L. et al. A phenanthroline-derived ligand and its complexation with Pd(II): from ligand design, synthesis and Pd(II) complexes structures to its application // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 102. P. 99859–99866.
5. Xu L. et al. Complexation of Pu(vi) with N,N,N′,N′-tetramethyl-3-oxa-glutar-amide (TMOGA) and related ligands: optical properties and coordination modes // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 47, № 42. P. 15246–15253.
6. Renaud F. et al. In Search for Mononuclear Helical Lanthanide Building Blocks with Predetermined Properties: Lanthanide Complexes with Diethyl Pyridine-2, 6-Dicarboxylate // Chem. – A Eur. J. John Wiley & Sons Ltd., 1997. Vol. 3, № 10. P. 1660–1667.
7. Mowafy E.A., Aly H.F. Synthesis of some N,N,N′,N′-Tetraalkyl-3-Oxa-Pentane-1,5-Diamide and their Applications in Solvent Extraction // Solvent Extr. Ion Exch. Taylor & Francis, 2007. Vol. 25, № 2. P. 205–224.
8. Mowafy E.A., Mohamed D. Extraction behavior of trivalent lanthanides from nitric acid medium by selected structurally related diglycolamides as novel extractants // Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V., 2014. Vol. 128. P. 18–24.
9. Cross J.N. et al. Comparing the 2,2′-Biphenylenedithiophosphinate Binding of Americium with Neodymium and Europium // Angew. Chemie. John Wiley & Sons Ltd., 2016. Vol. 128, № 41. P. 12947–12951.
10. Launiere C.A., Gelis A. V. High Precision Droplet-Based Microfluidic Determination of Americium(III) and Lanthanide(III) Solvent Extraction Separation Kinetics // Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society, 2016. Vol. 55, № 7. P. 2272–2276.
11. Nichols K.P. et al. Toward Mechanistic Understanding of Nuclear Reprocessing Chemistries by Quantifying Lanthanide Solvent Extraction Kinetics via Microfluidics with Constant Interfacial Area and Rapid Mixing // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2011. Vol. 133, № 39. P. 15721–15729.
12. Danesi P.R., Vandegrift G.F. Kinetics and mechanism of the interfacial mass transfer of europium(3+) and americium(3+) in the system bis(2-ethylhexyl) phosphate-n-dodecane-sodium chloride-hydrochloric acid-water // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1981. Vol. 85, № 24. P. 3646–3651.
13. Ting H.P., Bertrand G.L., Sears D.F. Diffusion of Salts across a Butanol-Water Interface // Biophys. J. Elsevier, 1966. Vol. 6, № 6. P. 813–823.
14. M. Harwood L. et al. Effective Separation of Am(III) from Cm(III) Using Modified BTPhen Ligands // Heterocycles. The Japan Institute of Heterocyclic Chemistry, 2017. Vol. 95, № 1. P. 575.
15. Trumm S. et al. An Improved Hydrolytically-Stable Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP) for Selective Actinide Extraction // Solvent Extr. Ion Exch. Taylor & Francis, 2011. Vol. 29, № 2. P. 213–229.
16. Kolarik Z., Mullich U., Gassner F. Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2-6-di-(5,6-

dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines // Solvent Extr. Ion Exch. Taylor & Francis, 1999. Vol. 17, № 5. P. 1155–1170.
17. Bhattacharyya A. et al. Liquid–liquid extraction and flat sheet supported liquid membrane studies on Am(III) and Eu(III) separation using 2,6-bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine as the extractant // J. Hazard. Mater. Elsevier, 2011. Vol. 195. P. 238–244.
18. Hudson M.J. et al. New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(iii) // New J. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2006. Vol. 30, № 8. P. 1171.
19. Mitrofanov A. et al. An(III)/Ln(III) solvent extraction: Theoretical and experimental investigation of the role of ligand conformational mobility // J. Mol. Liq. Elsevier B.V., 2021. Vol. 325. P. 115098.
20. Dietz M.L. et al. Ligand reorganization energies as a basis for the design of synergistic metal ion extraction systems // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry, 1999. № 13. P. 1177–1178.
21. Hay B. The role of donor group orientation as a factor in metal ion recognition by ligands // Coord. Chem. Rev. Elsevier, 2001. Vol. 212, № 1. P. 61–78.
22. Hancock R.D. et al. Metal ion recognition in aqueous solution by highly preorganized non-macrocyclic ligands // Coord. Chem. Rev. Elsevier, 2007. Vol. 251, № 13–14. P. 1678–1689.
23. 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. American Chemical Society, 2017. Vol. 56, № 10. P. 5911–5917.
24. 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 // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 33. P. 10926–10934.
25. Lewis F.W. et al. Highly Efficient Separation of Actinides from Lanthanides by a Phenanthroline-Derived Bis-triazine Ligand // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2011. Vol. 133, № 33. P. 13093–13102.
26. Ebenezer C., Solomon R.V. Preorganization of N’O-hybrid phosphine oxide chelators for effective extraction of trivalent Am/Eu ions – a computational study // New J. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 46, № 12. P. 5761–5770.
27. Lewis F.W. et al. BTBPs versus BTPhens: Some Reasons for Their Differences in Properties Concerning the Partitioning of Minor Actinides and the Advantages of BTPhens // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2013. Vol. 52, № 9. P. 4993–5005.
28. Lei X.-P. et al. Theoretical insights into the separation of Am(III)/Eu(III): designing ligands based on a preorganization strategy // Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 51, № 43. P. 16659–16667.
29. Alyapyshev M. et al. New polar fluorinated diluents for diamide extractants // J. Radioanal. Nucl. Chem. Springer, 2016. Vol. 310, № 2. P. 785–792.
30. Logunov M. V. et al. Experience of Mastering, Industrial Exploitation, and Optimization of the Integrated Extraction–Precipitation Technology for Fractionation of Liquid High-Activity Wastes at Mayak Production Association // Radiochemistry. Pleiades Publishing, Inc, 2020. Vol. 62, № 6. P. 700–722.

Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №20-73-10076), Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 075-15-2022-1107). Экспериментальные исследования частично выполнены на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова. ICP-MS и радиометрические измерения проводились на оборудовании, предоставленном в рамках федерального проекта «Развитие инфраструктуры научных исследований и подготовки кадров» национального проекта «Наука и университеты» от 29 декабря 2021 г. № 15/34. Рентгеноструктурные исследования выполнены в Центре коллективного пользования Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук. Регистрация спектров ЯМР проводилась на оборудовании, предоставленном в рамках федерального проекта «Развитие инфраструктуры научных исследований и подготовки кадров» национального проекта «Наука и университеты» от 20 июля 2023 г. № 322.

Автор выражает большую благодарность научному руководителю за вдохновение, уверенность и научный и жизненный оптимизм.

Автор выражает благодарность ученому секретарю и членам диссертационного совета МГУ.014.6 к.х.н. и официальным оппонентам к.х.н. Смирновой Светлане Валерьевне, д.х.н. Караван Марии Дмитриевне, д.х.н. Герману Константину Эдуардовичу.

Автор благодарит Гопина А.В. и Павлову Е.А. за помощь в проведении кинетических экспериментов и терпение. Автор благодарит Калле П. за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа, Кирсанову А.А. за синтез экстрагентов, Борисову Н.Е. и проведения ЯМР-спектроскопии и помощь в интерпретации данных, Чернышову М.Г. за помощь в определении поверхностного натяжения, Новичкова Д.А. и Тригуба А.Л. за помощь в регистрации спектров EXAFS и помощь в интерпретации результатов, Кирсанова Д.О. и его научную группу за помощь в проведении потенциометрических исследований, Гуду А.А. и его научную группу за помощь в конструировании микрофлюидной установки, Поздеева А.С. за помощь в проведении теоретических расчетов.

Автор выражает благодарность Петрову В.Г. и Калмыкову С.Н. за возможность заниматься передовыми научными исследованиями.

Автор благодарит коллектив лаборатории химической физики *f*-элементов за научный энтузиазм, энергию и поддержку.

Автор выражает благодарность друзьям, близким и семье за всеобъемлющую поддержку и помощь.