

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Матвеев П.И.

Москва 2025

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение.....	7
1 Обзор литературы.....	12
1.1 Обращение с высокоактивными отходами, концепция фракционирования и трансмутации	12
1.2 Равновесные параметры жидкостной экстракции для различных экстракционных систем для разделения Am(III)/Ln(III)	13
1.2.1 N-гетероциклические азотсодержащие экстрагенты.....	14
1.2.2 N-гетероциклические фосфорсодержащие экстрагенты.....	17
1.3 Кинетика жидкостной экстракции при разделении и выделении f-элементов	20
1.3.1 Качественная характеристика кинетики экстракции.....	21
1.3.2 Количественная характеристика кинетики экстракции	25
1.3.3 Выбор экстрагентов для исследования кинетики жидкостной экстракции	35
1.4 Заключение к обзору литературы	37
2 Экспериментальная часть.....	42
2.1 Синтез экстрагентов	42
2.2 Определение равновесных параметров жидкостной экстракции	42
2.3 Определение стехиометрии комплекса и центров связывания методом ЯМР-титрования	43
2.4 Определение локального окружения методом EXAFS-спектроскопии.....	43
2.5 Разработка потенциометрических сенсоров на основе Pu-PO-R.....	44
2.6 Количественная характеристика кинетики жидкостной экстракции	45
2.7 Измерение поверхностного натяжения	47
2.8 Синтез и рентгеноструктурный анализ монокристаллов	48
3 Результаты и обсуждение	49
3.1 Равновесные свойства и механизм экстракции для пиридин-дифосфонатных экстрагентов.....	49

3.1.1	Определение стехиометрии комплекса и центров связывания методом ЯМР-титрования	50
3.1.2	Определение локального окружения методом EXAFS-спектроскопии	52
3.1.3	Установление равновесных экстракционных параметров	54
3.1.4	Обобщение экстракционных свойств экстрагентов Py-PO-iPr	60
3.1.5	Тестирование потенциометрических сенсоров на основе Py-PO-R	61
3.2	Краткие выводы к разделу «Равновесные свойства и механизм экстракции для пиридин-дифосфонатных экстрагентов»	63
3.3	Кинетика жидкостной экстракции для диамидов N-гетероциклических кислот	64
3.3.1	Применение микрофлюидной экстракции для количественной характеристики экстракционных систем с диамидами N-гетероциклических кислот	64
3.3.2	Измерение поверхностного натяжения	67
3.3.1	Установление роли протона при экстракции Am и Eu для BiPy-PhEt	70
3.3.2	Установление кинетического механизма жидкостной экстракция для BiPy-PhEt ..	77
3.4	Краткие выводы к разделу «Кинетика жидкостной экстракции для диамидов N-гетероциклических кислот»	80
	Заключение	81
	Выводы	83
	Приложение	98
	Благодарности	118

Список сокращений и условных обозначений

ЖМКО – жесткие и мягкие кислоты и основания;

PUREX – Plutonium Uranium Reduction Extraction;

ТБФ – три-н-бутилфосфат;

ВАО –высокоактивные отходы;

F-3 – мета-нитробензотрифторид;

Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота;

ДМДОГЭМА – N,N'-диметил-N,N''-диокилгексилэтоксималонамид;

ТОДГА – тетраоктилдигликольамид;

ВТР – 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридин;

Alamine 336 – N,N-диокил-1-октанамиин;

Aliquat 336 (A336) – N-метил-N,N,N-триокиламмоний хлорид;

ВТВР – 6,6'-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'- бипиридин;

ВТPhen – 2,9-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-1,10-фенантролин;

C14 – диметил-дибутил-тетрадецил-малонамид;

C2OC6 – диметил-диокил-гексилэтокси-малонамид;

C5-ВТВР – 6,6' - бис - (5,6 - дипентил - [1,2,4]триазин - 3 - ил) - [2,2']бипиридил;

СА-ВТР – бис-2,6-(5,6,7,8-тетрагидро-5,9,9-триметил-5,8-метано1,2,4-бензотриазин-3-ил)пиридин;

Суапех 272 – бис (2, 4, 4-триметилпентил) фосфиновая кислота;

Суапех 301 – бис (2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновая кислота;

Суапех 302 – Диизоокилтиофосфиновая кислота;

Суапех 572 – смесь фосфиновых и фосфиновых кислот;

Суапех 921/ТОРО – триокилфосфин оксид;

СуMe₄-ВТВР – 6,6' - бис - (5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидробензо-[1,2,4]триазин-3-ил)-[2,2'] бипиридин;

СуMe₄ВТPhen – 2,9-бис-(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетра-гидро-1,2,4-бензотриазин-3-ил)- 1,10-фенантролин;

DACDA – 1,10-диаза-4,7,13,16-тетраоксациклогектадекан-N,N'-диуксусная кислота;

DAPDA – 1,7-диаза-4,10,13-триоксациклопентадекан-N,N'-диуксусная кислота;

DCE – дихлорэтан;

DDTPA – дидодецилмонотиофосфорная кислота;

ДЕНЕНР – ди(2-этилгексил)-2-этилгексил фосфонат;

DEPA – ди(2-этилгексил)фосфорная кислота;

DIDPA – диизодецилфосфорная кислота;

DiPTP – 2,6-ди(5,6-ди-изопропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин;

DMDBTDMA – N,N'-диметил-N,N'-дибутилтетра-децилмалоновый диамид;

DMHMP – ди(1-метилгептил)метилфосфонат;

DPPF – 1,1'-Бис(дифенилфосфино)ферроцен

DNNS – динонилнафталинсульфонат;

DNPPA – дифенил фосфоразидат;

DOPPA – ди-октилфенилфосфорная кислота;

DOTA – 2,2',2'',2''-(1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетраил)тетрауксусная кислота;

DPTP – 2,6-ди(5,6-дипропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин;

DTPA – N,N'-{[(Карбоксиметил)азанедиил]ди(этан-2,1-диил)}бис[N-(карбоксиметил)глицин];

ENPNA – 2-этилгексилфосфоновая кислота моно-2-этилгексиловый эфир;

HEDTA – N-(Карбоксиметил)-N-{2-[N-(2-гидроксиэтил)глицино]этил}глицин;

HEHEHP – 2-этилгексилфосфоновая кислота моно- 2-этилгексиловый эфир;

iPr-Btp – 2,6-бис-(5,6-пропил-1,2,4-триазин-3-ил)-пиридин;

N1923 – C19-C23 вторичный алкил первичный амин $R_1(R_2)CHNH_2$;

NPOE – [1-нитро-2-(октилокси)бензол];

n-Pr-BTP – 2,6-ди(5,6-дипропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин;

P227 – ди-(2-этилгексил)фосфиновая кислота;

P350 – диметилгептилметилфосфат;

P507 – Моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты;

Pu-PO-R – тетраалкилпиридин-2,6-диилбис(фосфонат);

PuTri – 2,6-бистриазолил-пиридин;

PuTridiol – 2,6-бис[1-(пропан-1-ол)-1,2,3-триазол-4-ил]пиридин;

SO₃-Ph-BTP – 2,6-бис(5,6-ди(сульфофенил)-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин;

SO₃-Ph-BTP – сульфонируемый бис-триазинилпиридин;

tBu[4]CH₂COOH – 5,11,17,23-тетра-терт-бутил-25,26,27,28-тетракис(карбоксиметокси)каликс[4]арен;

t-Bu-CyMe₄-BTP – 6,6'-бис-(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидро-бензо[1,2,4] триазин-3-ил)-4-терт-бутил-[2,2']бипиридинил;

TCA – терт-бутилтиакаликс[4]арен;

TEHA – 1,4,8,11- Тетраазациклотетрадекан-1,4,8,11-тетрауксусная кислота;

ТРН – тетрапропилгидроген, разбавитель схожий с керосином;

ТРРО – оксид три-фенилфосфина;

ТТА – тоилтрифторацетон;

YaRB – азотсодержащий алкил-аминофенольный олигомер.

Введение

Актуальность темы 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 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 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 карбоновых кислот с различными основными 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, Суанех 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 лишь 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".

Цели 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.

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 ML₂, 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.

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 $L_n(III)$ от радиуса катиона может быть использована для разработки систем для разделения $L_n(III)$ при селективной экстракции 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 типа соединений.

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, проведены экстракционные эксперименты, получены монокристаллы, пригодные для РСА, подготовлены образцов для ЯМР-титрования, EXAFS-спектроскопии, для 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.

Апробация работы

Основные материалы работы отражены в 15 публикациях (из них 6 статей в международных рецензируемых научных журналах и 9 тезисов докладов). 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), Конференция 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).

Объем и структура работы

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

1 Обзор литературы

1.1 Обращение с высокоактивными отходами, концепция фракционирования и трансмутации

Атомная энергетика (АЭ) обеспечивает 10% потребляемой в мире электроэнергии. При этом выбросы углекислого газа в атмосферу для атомных электростанций (АЭС) в 150 раз ниже, чем при использовании угольного сырья. Кроме того, АЭС являются на два порядка более безопасными для персонала, чем станции, использующие углеводородное сырье. [1] Увеличение мирового потребления энергии и переход на источники энергии с низкой эмиссией CO₂ обуславливает увеличение значимости АЭ. [2]

Основной проблемой АЭ является обращение с отработанным ядерным топливом. На сегодняшний день в России принята концепция замкнутого ядерно-топливного цикла [3]. На первом этапе, в рамках PUREX-процесса экстракционно выделяют уран и плутоний [4]. Рафинат, полученный после PUREX-процесса называют высокоактивными отходами. Одной из стратегий по дальнейшему обращению с ВАО является их разделение и переработка из азотнокислых растворов ($c(\text{HNO}_3) \approx 3\text{-}4 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) перед долгосрочным захоронением. Среди компонентов ВАО важными являются минорные актиниды, имеющие большие периоды полураспада и обладающие высокой радиотоксичностью [5]: нептуний ($T_{1/2}({}^{237}\text{Np}) = 2,1 \cdot 10^6 \text{ лет}$), америций ($T_{1/2}({}^{241}\text{Am}) = 432 \text{ лет}$, $T_{1/2}({}^{243}\text{Am}) = 7370 \text{ лет}$), кюрий ($T_{1/2}({}^{245}\text{Cm}) = 8500 \text{ лет}$, $T_{1/2}({}^{247}\text{Cm}) = 1,56 \cdot 10^7 \text{ лет}$). Выделение минорных актинидов необходимо, так как они вносят наибольший вклад в радиоактивность ВАО после выдержки и распада короткоживущих компонентов [6,7].

Дожигание минорных актинидов (Am, Np) предполагается в реакторах на быстрых нейтронах [8,9]. Присутствие в топливе нейтронных ядов, в том числе лантаноидов, негативно влияет на работу реакторов. Соответственно, необходимо разделять Ln/An. Трехвалентные Ln(III)/An(III) имеют очень схожие химико-физические свойства, что существенно затрудняет их химическое разделение [10]. Одним из подходов, обеспечивающих разделение и выделение элементов со схожими свойствами, является жидкостная экстракция.

1.2 Равновесные параметры жидкостной экстракции для различных экстракционных систем для разделения Am(III)/Ln(III)

Жидкостная экстракция – это гетерогенный физико-химический процесс, основанный на перераспределении компонентов между органической и водной фазами. Возможность технологической реализации экстракции как непрерывного процесса делает этот метод привлекательным для промышленности. Подбор экстрагента даёт возможность эффективного и селективного разделения компонентов со схожими химическими свойствами и обуславливает использование этого подхода для разделения An(III)/Ln(III) [6], An(III) [7] и Ln(III) [11,12].

Для описания экстракции рассчитываются основные параметры: коэффициент распределения $D = c(M)_{org}/c(M)_{aq}$ и коэффициент разделения $SF(M_1/M_2) = D(M_1)/D(M_2)$, которые могут быть использованы для характеристики равновесного состояния системы.

Оптимальные значения коэффициентов распределения целевого компонента лежат в диапазоне от 1 до 10. При слишком низких коэффициентах распределения извлекаемый компонент не будет переходить в органическую фазу, а слишком высокие значения указывают на невозможность провести реэкстракцию в водную фазу.

При этом необходимо, чтобы экстракционная система была селективна к извлекаемому компоненту. Значения SF для двух компонентов, которое позволяет произвести промышленное разделение, оценивается ≥ 5 [7]. Чем больше значение фактора разделения, тем меньшее количество стадий потребуется для достижения необходимой чистоты продукта.

В лабораторной практике при характеристике экстракционных систем для разделения Am(III)/Ln(III) зачастую, используется модельная пара Am(III)/Eu(III) для первичной оценки селективности и эффективности разделения. Ионный радиус Eu(III) близок к среднему по ряду лантаноидов [10], а радионуклид ^{152}Eu наряду с ^{241}Am удобен для радиометрического определения с помощью гамма-спектрометрии. По этой причине в большинстве работ, упоминаемых в последующих разделах обзора литературы, исследователи используют именно эту модельную пару.

Ниже приведен краткий обзор описанных экстракционных систем на основе три- и тетра-дентатных соединений для разделения Am(III)/Eu(III), в котором сделан акцент на установлении связи между структурой соединения и его равновесными экстракционными свойствами. Эта взаимосвязь должна лежать в основе поиска и синтеза новых экстрагентов с заданными характеристиками. Установление закономерности структура – свойства может включать в себя как варьирование заместителей при сохранении основных функциональных групп и каркаса

экстрагента, так и комбинирование свойств целых классов веществ. Комбинация этих подходов кажется наиболее интересной, так как позволяет существенно расширить набор доступных экстракционных систем и более тонко влиять на их свойства. Исследование механизма экстракции (стехиометрия комплекса, координационное окружение катиона в растворе) позволяет более детально рассматривать влияние структурных особенностей на свойства.

1.2.1 N-гетероциклические азотсодержащие экстрагенты

Согласно теории Пирсона (ЖМКО) трехвалентные лантаноиды являются более жесткими кислотами, по сравнению с трехвалентными актинидами. Поэтому введение в структуру экстрагента «мягких» атомов азота должно обеспечить более эффективное связывание Am(III), чем Eu(III). Однако высокая основность атомов азота обуславливает необходимость использования N-гетероциклических ароматических соединений в качестве экстрагентов. Среди таких соединений можно выделить экстрагенты класса бис-триазилилов и группу диамидов N-гетероциклических кислот [6].

1.2.1.1 Экстрагенты класса бис-триазилилов

Экстрагенты класса бис-триазилилов являются интересным и удачным примером последовательной модификации структуры экстрагента, для получения желаемых экстракционных свойств. Эти модификации подробно описаны в [6]. Далее приведены лишь общие направления изменения структуры этих экстрагентов:

Замена бензильных атомов водорода на алифатические заместители (Рис. 1) обеспечивает устойчивость экстрагента к гидролизу и радиолизу и увеличивает время установления равновесия. Однако для ускорения экстракции необходимо использовать межфазный переносчик ДМДОГЭМА [13–15].

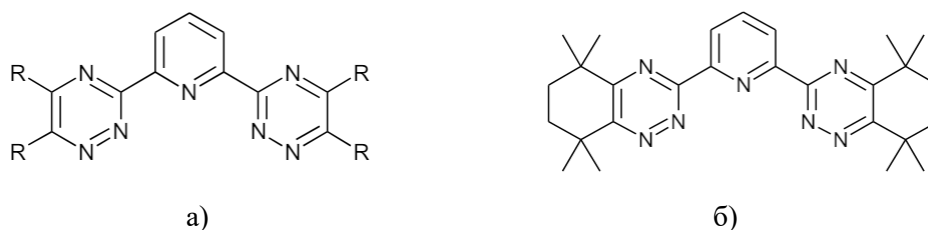


Рис. 1 Структурные формулы: а) – общая формула ВТР (2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридин); б) – СуМе₄-ВТР.

Замена пиридинового каркаса на бипиридиновое обуславливает снижение коэффициентов распределения (упрощение реэкстракции), но не снижает время установления равновесия. Необходимо использовать межфазные переносчики (ДМДОГЭМА (диметил-диокилгексилэтоксималонамид), ТОДГА (N,N,N',N'-тетра-н-октиламид дигликолевой кислоты) [16–

18]. Замена бензильных атомов водорода на метильные заместители обеспечиваю устойчивость экстрагентов к радиолизу (Рис. 2) [19,20].

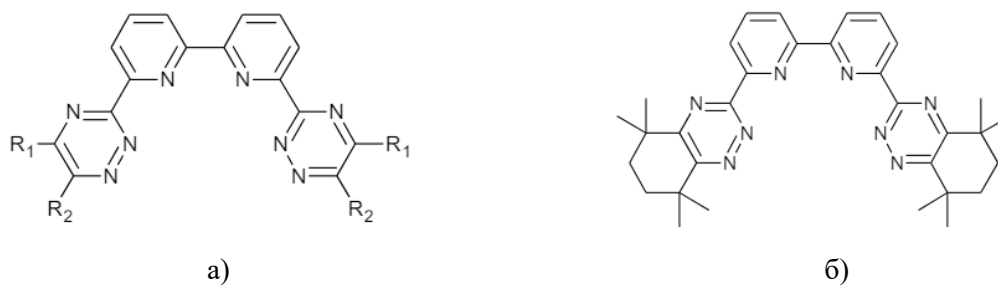


Рис. 2 Структурные формулы: а) – общая формула VTBP (6,6'-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'- бипиридин); б) – CyMe₄-VTBP.

Замена бипиридинового каркаса на фенантролиновое (Рис. 3) приводит к увеличению растворимости, увеличению коэффициентов распределения, ускорению достижения равновесия, повышению радиационной стойкости [20,21]. Введение электроноакцепторных атомов в 5 положение фенантролинового кольца обеспечивает высокую селективность ($SF > 7$) для пары Am(III)/Cm(III) [22,23].

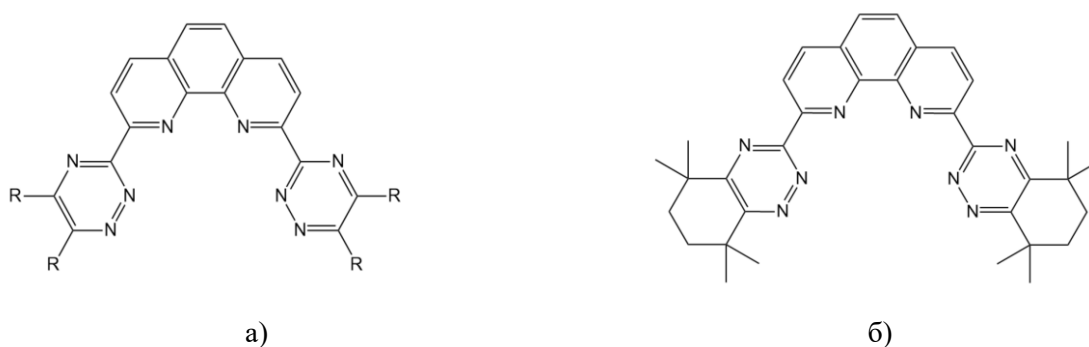


Рис. 3 Структурные формулы: а) – общая формула VPhen; б) – CyMe₄-VPhen.

На сегодняшний день экстрагент CyMe₄-VPhen является наиболее перспективным из исследованных триазинил-содержащих соединений для выделения Am(III). Однако, несмотря на высокую селективность для пар Am(III)/Ln(III), Am(III)/Cm(III), это соединение имеет ряд существенных недостатков:

- 1) Высокие коэффициенты распределения для Cu, Ni, Cd при динамических испытаниях на растворе имитаторе ВАО [23];
- 2) Низкая радиационная стойкость [19,20,24,25];
- 3) Необходимость использования октанола в качестве разбавителя, что не соответствует требованиям пожаро-взрывобезопасности и удорожает процесс.

1.2.1.2 Диамиды N-гетероциклических кислот

Комбинация в структуре экстрагента «мягких» атомов азота и «жестких» атомов кислорода позволяет увеличить селективность для Am(III)/Ln(III). Примерами таких соединений являются диамиды N-гетероциклических кислот с пиридиновым, бипиридиновым и фенантролиновым каркасом (Рис. 4). Выбор диамидов вместо амидов обусловлен необходимостью снижать основность экстрагента для извлечения из более концентрированных растворов азотной кислоты ($> 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) [26–32].

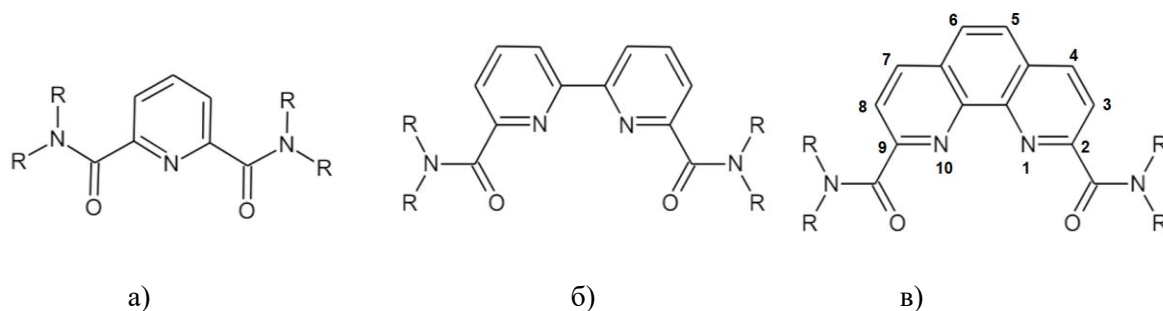


Рис. 4 а) – диамиды 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты; б) – диамиды 2,2'-бипиридил-6,6'- дикарбоновой кислоты; в) – диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

В отличие от триазилил-содержащих экстрагентов, для диамидов гораздо сложнее наблюдать систематическую связь структура – равновесные свойства. Эти закономерности возможно устанавливать лишь в рамках небольших выборок экстрагентов. В общем случае на экстракционные свойства влияют заместители при амидных атомах азота, которые, обеспечивая донорный или акцепторный эффект, влияют на эффективность, селективность связывания и растворимость экстрагента.

Для экстрагентов с пиридиновым каркасом показана оптимальная эффективность и селективность извлечения при комбинировании алкильных и арильных заместителей при амидных атомах азота [27,29,33,34]. Введение атома фтора в амидный заместитель приводит к снижению коэффициентов распределения, повышению селективности и растворимости [33,35].

Аналогичную стратегию по комбинированию алкильных и арильных заместителей использовали при синтезе новых диамидов с бипиридиновым каркасом [36–39]. Введение в структуру акцепторного атома фтора по-разному влияет на изменение экстракционных свойств, в зависимости от положения в структуре [37,40,41]. Введение метильной группы при фенильном заместителе при атоме азота может как увеличивать, так и понижать эффективность и селективность экстракции Am(III)/Eu(III) [42].

Для фенантролиновых соединений зависимость экстракционных свойств от комбинации алифатических и ароматических заместителей и введения акцепторных атомов при амидном

атоме азота показано в работах [43–46]. Еще одной возможностью для структурных модификаций фенантролиновых экстрагентов является введение заместителей в самом каркасе. Показано влияние донорных и акцепторных групп 4,7-положения фенантролина [47–49].

Другим подходом к модификации фенантролиновых экстрагентов является введение предорганизованных жестких хинолиновых [50] и лактамных [51–53] фрагментов в качестве амидных заместителей. Это обеспечивает быструю кинетику связывания и высокую селективность для пары Am(III)/Eu(III).

Таким образом, показано, что для диамидов N-гетероциклических кислот существует много способов влиять на экстракционные свойства и растворимость, варьируя заместители в амидной группе и в фенантролиновом каркасе. Вариативность структуры этих экстрагентов обуславливает интерес к этому классу соединений для разделения Am(III)/Ln(III). Однако на сегодняшний день не все закономерности структура соединения – равновесные экстракционные свойства имеют последовательное объяснение и предсказательную силу.

К недостаткам диамидов N-гетероциклических кислот стоит отнести низкую растворимость в неполярных растворителях. На сегодняшний день предложен ряд полярных растворителей, которые обеспечивают достаточную растворимость экстрагентов. Фторированные растворители, такие как Ф-3 (3-нитробензотрифторид) (см. Рис. 5), представляют особый интерес для решения проблем ядерного топливного цикла. Эти растворители характеризуются повышенной химической и радиационной устойчивостью, низкой пожароопасностью и вязкостью. Показана высокая перспективность их использования в системах с СМРО [31], диамидами дигликолевой кислоты [54] и диамидами N-гетероциклических дикарбоновых кислот [55].

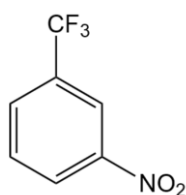


Рис. 5 3-нитробензотрифторид (Ф-3).

1.2.2 N-гетероциклические фосфорсодержащие экстрагенты

Еще одним классом N-,O-донорных экстрагентов являются фосфорсодержащие соединения, которые используются для переработки ВАО. Одно из важных отличий фосфорсодержащих экстрагентов – относительно высокая радиационная стойкость. Это особенно важно для переработки ВАО так как за один экстракционный цикл дозовая нагрузка может достигать 1-10

кГр [56]. Эти свойства экстрагентов можно объяснить отсутствием амидных групп, в которых связи C-N более чувствительны к радиолизу в азотнокислых растворах, чем C-C и C-P [57–61].

Наиболее изученным фосфорсодержащим экстрагентом является трибутилфосфат (ТБФ), который используется в PUREX-процессе [62] для разделения U и Pu. Однако он не обеспечивает ни экстракцию, ни разделение лантаноидов(III) и актинидов(III). На сегодняшний день предложены новые N-гетероциклические фосфорсодержащие экстрагенты, который проявляют селективность по отношению к Am(III)/Ln(III). Основные классы таких экстрагентов (Рис. 6) и закономерности структура – равновесные свойства будут описаны ниже.

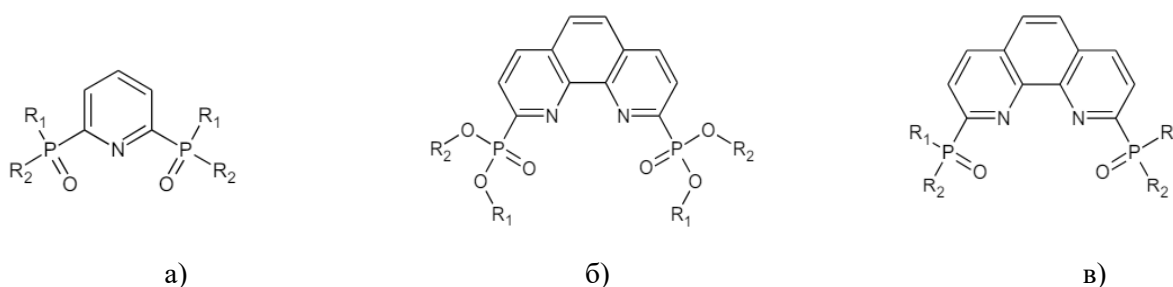


Рис. 6 Общие структурные формулы фосфорсодержащих N,O-донорных экстрагентов: а) – фосфиноксиды на основе пиридина; б) – дифосфонаты на основе фенантролина; в) – фосфиноксиды на основе фенантролина.

Первым классом экстрагентов является фосфиноксиды на основе пиридина (Рис. 6а). Для этих экстрагентов показано, что замена алифатических заместителей на ароматические увеличивает как селективность $SF_{Am/Eu} = 8$, $SF_{Am/Cm} = 3$ (3 моль·л⁻¹ HNO₃), так и эффективность извлечения. Также ароматические заместители обуславливают более высокую радиационную стойкость экстрагента [63].

Дифосфонаты с бипиридиновым каркасом характеризуются низкими коэффициентами распределения и низкой селективностью [64].

Для дифосфонатных экстрагентов с фенантролиновым каркасом (Рис. 6б) получено больше соединений с различными заместителями (Et [65], nBu [66], iPr и cHex [64]), чем для пиридин фосфиноксидов. Среди линейных алифатических заместителей наибольшую селективность обеспечивал бутильный заместитель ($SF_{Am/Eu} > 6$ для 3 моль·л⁻¹ HNO₃) [66]. Этот результат также был обоснован теоретически [67]. Также для экстрагента с бутильными заместителями был подробно изучен механизм комплексообразования [68].

Показано, что введение изопропильных или циклогексильных заместителей обеспечивает наибольшую селективность ($SF_{Am/Eu} > 10$ для 3 моль·л⁻¹ HNO₃) по сравнению с другими заместителями в системах с 3 моль·л⁻¹ HNO₃ [64]. Этот результат можно объяснить увеличением донорного эффекта заместителей с разветвленными заместителями, по сравнению линейными.

Также фенантролиновые экстрагенты характеризуются более высокой экстракционной эффективностью по сравнению с пиридиновыми аналогами [64].

Для фосфиноксидов с фенантролиновым каркасом (Рис. бв) теоретически предсказана селективность при разделении Am(III)/Eu(III) за счет большего ковалентного вклада для связи Am-N, чем для Eu-N [69,70]. Экспериментально для этих соединений показаны высокая экстракционная эффективность, что может быть связано с увеличением электронной плотности на атоме кислорода, однако, селективность экстракции низкая $SF_{Am/Eu} < 2$ [71,72].

Таким образом, показана высокая селективность пиридиновых фосфорсодержащих экстрагентов и высокая эффективность экстракции дифосфонатных соединений. Новый класс экстрагентов, который совмещал бы пиридиновый каркас и дифосфонатные заместители может быть интересен для разделения Am(III)/Ln(III). Кроме того, варьирование заместителей у фосфонатных групп, в том числе с линейными и разветвленными заместителями, позволило бы установить закономерность структура – равновесные свойства для соединений внутри этого класса. Для установления этих закономерностей необходимо предложить оптимальный набор экспериментальных методов, позволяющих охарактеризовать строение комплекса, в том числе: стехиометрию, координационное окружение катиона в твердой фазе и в растворе. Также обсудить, для каких прикладных задач может быть использована данная группа экстрагентов.

1.3 Кинетика жидкостной экстракции при разделении и выделении *f*-элементов

Данный раздел диссертационной работы был подготовлен на основе публикации автора: **Ekaterina A. Konopkina**, Alexander V. Gopin, Petr I. Matveev, Kinetics of solvent extraction of *f*-elements: a critical review on extraction systems and measurement techniques, J. Mol. Liq. 414 (2024) 126025. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126025>.

Кинетика экстракции является вторым аспектом фундаментальных свойств экстракционной системы наравне с термодинамикой. С прикладной точки зрения изучение кинетики экстракции и реэкстракции важно для технологического применения. В промышленности используются два основных типа экстракторов: смесители-отстойники и центробежные. Использование центробежных экстракторов в радиохимических экстракционных процессах для разделения продуктов ОЯТ имеет ряд преимуществ перед смесителями-отстойниками: малый объем фаз, малое время контакта фаз (следовательно, меньшее влияние радиолиза), отличное разделение фаз, высокая эффективность массопереноса, высокая ядерно-физическая безопасность, компактность (следовательно, низкие эксплуатационные расходы), быстрый запуск и остановка системы. Конструкция центробежных экстракторов совершенствуется, и направление активно развивается [73]. На сегодняшний день представлен ряд работ, посвященных использованию центробежных экстракторов для разделения *f*-элементов, в том числе компонентов высокоактивных отходов [74–80]. В этих работах также исследована кинетика экстракции как важный технологический фактор [81].

Быстрое установление равновесия в экстракционной системе позволяет многократно увеличить скорость потока водной фазы в экстракционном каскаде. В результате повышается производительность всего процесса [82]. Использование экстрагентов с высокой эффективностью и селективностью может быть ограничено из-за низкой скорости экстракции.

Примером таких экстрагентов, являются триазинил-содержащие экстрагенты, которые, несмотря на высокую селективность и эффективность экстракции, требуют добавления межфазного транспортного агента ДМДОГЭМА для ускорения процесса [83].

Кроме того, в динамических противоточных испытаниях показана медленная скорость экстракции для $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$, что приводит к низкому абсолютному значению потока водной фазы 10 мл/ч [84]. Это значение крайне мало, из-за этого потенциал производительности центробежных экстракторов не реализуется. В зависимости от скорости установления равновесия, скорость потоков может отличаться на порядок [82,84].

Другим примером, когда медленная скорость экстракции ограничивает использование экстрагента с перспективными равновесными характеристиками, является система с соединени-

ем P227 (ди-(2-этилгексил)фосфиновая кислота). Для этого соединения показана более высокая эффективность извлечения редкоземельных элементов по сравнению с уже применяемым соединением P507 (моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексифосфоновой кислоты). Также для экстракции катионов в случае P227 можно использовать кислоту меньших концентраций, что важно для промышленного применения. Кроме того, P227 обладает лучшими характеристиками фазовой устойчивости [85]. Однако это соединение характеризуется медленной скоростью экстракции, что ограничивает его использование. Для решения проблемы медленной экстракции, в работе [85] предлагают разрабатывать синергетические системы.

Несмотря на все более широкое применение центробежных экстракторов [73], малое время контакта фаз обуславливает дополнительные требования к кинетике экстракции [84]. Поэтому исследователям необходимо разрабатывать методы для лабораторной для оценки скорости экстракции, и, далее, выбора или направленного синтеза экстрагентов, пригодных для использования в центробежных экстракторах.

Как и в случае термодинамики, поиск взаимосвязи структура – кинетика экстракции важным направлением, позволяющим разрабатывать экстрагенты с заданными характеристиками. Однако в отличие от термодинамики экстракции, установление связи структура – кинетика экстракции сопряжено с рядом методологических сложностей. Помимо выбора объектов исследования, необходимо выбрать подходящий экспериментальный метод и математическую модель для описания процесса. Ниже приведен обзор экспериментальных методов, исследованных экстрагентов, а также параметров, используемых для описания кинетики экстракции.

1.3.1 Качественная характеристика кинетики экстракции

Самый простой метод исследования скорости экстракции в лабораторных условиях – это эксперимент на шейкере (Рис. 7). Водная и органическая фазы помещаются в пробирку и перемешиваются. Затем фазы разделяют и анализируют. Исследователи следят за изменением значений коэффициентов распределения при различных временах контакта фаз. Также устанавливается время достижения равновесия в системе (время, после которого коэффициент распределения не изменяется). Сравнивая время установления равновесия для разных систем, можно говорить о более быстрой или более медленной скорости экстракции. Простота методики объясняет широкое распространение этого подхода. Ниже приведены примеры работ, в которых определялись параметры, влияющие на скорость экстракции.

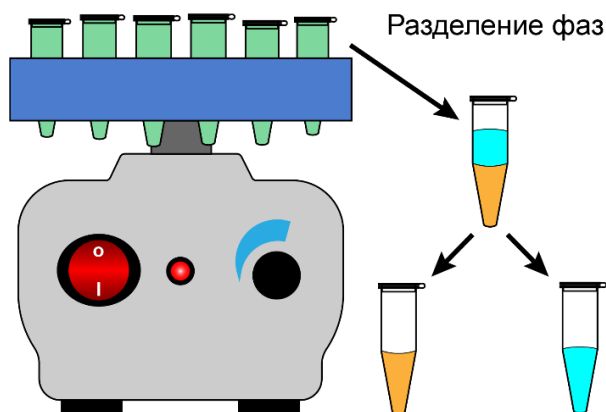


Рис. 7 Схема эксперимента по определению времени установления равновесия в экстракционной системе с помощью шейкера.

1.3.1.1 Влияние структуры экстрагента

Качественное сравнение скоростей экстракции используется исследователями для установления взаимосвязи структура экстрагента – кинетика экстракции. Например, показано, что предорганизация триазилил-содержащего экстрагента влияет на скорость экстракции: замена конформационно-гибкого бипиридинового каркаса на конформационно-жесткий фенантролиновый каркас приводит к увеличению скорости экстракции [86]. Следует отметить, что работы, посвященные установлению взаимосвязи между структурой и кинетикой экстракции для класса бис-триазилилов, являются хорошим примером систематических исследований в этой области. Влияние каркаса соединения на экстракцию также показано с помощью метода остановленной струи и квантово-химических расчётов [87].

Также показано влияние электроноакцепторных групп в 5 и 6 положениях фенантролинового каркаса на скорость экстракции для экстрагентов класса бис-триазилилов [23]. Описано также влияние структуры алифатического заместителя для экстрагентов этого класса с пиридиновым каркасом на экстракцию Am(III)/Eu(III) [15]. Также в работе [88] сравнивается кинетика экстракции различными триазилил-содержащими экстрагентами, в том числе СА-ВТР, имеющего жесткий каркас из алифатических заместителей.

Кинетика экстракции в системе с макроциклическими пиколинамидными соединениями на основе арен с различными алифатическими, донорными и акцепторными заместителями сравнили в работах [89,90]. Показано, что заместитель незначительно влияет на скорость экстракции и время достижения равновесия для этих экстрагентов сходно. Использование соединений с аналогичной макроциклической структурой, но с 2,6-бис-триазилил-пиридиновым заместителем значительно увеличивает время достижения экстракционного равновесия [91]. Обобщенные данные о влиянии структуры экстрагентов на кинетику экстракции представлены в Приложении 1.

1.3.1.2 Влияние свойств катионов, кинетический эффект разделения

В описанных выше работах исследовалась экстракция нескольких катионов, но исследования были сосредоточены на сравнении свойств органических соединений. Однако, изучая кинетику экстракции, можно сравнивать не только экстрагенты, но и катионы. Для того чтобы показать, как кинетика процесса может влиять на селективность экстракции, мы привели соотношение SF_t (максимальный коэффициент разделения при различных временах контакта фаз) и SF_{eq} (равновесный коэффициент разделения) в Приложении 2.

Было показано, что экстракция Am(III) происходит быстрее, чем экстракция Ln(III) и Pd(II) для экстрагентов класса бис-триазилинов [92]. Также важным аспектом в изучении кинетики экстракции является описание и объяснение «кинетического эффекта» при разделении пары Am(III)/Cm(III). В работе [93] этот эффект был показан для нескольких триазилилсодержащих экстрагентов. Кроме того, более быстрая экстракция Am(III) по сравнению с Cm(III) обеспечивает лучшее разделение катионов. Авторы предполагают, что кинетический эффект обусловлен различной лабильностью водных комплексов этих катионов [94]. Однако этот эффект не является общим правилом для всего класса бис-триазилинов [83].

Нетипичное изменение коэффициента распределения во времени наблюдается для катионов лантаноидов с экстрагентом C5 - ВТВР [18]. Для легких лантаноидов коэффициенты распределения уменьшаются при увеличении времени контакта фаз, а для тяжелых – зависимость обратная. Авторы также объясняют этот эффект различной структурой и лабильностью аквакомплексов в зависимости от радиуса катиона.

Образование комплексов с водорастворимыми экстрагентами позволяет значительно ускорить экстракцию за счет удаления гидратной оболочки с катиона и последующего быстрого связывания с органорастворимым экстрагентом [95]. Кроме того, водорастворимые макроциклические соединения используют для улучшения экстракционного разделения Am(III)/Ln(III), Am(III)/Cm(III). В этой связи интересно отметить работы, в которых оценивалась скорость связывания *f*-элементов макроциклическими хелаторами [96].

В работе [97] авторы предлагают использовать водорастворимый азакраун-эфир DOTA для селективной реэкстракции *5f*-элементов из органической фазы. Этот подход основан на относительно медленной кинетике связывания катионов макроциклическими соединениями и описанном выше кинетическом эффекте разделения. Такой подход позволяет получить максимальные коэффициенты разделения Am(III)/Eu(III) = 2000. Работы, включающие кинетический эффект разделения представлены в Приложении 2.

1.3.1.3 Влияние межфазной поверхности и межфазного переносчика

Для гидрофобных экстрагентов наиболее вероятно образование комплекса на границе раздела фаз [98], поэтому необходимо учитывать свойства межфазной поверхности.

Первый способ повлиять на поведение иона на границе раздела фаз – использование межфазных переносчиков. Механизм действия межфазного переносчика на примере ДМДОГЭМА можно описать следующим образом. Молекула ДМДОГЭМА, обладающая относительно высокой поверхностной активностью, связывается с катионом металла на границе раздела фаз и переносит катион в органическую фазу. Затем лабильный комплекс с ДМДОГЭМА разрушается и катион перехелатируется липофильным экстрагентом. Поскольку катионы в системе с ДМДОГЭМА имеют низкие коэффициенты распределения в кислых средах ($D(\text{Am}) < 0,01$, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HNO}_3$, $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ ДМДОГЭМА}$) по сравнению с липофильными экстрагентами, можно предположить, что разница в термодинамической стабильности комплексов обеспечивает эффективное перехелатирование [83]. Накопление межфазного переносчика на границе раздела фаз более подробно описано в [99].

Влияние ДМДОГЭМА на экстракцию Am(III), Eu(III) экстрагентами класса бистриазинилов показано в [100]. Также было описано влияние ионных жидкостей [101–103] и межфазного переносчика C14 на скорость экстракции в системах с триазинил-содержащими соединениями [14]. В работах [104,105] предложены уравнения реакций для описания кинетики экстракции Ln(III) в системе с ТОДГА и описан механизм экстракции.

Еще одним способом влиять на межфазную поверхность является замена разбавителя органической фазы. В зависимости от разбавителя на границе раздела фаз находится различное количество молекул экстрагента, что влияет на скорость процесса [86]. Обобщение работ, связанных с влиянием межфазных переносчиков и ионных жидкостей на кинетику экстракции представлено в Приложении 3.

1.3.2 Количественная характеристика кинетики экстракции

1.3.2.1 Особенности определения количественных параметров для кинетики экстракции

Скорость экстракции, как и других физико-химических процессов, может быть ограничена скоростью диффузии компонентов или скоростью химической реакции комплексообразования [106]. В первом случае принято говорить о диффузионном режиме экстракции, а во втором – о кинетическом. Для каждого режима существуют математические модели, которые можно использовать для определения констант скорости процесса [107,108].

Когда химические реакции и диффузия протекают со сравнимыми скоростями, говорят, что экстракция происходит в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Это наиболее сложный случай, поскольку скорость экстракции должна быть описана в терминах как диффузионных процессов, так и химических реакций [106].

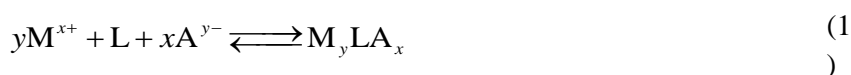
В предыдущем разделе был описан подход для качественного сравнения кинетики экстракции в различных системах. Однако использование шейкера для количественной оценки скорости процесса затруднительно. Это связано с невозможностью оценить площадь границы раздела фаз и применить математические модели для описания протекающих процессов.

При исследовании кинетики экстракции важно организовывать эксперимент таким образом, чтобы достоверно знать, в каком режиме протекает процесс. Для этого был предложен ряд экспериментальных методов, которые будут описаны ниже.

1.3.2.2 Уравнения для описания кинетики экстракции

Как уже говорилось в предыдущем разделе, для разных режимов экстракции используются разные модели и параметры. В этом разделе мы кратко упомянем наиболее распространенные из них.

1) В общем случае для описания кинетики химических процессов для модельной реакции:



Закон действующих масс записывается в форме:

$$R_f = k_f [M^{x+}]^a [L]^b [A^{y-}]^c \quad (2)$$

где R_f – скорость прямой реакции [моль·м⁻²·с⁻¹], k_f константа скорости прямой реакции, a , b , и c порядки реакции по соответствующему реагенту. В некоторых работах вместо обозначения R_f используется понятие потока J , имеющего ту же размерность [моль·м⁻²·с⁻¹].

Скорость прямой реакции R_f представляется также:

$$R_f = \frac{V}{A} \cdot \frac{dC}{dt} \quad (3)$$

где V – объем фазы, A – площадь границы раздела фаз.

Эти параметры используются для описания кинетики экстракции в экспериментах с ячейкой Льюиса и для метода движущейся капли (см. 1.3.2.3 и 1.3.2.4).

Другой распространенный подход заключается в получении температурной зависимости скорости экстракции и определении значения энергии активации. Связь между температурой и константой скорости реакции может быть выражена уравнением Аррениуса:

$$\ln k_f = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

Где R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), T – температура реакции (К), and A – предэкспоненциальный множитель. По значению E_a можно определить режим экстракции. Принято считать, что лимитирующей стадией является диффузия, если энергия активации реакции экстракции ниже 20 кДж/моль [109].

2) При переходе из одной фазы в другую, пересекая границу раздела фаз жидкость-жидкость, катионы сталкиваются с общим сопротивлением R , которое представляет собой сумму трех факторов. Два из них имеют диффузионную природу, эти области обозначены на Рис. 8 как R_w и R_o .

R_w включает в себя диффузионный вклад со стороны водной фазы, а толщина диффузионного слоя обозначается как δ_w . В свою очередь, R_o включает вклад органической фазы, где толщина диффузионного слоя обозначается как δ_o . Сопротивление, связанное с пересечением границы раздела, обозначается как R_i .

Как следствие, общее сопротивление R равно $R = R_w + R_i + R_o$. Это уравнение справедливо для установившегося режима экстракции. В диффузионном режиме и при отсутствии жестких межфазных пленок R_i обычно очень мало по сравнению с R_w и R_o . Более подробное количественное описание таких процессов представлено в [107]. Этот подход также используется для метода вращающейся мембраны (см. 1.3.2.5).

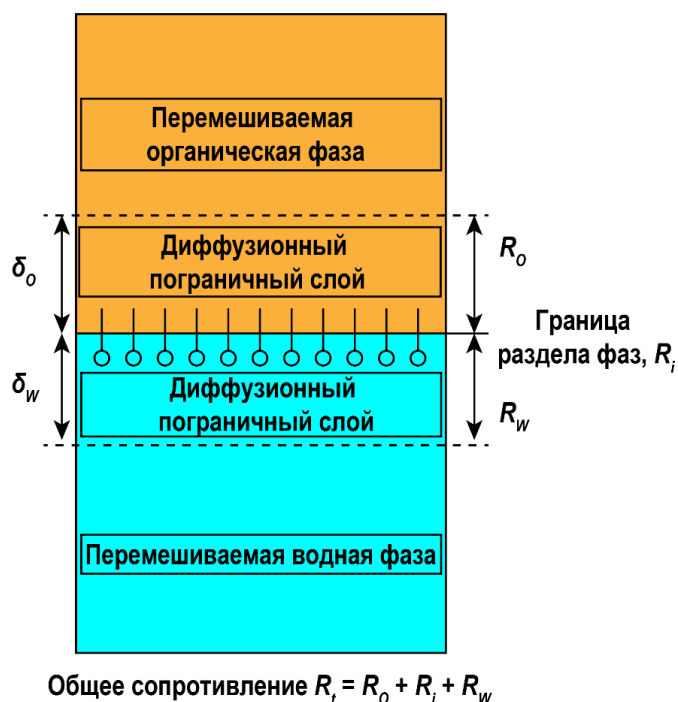


Рис. 8 Диффузионные пограничные слои. δ_o и δ_w – толщины органической и водной диффузионных пленок, соответственно. Показан адсорбированный слой молекул экстрагента на границе раздела фаз.

Если между органической и водной фазами существует поток ионов металла, то кинетическое уравнение межфазного переноса может быть получено следующим образом. Предположим, что объем водной фазы равен V_a , а объем органической фазы V_o . В начальный момент времени концентрация ионов металлов в водной фазе равна $C_{a,0}$, в момент времени t равна C_a , а при достижении равновесия равна $C_{a,eq}$. Аналогичные значения для органической фазы – $C_{o,0}$, C_o и $C_{o,eq}$. В момент времени t количество ионов металлов в водной и органической фазах равно n_a и n_o , соответственно. Для потока ионов, переходящих в органическую фазу, можно записать следующее:

$$\frac{dn_o}{dt} = -A(k_{oa}C_o - k_{ao}C_a) \quad (5)$$

Где k_{ao} – константа массопереноса из водной фазы в органическую, k_{oa} – константа массопереноса из органической фазы в водную, A площадь границы раздела фаз.

Если в начальный момент времени ионы металла содержались только в водной фазе, то:

$$V_a C_{a,0} = V_a C_a + V_o C_o \quad (6)$$

и

$$C_a = C_{a,0} + \frac{V_o}{V_a} C_o = C_{a,0} + a C_o \quad (7)$$

где $a = V_o / V_a$.

Когда достигается равновесие, $dn_a / dt = dn_o / dt = 0$ и $D = C_{o,eq} / C_{a,eq} = k_{ao} / k_{oa}$, где D – коэффициент распределения, то для константы массопереноса можно записать:

$$k_{ao} = k_{oa} \frac{C_{o,eq}}{C_{a,0} - aC_{o,eq}}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (5) получаем:

$$\frac{dn_o}{dt} = V_o \frac{dC_o}{dt}, \quad (9)$$

$$V_o \frac{dC_o}{dt} = -Ak_{oa} \frac{C_{a,0}}{C_{a,0} - aC_{o,eq}} (C_o - C_{o,eq}). \quad (10)$$

После преобразования и интегрирования на интервале от 0 до C_o и от $t = 0$ до t получаем:

$$\ln \left(1 - \frac{C_o}{C_{o,eq}} \right) = -\frac{A}{V_o} (1 + aD) k_{oa} t. \quad (11)$$

Наклон графиков $\ln(1 - C_o/C_{o,eq})$ от t используется для оценки значений констант массопереноса k_{ao} и k_{oa} . Константы массопереноса являются параметрами, независимыми от устройства используемой экспериментальной установки, и характеризуют количество вещества, перенесенного через границу раздела фаз в единицу времени. Также используется следующий параметр $k_{obs} = A/V (k_{ao} + k_{oa})$. Этот параметр учитывает площадь границы раздела и объем фаз и является индивидуальным для каждой установки.

Далее будет представлен обзор методов исследования кинетики экстракции, перечислены их основные преимущества и недостатки. Также показаны основные определяемые физико-химические параметры.

1.3.2.3 Ячейка с постоянной площадью границы раздела фаз

Одним из методов изучения кинетики экстракции является ячейка Льюиса либо ячейка с ламинарным потоком (Рис. 9). Принцип их работы основан на поддержании постоянной, неподвижной границы раздела фаз при одновременном контролируемом перемешивании каждой фазы. При постепенном увеличении скорости перемешивания режим экстракции меняется с диффузионного на кинетический. Важно отметить, что это единственный метод, в котором экспериментатор может напрямую влиять на режим экстракции, не изменяя конструкции установки.

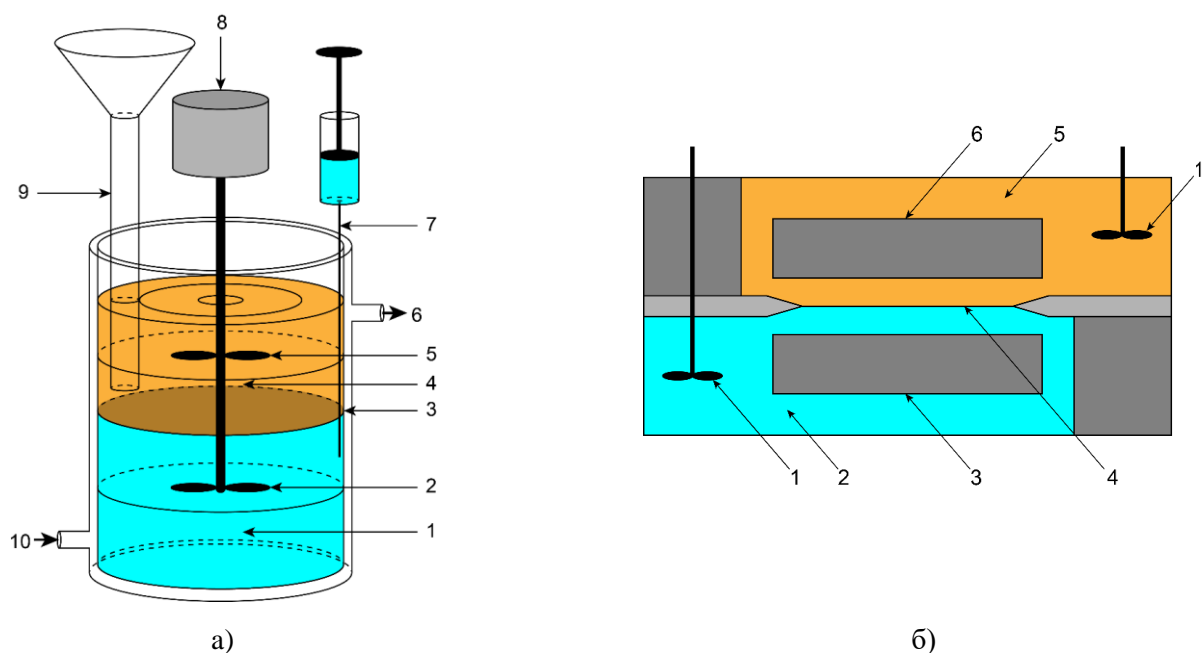


Рис. 9 Схема установок с постоянной площадью раздела фаз:

а) Ячейка Льюиса с мешалкой: (1) водная фаза; (2, 5) лопасти мешалки; (3) граница раздела фаз; (4) органическая фаза; (6, 10) выход и вход термостатируемой рубашки; (7) шприц для забора образца; (8) двигатель; (9) воронка для загрузки органической фазы;

б) Ячейка с ламинарным потоком: (1) лопасть мешалки; (2) водная фаза; (3) направляющая пластина; (4) граница раздела фаз; (5) органическая фаза; (6) направляющая пластина.

К преимуществам данного метода можно отнести простоту конструкции, возможность варьирования параметров перемешивания за счет изменения скорости вращения конструкции перемешивающего элемента и простоту обработки результатов.

Несмотря на широкое распространение данного метода, следует отметить его недостатки. Во-первых, это образование диффузионной зоны вблизи границы раздела фаз, что влияет на получаемые значения констант скорости (Рис. 8). Кроме того, относительно небольшая площадь границы раздела фаз (по сравнению с экстракцией на шейкере) затрудняет изучение соединений, обеспечивающих низкую скорость экстракции. Из-за больших объемов фаз (от десятков до сотен миллилитров) и множества экспериментов, необходимых для определения оптимальных условий, изучение дорогостоящих экстрагентов сопряжено со значительным увеличением затрат. Кроме того, образуется больше количество радиоактивных отходов.

Большинство исследований с использованием ячейки Льюиса посвящено коммерчески доступным фосфорсодержащим экстрагентам, для которых термодинамические свойства хорошо известны. Представлены работы по исследованию фосфорсодержащих кислот и их производных: фосфорных кислот (Д2ЭГФК [110,111,120–122,112–119], DIDPA [123], ЕHPNA [124]), фосфиновых кислот (НЕНЕНР [125–127], ДЕНЕНЕР [128], DMHMP [129]) и фосфиновых кис-

лот (Суапех 272 [130–132], Р227 [85]). Также представлены работы, посвященные экстракции фосфин-оксидами (Суапех 921 [133] и ТОФО [121,134–136]). Среди коммерчески доступных экстрагентов также исследован ТТА [137–140].

Скорость экстракции также была исследована в системах с макроциклическими экстрагентами [141,142], экстрагентами класса бис-триазиринов [143], производными малоновой кислоты [144] и т.д. Более подробная информация приведена в Приложении 4.

С помощью ячейки Льюиса была получена наиболее обширная база данных кинетических параметров экстракции, особенно для соединения Д2ЭГФК. Эти данные могут служить основой для валидации новых экспериментальных методов, а также для поиска закономерностей между фундаментальными параметрами системы и ее технологическим применением.

Среди описанных работ преобладают исследования, в которых исследуется кинетика извлечения одного катиона одним экстрагентом. В работах, где исследуется кинетика извлечения нескольких катионов, практически отсутствуют обоснованные предположения о возможности использования кинетического эффекта для разделения катионов. Более того, полученные кинетические параметры не сравниваются в рамках одного или нескольких методов. Даже для экстрагента Д2ЭГФК авторы не опираются на литературные данные для подтверждения полученных значений кинетических параметров. На сегодняшний день нет достаточной корреляции между полученными кинетическими параметрами и особенностями промышленных процессов для этих экстрагентов. Однако получение этих закономерностей крайне важно, как для фундаментальных исследований, так и для технологии.

1.3.2.4 Метод движущейся капли

В методе движущейся капли [145] используется длинная колонка с водной или органической фазой, окруженная термостатической камерой. Капли другой фазы, полученные с помощью капельной воронки, поочередно перемещаются вверх или вниз по колонке в зависимости от плотности фаз (см. Рис. 10). Размер капель можно изменять, используя капилляры разного диаметра. По мере движения капли происходит массообмен на ее поверхности. Время контакта органической и водной фаз может определяться высотой колонки. Доля катионов, которые были экстрагированы или реэкстрагированы, определяется радиометрически или с помощью других количественных методов.

К преимуществам этого метода относится относительная простота устройства. Однако он имеет ряд недостатков, включая большое количество образующихся радиоактивных отходов, трудоемкий процесс анализа результатов и необходимость учитывать гидродинамические аспекты перемешивания внутри капли.

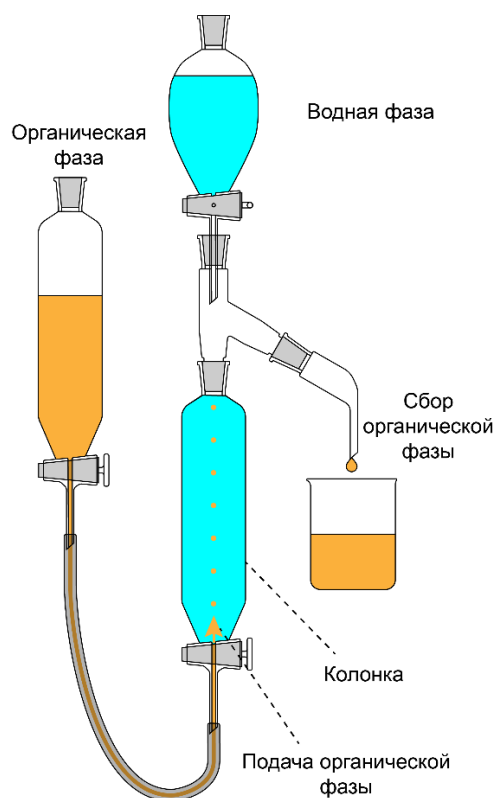


Рис. 10 Схема установки для метода падающей капли [146].

При проведении эксперимента необходимо учитывать следующие требования к системе:

- 1) Изменение концентрации экстрагируемого компонента во внешней (транспортной) фазе должно быть незначительным;
- 2) Капли должны быть сферическими и однородными по размеру;
- 3) При образовании капель в начале колонны и в месте сбора капель в конце колонны массоперенос должен быть незначительным.

Следует также отметить, что в данном методе исследователь не может напрямую влиять на режим экстракции, изменяя физические параметры системы, в отличие от систем с ячейкой Льюиса. Обычно о правильности предположения о режиме экстракции можно судить, если предложенная математическая модель хорошо описывает экспериментальные данные или по значению энергии активации реакции E_a [147].

Чаще всего этот метод используется для получения скоростей массопереноса в системах с хорошо изученными экстрагентами (ТБФ [148,149], Д2ЭГФК [150–152], Cyanex 272 [146,153], Aliquat 336 [154], НЕНЕНР [155], ТРРО [156] и др.) Такие работы позволяют определить, какие компоненты системы вносят больший вклад в скорость экстракции, что представляет интерес для промышленного применения экстрагентов. Однако взаимосвязь между структурой и свойствами экстрагентов определяется редко. Примеры работ и химико-физические параметры, определяемые в них, представлены в Приложении 5.

Для описания скорости экстракции используется закон действующих масс (уравнение (2)). Используя уравнение (3), скорость может быть рассчитана как:

$$V = \frac{N\pi d^3}{6} \quad (12)$$

$$A = N\pi d^2 \quad (13)$$

$$R_f = \left(\frac{V}{36\pi N} \right)^{1/3} \frac{dC}{dt} \quad (14)$$

где V – объем собранной органической фазы (мл), N – количество собранных капель, d – диаметр капель, dC/dt – изменение концентрации иона металла (C) с течением времени (t) на единицу площади.

Существуют исследования, в которых сравнивается скорость извлечения различных катионов из системы с одним экстрагентом, а также кинетика экстракции для серии соединений [146,151,152].

В некоторых работах [154,155] обсуждается возможность разделения катионов с помощью кинетического эффекта, однако необходимы более подробные обоснования использования этого подхода. Необходимо подтверждать с помощью других методов полученные константы и устанавливать связь между кинетическими параметрами и техническим применением системы, однако таких данных на сегодняшний день недостаточно.

1.3.2.5 Метод вращающейся мембраны

Для исследования кинетики жидкостной экстракции был предложен метод вращающейся мембраны. Этот подход появился относительно недавно и продолжает развиваться. Суть метода заключается в изучении скорости извлечения катионов из водной фазы, заключенной в мембрану, в органическую фазу, в которую мембрана опускается (см. Рис. 11) [157]. Следует отметить, что авторы делают предположение, что процесс комплексообразования может происходить только на границе раздела фаз.

В этом методе определяется τ – среднее время прохождения катиона в общем процессе переноса. Эта величина учитывает продолжительность трех процессов: τ_A – время диффузии внутрь мембраны, τ_1 – время реакции комплексообразования на границе раздела фаз и τ_B – время нахождения компонента в диффузионном слое (см. рис. 3). Поскольку в данном случае учитывается как кинетика химических превращений, так и диффузия, говорить о каком-то конкретном режиме экстракции невозможно.

Для определения τ_A и τ_B необходимо знать такие параметры, как толщина мембраны, пористость, коэффициенты распределения, толщина диффузионного слоя, коэффициенты диффу-

зии растворителя, кинематическая вязкость фаз. Этот метод позволяет определить τ , а $k_{A \rightarrow B}$ и $k_{B \rightarrow A}$ – константы скорости прямого и обратного массопереноса.

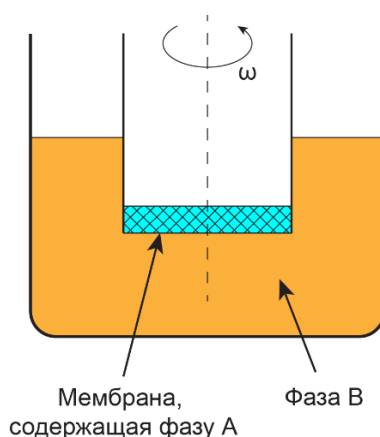


Рис. 11 Схема установки для метода вращающейся мембраны [157].

В работе [157] изучена кинетика экстракции Am(III) и Eu(III) из водного раствора азотной кислоты соединением ТОДГА или смесью $CuMe_4VTBP$ с ТОДГА в алифатическом разбавителе. В некоторых экспериментах в водную фазу добавляли $SO_3-Ph-VTP$ или питридиол в качестве реэкстрагента.

Коэффициенты диффузии, полученные методом вращающейся мембраны, были подтверждены и другими методами, что важно для применения нового метода для изучения кинетики экстракции.

Авторы предлагают использовать полученные кинетические параметры для более эффективного разделения Am(III) и Eu(III) за счет кинетического эффекта.

К преимуществам метода вращающейся мембраны относится относительно небольшое количество радиоактивных отходов. Однако из-за необходимости использовать специальное оборудование и проводить дополнительные эксперименты по определению коэффициентов диффузии, вязкости и т.д. этот метод в настоящее время используется редко.

1.3.2.6 Микрофлюидная экстракция

В качестве альтернативы описанным методам для количественного описания кинетики экстракции было предложено использовать микрофлюидику (см. Рис. 12) [158,159].

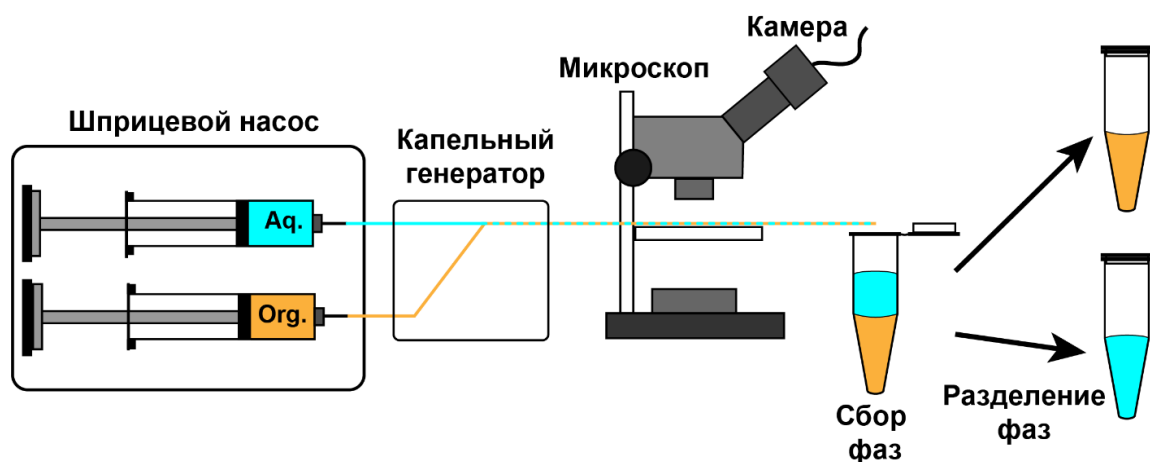


Рис. 12 Схема установки для микрофлюидной экстракции.

В этом методе органическая и водная фазы подаются с известной скоростью с помощью шприцевых насосов. При определении кинетических параметров экстракции гидродинамические свойства в установке подбираются таким образом, чтобы обеспечить течение в канале чередующихся капель органической и водной фаз [158–160]. Формирование капель происходит в капельном генераторе [159–161]. В качестве генераторов капель могут выступать микрофлюидные чипы [159,162–164]. Микроканалы могут быть изготовлены из капиллярных трубок, вытравлены в материале или напечатаны на 3D-принтере. В зависимости от гидродинамических условий в микроканале фазы распределяются различными способами [165].

Капли водной и органической фаз контактируют через границу раздела фаз с известной площадью, область контакта определяется путем обработки микрофотографий капель в микроканале (см. рис. 7). Фотографирование в ходе эксперимента обычно затруднено из-за высокой скорости движения капель. Для этого необходимо использовать высокоскоростные камеры [163,164]. Однако измерения можно проводить и после остановки потока с помощью более простого оборудования [158–160]. Время контакта фаз регулируется путем изменения длины капилляра или скорости потока. Константы массопереноса определяются с помощью кинетического уравнения первого порядка [166]. Для дальнейшего разделения фаз используются сепараторы различных конструкций. Разделение фаз может быть осуществлено в специально организованной системе отверстий в микроканале [158] или на гидрофобных мембранах [159,163]. Также возможен предварительный сбор макроколичеств фаз с последующим разделением на центрифуге [160].

Утверждение о том, протекает ли экстракция в кинетическом или диффузионном режиме, выдвигается на основании соответствия экспериментальных данных теоретической модели (см 1.3.2.2). Корректировать режим можно путем уменьшения диаметра капилляра [167] или снижения скорости потока [168,169].

В работе [159] исследована кинетика реэкстракции Am(III) и лантаноидов в условиях, которые соответствуют процессам TALSPEAK и ALSEP. Авторы валидировали метод путем измерения констант массопереноса несколькими методами. Этот аспект отличает данную работу от других работ по кинетике экстракции.

Новая экстракционная система для извлечения La(III) была исследована с помощью микрофлюидики [170]. Метод разделения тяжёлых РЗЭ от лёгких РЗЭ изучалась в работе [171]. Особенности экстракции некоторых РЗЭ ДМДОГЭМА и Д2ЭГФК описаны в статьях [172,173]. Микрофлюидная система в работе [173] была сопряжена с рентгенофлуоресцентным спектрометром, что позволило в режиме онлайн анализировать концентрацию металлов в водной и органической фазах. Также интересной с точки зрения химии разделения является работа [158], в которой получены кинетические параметры извлечения для всего ряда Ln(III), что позволяет говорить о закономерностях свойств катионов – кинетики экстракции. Обобщенные данные по работам по микрофлюидной экстракции представлены в Приложении 6.

Микрофлюидный метод экстракции характеризуется постоянной и известной границей раздела фаз, возможностью одновременного анализа большого количества микрокомпонентов и низким расходом экстрагентов. Кроме того, возможность изменять длину и материал канала, скорость потока и возможность использовать различные капельные генераторы позволяет изучать системы с различными растворителями и экстрагентами [174]. К недостаткам этого метода можно отнести необходимость использования дополнительного оптического оборудования и относительно трудоемкая обработка данных. Также достаточно сложно учесть гидродинамическое поведение фаз внутри и на поверхности капель в каналах [175,176].

1.3.3 Выбор экстрагентов для исследования кинетики жидкостной экстракции

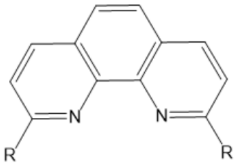
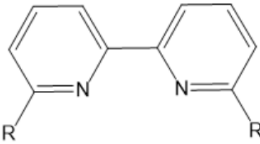
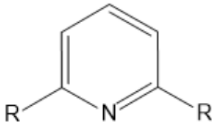
В разделе, посвященном равновесным параметрам жидкостной экстракции (1.2.1), показано, что для N-,O-донорных экстрагентов накоплен большой объем данных относительно равновесных параметров экстракции. Для большого количества систем известны коэффициенты распределения и разделения. Это позволяет выбирать для диссертационной работы соединения с экстракционными параметрами, которые удобны для исследования кинетики.

Кроме того, показано, что N-,O-донорные экстрагенты отличаются большой вариативностью структур. Варьирование каркаса экстрагента (пиридиновый, бипиридиновый, фенантролиновый) и заместителей (донорные, акцепторные, алифатические, ароматические и т.д.) делают этот класс интересным с точки зрения установления закономерностей структура – кинетические свойства.

С точки зрения новизны исследования, для N-,O-донорных экстрагентов показана быстрая кинетика извлечения в полуколичественных исследованиях [18,64,177–179]. Быстрая кинетика обуславливает необходимость поиска и разработки нового экспериментального подхода для количественных исследований таких систем. Кроме того, для этих экстрагентов ранее не было опубликовано работ, которые сочетали бы в себе количественный подход и показывали взаимосвязь структура – кинетические свойства.

1.4 Заключение к обзору литературы

С точки зрения равновесных свойств, среди экстрагентов для разделения Am(III)/Ln(III) одним из интересных неизученных классов являются N-гетероциклические фосфорсодержащие

	Каркас экстрагента		
	Фенантролин	Бипиридин	Пиридин
			
Дифосфонаты	Равновесные параметры		

соединения. Для фосфорсодержащих соединений с пиридиновым каркасом показана селективность экстракции, а фосфонатные группы обеспечивают достаточную эффективность экстракции при правильном выборе заместителя (см.

	<p>Очень высокие D > 100 [64]</p>	<p>Низкая селективность и эффективность [64]</p>	<p>?</p>
<p>Диамиды</p> 	<p>Равновесные параметры</p>		
	<p>Достаточная селективность и эффективность [43]</p>	<p>Достаточная селективность и эффективность [37]</p>	<p>Низкая селективность [26,33] или низкая эффективность [33,35]</p>
<p>Кинетические параметры</p>			
	<p>?</p>		

Табл. 1). Исследование дифосфонатных экстрагентов с пиридиновым каркасом является перспективным направлением с точки зрения разделительной химии и простоты синтеза. Синтез и сравнение свойств таких соединений с различными заместителями будет проведен в нашей работе для установления закономерностей структура – равновесные свойства. Кроме того, будет предложен оптимальный методологический подход, включающий исследование экстракционных свойств, состава комплекса, координационного окружения катиона и будет оценена практическая применимость выбранных систем.

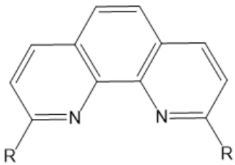
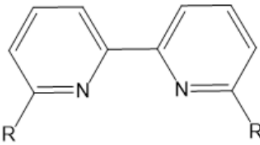
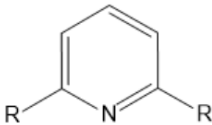
Среди экстрагентов, для которых количественно охарактеризована кинетика, основное место занимают коммерчески доступные соединения (ТБФ, Д2ЭГФК, Cyanex 272, Aliquat 336, НЕНЕНР и т.д.). Однако, для процессов экстракции не установлена связь кинетические параметры - структура экстрагентов.

Для тех работ, где такие закономерности предложены, характеристика кинетики экстракции осуществлялась лишь качественно. Наиболее изученными с этой точки зрения являются экстрагенты класса бис-триазилинов.

Таким образом, на сегодняшний день мало работ, сочетающих количественный подход и связь структура – кинетические свойства.

Для исследования кинетики экстракции наиболее экономичным и универсальным, на основании проведенного анализа литературных данных, является микрофлюидная экстракция. Этот метод для установления связи структура – кинетические свойства выбран нами для дальнейшей работы. В качестве объектов исследования кинетики экстракции была выбрана серия N-

,O-донорных диамидов с фенантролиновым и бипиридиновым каркасом, которые обладают достаточной эффективностью и селективностью. Также для характеристики гетерогенных процессов показана необходимость исследования границы раздела фаз.

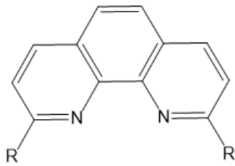
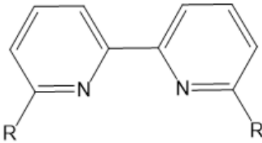
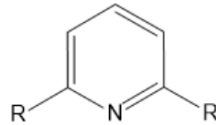
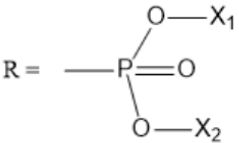
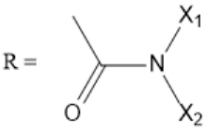
	Каркас экстрагента		
	Фенантролин	Бипиридин	Пиридин
			
Дифосфонаты	Равновесные параметры		
	Очень высокие $D > 100$ [64]	Низкая селективность и эффективность [64]	?

В

$R = \begin{array}{c} \text{O}-X_1 \\ \\ \text{---P} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}-X_2 \end{array}$			
<p>Диамиды</p> $R = \begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \\ \text{---C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{X}_2 \end{array}$	Равновесные параметры		
	Достаточная селективность и эффективность [43]	Достаточная селективность и эффективность [37]	Низкая селективность [26,33] или низкая эффективность [33,35]
	Кинетические параметры		
	?		

Табл. 1 представлена обобщенная информация об экстракционных свойствах гетероциклических экстрагентов N,O-донорной природы. В зависимости от полученных равновесных параметров для пиридин-дифосфонатов будет определена целесообразность исследования кинетики экстракции в системах с этими соединениями

Табл. 1 Обобщенные данные об экстракционных свойствах некоторых N-,O- донорных экстрагентов.

	Каркас экстрагента		
	Фенантролин	Бипиридин	Пиридин
			
Дифосфонаты	Равновесные параметры		
	Очень высокие $D > 100$ [64]	Низкая селективность и эффективность [64]	?
Диамиды	Равновесные параметры		
	Достаточная селективность и эффективность [43]	Достаточная селективность и эффективность [37]	Низкая селективность [26,33] или низкая эффективность [33,35]
	Кинетические параметры		
	?		

2 Экспериментальная часть

2.1 Синтез экстрагентов

Пиридин дифосфонаты были получены из соответствующих диалкилфосфонатов (Рис. 13) и 2,6-дихлорпиридина по реакции кросс-сочетания на палладиевом катализаторе. Диалкилфосфонаты 1 были получены этерификацией PCl_3 и соответствующих спиртов; 2,6-дихлорпиридин 2 был получен из коммерческих источников. Реакцию Хирао (образование связи С-Р путем кросс-сочетания) проводили в кипящем толуоле с избытком Et_3N в качестве основания. Для катализа использовали $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в сочетании с бидентатным DPPF.

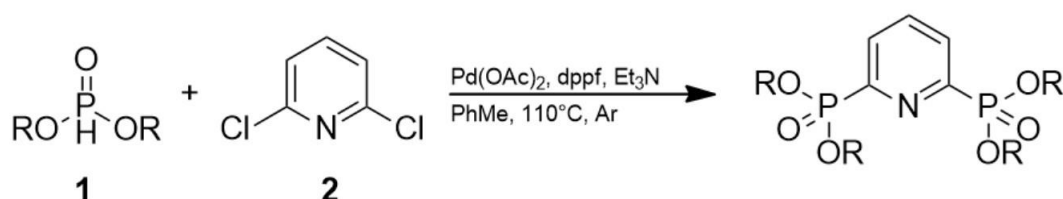


Рис. 13 Схема синтеза тетраалкилпиридин-2,6-диилбис(фосфонатов).

Экстрагент ViPy-PhEt был синтезирован по ранее описанной методике [180]. Диамиды Phen-Ph и Phen-Ph-Et [181] были синтезированы по методу прямого ацилирования дихлороангидрида 2,9-фенантролинилдикарбоновой кислоты [182]. ЯМР спектры ^1H и ^{13}C полученных соединений соответствуют опубликованным данным (см Приложение).

Синтез экстрагентов проводился научной группой под руководством Борисовой Н.Е.

2.2 Определение равновесных параметров жидкостной экстракции

Серии образцов включали: а) растворы экстрагентов в 3-нитробензотрифториде (Ф-3) в качестве органической фазы б) азотнокислые растворы или раствора LiNO_3 ($0.5 - 6$ моль·л $^{-1}$) с добавлением индикаторных количеств ^{241}Am (≈ 1500 Бк мл $^{-1}$) и ^{152}Eu (≈ 2500 Бк мл $^{-1}$) или нитратов лантаноидов (1×10^{-3} моль·л $^{-1}$ по сумме лантаноидов, кроме Pm). Растворитель Ф-3 был выбран из-за его высокой радиационной стойкости и низкой пожароопасности [183].

Водная и органическая фаза контактировали в течение 30 минут на шейкере при температуре 25 ± 1 °С. Затем образцы центрифугировали (1 минуту, 10000 об/мин) и отбирали аликвоты каждой фазы для определения скорости счета или концентрации Ln(III).

Скорости счета ^{241}Am ($E_\gamma = 59,5$ кэВ) и ^{152}Eu ($E_\gamma = 121,8$ кэВ) определяли методом гамма-спектрометрии с использованием высокочистого германиевого детектора GR 3818 (Canberra Ind.). Коэффициенты распределения (D) катионов рассчитывали как отношение скорости счета (или концентрации катионов) в органической фазе к скорости счета в водной фазе. Коэффици-

енты разделения (SF) рассчитывали как отношение коэффициентов распределения соответствующих компонентов. Погрешности для $0,01 < D < 100$ находятся в пределах $\pm 10\%$.

Количественное определение катионов $Ln(III)$ проводили на ICP-MS (Analytic Jena Plasma Quant MS Elite, Analytik Jena, Jena, Germany). Коэффициенты распределения определяли после реэкстракции из органической фазы с помощью дистиллированной воды или по разнице между исходной концентрацией в водной фазе и концентрацией после экстракции.

2.3 Определение стехиометрии комплекса и центров связывания методом ЯМР-титрования

ЯМР спектры регистрировались на приборе Bruker AVANCE II модель 600 МГц.

Для определения стехиометрии комплексов и сайтов связывания исходные растворы экстрагента $Pu-PO-iPr$ и $Lu(NO_3)_3$ были получены при растворении навесок в CD_3CN . К раствору экстрагента добавляли аликвоты раствора соли, при этом соотношение $M:L$ изменялось от 0 до 1,7. После добавления каждой аликвоты регистрировали 1H и ^{31}P спектры.

Для оценки влияния протонирования на структуру бипиридинового экстрагента регистрировали 1H и ^{13}C спектры для экстрагента $BiPy-PhEt$. В качестве органической фазы использовали раствор $0,05$ моль·л $^{-1}$ $BiPy-PhEt$ в нитробензоле- d_5 . Водная фаза содержала $0,5 - 6$ моль·л $^{-1}$ азотной кислоты. Фазы перемешивали в течение 5 минут на шейкере при температуре 25 ± 1 °C в воздушном термостате. Затем образцы центрифугировали (1 минута, 10000 об/мин) и отбирали органическую фазу для регистрации спектров.

2.4 Определение локального окружения методом EXAFS-спектроскопии

Образцы готовили методом жидкостной экстракции при 25 ± 1 °C. Водная фаза представляла собой раствор $0,9$ моль·л $^{-1}$ $Eu(NO_3)_3$ в 3 моль·л $^{-1}$ HNO_3 . В качестве органической фазы использовали растворы $0,1$ моль·л $^{-1}$ экстрагента в Ф-3. Время контакта составляло 30 мин. После тщательного перемешивания образцы центрифугировали и отбирали $0,4$ мл органического раствора для дальнейшего анализа.

Данные EXAFS были получены на станции структурного материаловедения [184] в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт». При генерации синхротронного излучения энергия электронного пучка составляла $2,5$ ГэВ, средний ток 70 мА. Рентгеновское излучение монохроматизировали с помощью кристалла $Si(111)$. Спектры Eu L_3 -края EXAFS измерялись при комнатной температуре; диапазоны сканирования по энергии составляли $6726-7709$ эВ. Спектры регистрировались в режиме флуоресценции.

Анализ данных проводился с помощью программных пакетов IFEFFIT [185] и Larch [186]. Предварительная обработка XAS-данных в программе Athena [187] включала стандартные процедуры вычитания фона. В качестве исходной модели использовалась DFT-модель комплекса Ru-PO-iPr-Eu(NO₃)₃ [188]. Диапазон k был выбран таким образом, чтобы минимизировать искажения Фурье-преобразований из-за недостаточной статистики сигнал/шум в измеренных спектрах (k = 3-11 Å⁻¹). Структурные параметры были получены путем нелинейной подгонки модельных спектров. Амплитуды фотоэлектронного рассеяния были выбраны как s₀² = 1. [189] Экспериментальные спектры были подогнаны под теоретическую модель с помощью программы Larch.

2.5 Разработка потенциометрических сенсоров на основе Ru-PO-R

Новые сенсоры на основе дифосфонатных соединений были подготовлены и протестированы в соответствии с методикой, описанной ранее в работе [190]. Мембраны сенсоров состоят из высокомолекулярного поливинилхлорида (ПВХ) в качестве полимера, о-нитрофенилоктилового эфира (НПОЭ) в качестве растворителя-пластификатора и хлоринатсодержащего дикарболлида кобальта(III) (ХКД) в качестве ионообменника.

Из мембран были вырезаны диски диаметром 7 мм и прикреплены с помощью клея ПВХ к верхней части трубок ПВХ, используемых в качестве корпусов электродов. Потенциометрические измерения проводили в следующей гальванической ячейке:



Значения электродвижущей силы (сенсорного потенциала) измеряли на серебряно-серебряном хлоридном электроде ЭВЛ 1 М 3.1 (ЗИП, Гомель, Белоруссия). Сенсорные потенциалы измеряли с помощью 32-канального цифрового мВ-метра ХАН-32 (ООО «Сенсорные системы», Санкт-Петербург, Россия) с точностью 0,1 мВ. Для сбора и обработки данных мВ-метр подключали к компьютеру. Время измерения в каждом растворе составляло 3 мин.

Значения потенциометрической чувствительности рассчитывали как наклоны линейных участков кривых отклика сенсора (значения ЭДС против logc(Me²⁺)). Все данные усреднялись по трем идентичным электродам в трех повторных измерениях для каждого раствора. Потенциометрическую селективность оценивали с помощью стандартного метода бионного потенциала [175], согласно следующему уравнению:

$$\lg K_{ij}^{pot} = \frac{Z_i F (E_j - E_i)}{2.303 RT} + \left(1 - \frac{Z_i}{Z_j} \right) \lg a_i \quad (15)$$

E_i , E_j и Z_i , Z_j – потенциалы сенсора, зарегистрированные в растворах целевого и мешающего иона, и соответствующие заряды ионов.

Было изготовлено три копии сенсоров на основе различных мембранных композиций. Кроме того, все измерения в водных растворах, содержащих неорганические катионы, были повторены не менее трех раз. Результаты, полученные для оценки сенсоров, представляют собой средние значения, полученные от трех реплицированных сенсоров в трех повторных измерениях.

Соответствующие измерения проводились научной группой под руководством Кирсанова Д.О.

2.6 Количественная характеристика кинетики жидкостной экстракции

Общая схема эксперимента представлена на Рис. 14. Подача фаз осуществлялась шприцевыми насосами Human Beyond Medial Technology BYZ-810 (Китай). Подача реагентов и отвод капель осуществлялись с помощью капиллярных трубок из ПТФЭ (политетрафторэтилен) с внутренним диаметром 325 мкм и внешним диаметром 640 мкм.

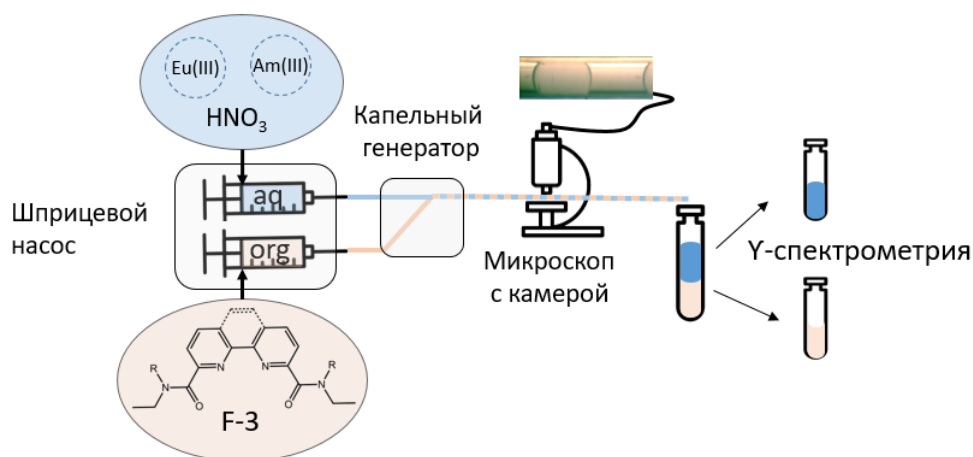


Рис. 14 Схема установки для микрофлюидной экстракции.

Силиконовый капиллярный генератор был изготовлен из силикона конденсационного отверждения Best Mold 10 (СП-Полимер, Россия). Компоненты, содержащие полиорганосилоксаны и оловянный катализатор, были смешаны в соотношении 50:1 и перенесены в литьевую форму. Система каналов в ней была сформирована из медной проволоки диаметром 330 мкм (Рис. 15). Через 1 сутки генератор извлекали из формы. Капилляры вставлялись непосредственно в каналы генератора на глубину 3-5 мм.

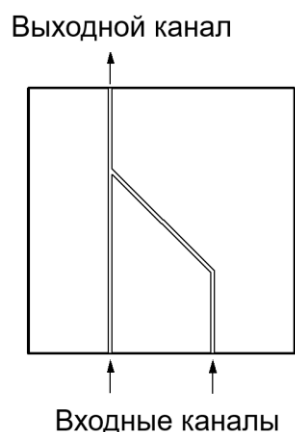


Рис. 15 Схема каналов силиконового капельного генератора.

Конструкция капельного генератора Т-типа включает капилляр из полиэфиркетона с внутренним диаметром 0,3 мм внутри Т-коннектора (Рис. 16). Капли создавались по схеме фокусировки потока [191].

В этой конструкции транспортная фаза заполняет Т-образный коннектор из ПТФЭ и трубку с наружным диаметром 3,25 мм и отсекает поток дисперсной фазы из сопла капилляра из полиэфиркетона. При этом образуются капли на входе в трубку из ПТФЭ с внутренним диаметром 0,3 мм. Входной канал был плотно закреплен при последовательном вставлении фторопластовых трубок разного диаметра. Этот капельный генератор очень чувствителен к расстоянию между соплом капилляра и выходной трубкой – оно должно быть аналогично внутреннему диаметру выходного капилляра.

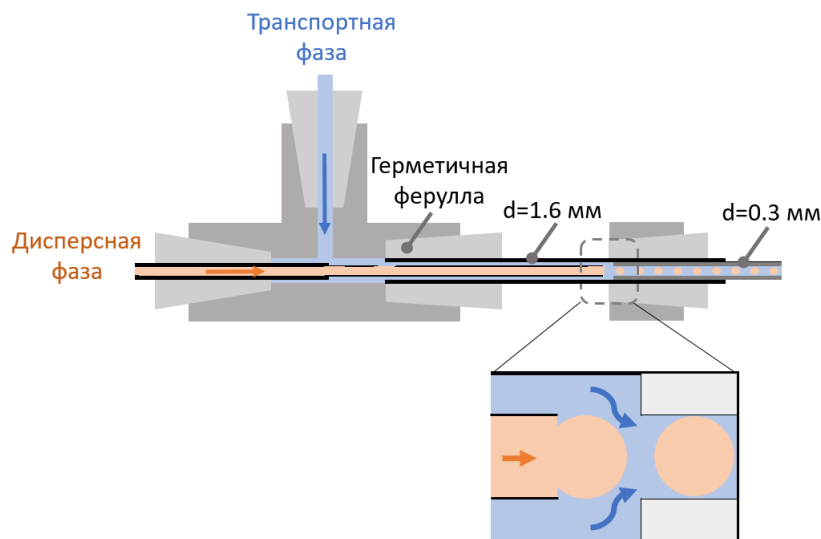


Рис. 16 Схема капельного генератора.

Изображения капель в капилляре получали методом микроскопии в проходящем свете на оптическом микроскопе МБС-9 для каждого опыта после остановки потока. Изображения фиксировали с помощью окулярной камеры Scopetec MDC-560 и анализировали с помощью про-

граммы ImageJ 1.54. Размеры, показанные на Рис. 17, были измерены для капель водной (выпуклые края) и органической фазы (вогнутые края).

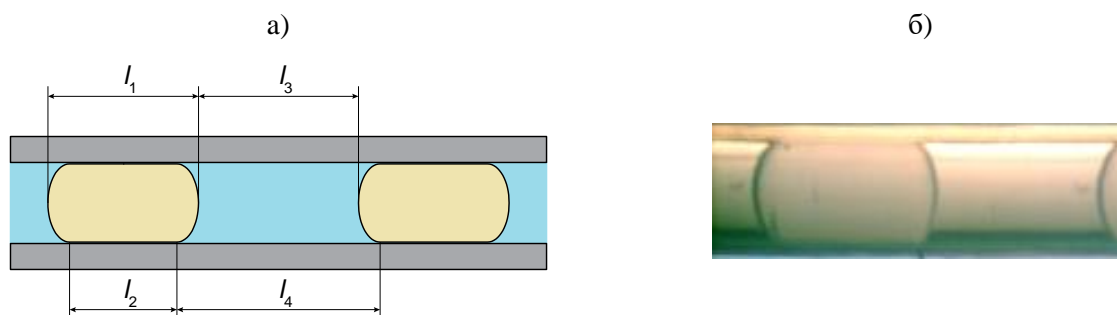


Рис. 17 а) Измеренные параметры капель водной (l_1 , l_2) и органической (l_3 , l_4) фаз, б) оптическая микрофотография полученных капель.

Удельная межфазная поверхность определялась как отношение среднего значения межфазной поверхности A к среднему объему капли водной фазы V_{aq} в эксперименте. Во всех опытах отношение значений удельной межфазной поверхности и объема капли не превышала 4. При этом сама межфазная поверхность изменялась незначительно.

Площади межфазных поверхностей капель (включая только выпуклые или вогнутые части капель, но не область контакта со стенкой капилляра) рассчитывались на основе приближения площади поверхности эллипсоида вращения:

$$A = 2\pi a^2 \left(1 + \frac{c^2}{ea^2} \tanh^{-1} e \right) \quad (16)$$

где $e^2 = 1 - c^2 / a^2$, a – внутренний радиус капилляра, $c = (l_1 - l_2) / 2$.

Объемы капель водной (V_{aq}) и органической фаз (V_{org}) рассчитывались по приведенным ниже выражениям:

$$V_{aq} = \pi a^2 l_2 + \frac{4}{3} \pi a^2 \frac{(l_1 - l_2)}{2} \quad (17)$$

$$V_{org} = \pi a^2 l_4 - \frac{4}{3} \pi a^2 \frac{(l_4 - l_3)}{2} \quad (18)$$

Органическая фаза представляла из себя раствора экстрагентов в Ф-3 (0,01-0,05 моль·л⁻¹ в зависимости от растворимости экстрагентов). Водная фаза включала водные растворы азотной кислоты или LiNO₃ (2,5–5 моль·л⁻¹) с индикаторными количествами ²⁴¹Am (≈ 850 Бк·мл⁻¹) и ¹⁵²Eu (≈ 3000 Бк·мл⁻¹).

Скорость счета и коэффициенты распределения определялись аналогично равновесному эксперименту.

2.7 Измерение поверхностного натяжения

Измерение поверхностного натяжения проводили методом висящей капли. В качестве внешней фазы использовали водные растворы азотной кислоты различной концентрации, каплю получали из 0,05 моль·л⁻¹ растворов экстрагентов в Ф-3. Аналогичным образом был проведен сравнительный эксперимент для чистого растворителя без экстрагента. Каплю органической фазы объемом 2-4 мкл и фотографировали с помощью прибора Contact Angle System OCA15 EC (Dataphysics, Германия) каждые 2 с, чтобы учесть возможные отклонения и получить корректную зависимость поверхностного натяжения от времени (около 900 измерений). Значение поверхностного натяжения определяли по форме капель методом численного интегрирования уравнения Янга-Лапласа и аппроксимации полученного профиля капель экспериментально полученным профилем [192]. Кинетику изменения межфазного натяжения измеряли в течение 15 мин после образования капель.

2.8 Синтез и рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Монокристаллы были получены при медленной изотермической (22 °С) кристаллизации из ацетонитрила.

Кристаллографические данные для BiPy-PhEt и (BiPy-PhEt*)H⁺ были получены на дифрактометре Bruker SMART APEX-II с использованием графитового монокроматизированного MoK_α излучения ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) в режиме ω -сканирования при 100 К. Эксперименты обрабатывались с помощью программного обеспечения SAINT V8.38A (Bruker 2018). Применялась коррекция поглощения на основе измерений эквивалентных отражений (SADABS-2016/2, Bruker 2016/2). Структуры были решены прямыми методами (SHELXT 2018/2) [174] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов на F² с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов (SHELXL 2018/3) [175]. Атомы водорода размещались в расчетных позициях и уточнялись с помощью модели «наездника» атомы водорода в (BiPy-PhEt*)H⁺ находились из разностной карты Фурье и уточнялись свободным образом. Для иллюстраций использовалась программа Olex2 1.5 [176].

3 Результаты и обсуждение

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

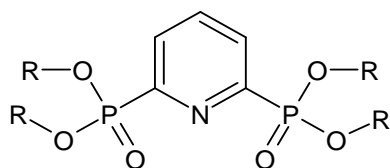
- 1) **Е.А. Конопкина**, P.I. Matveev, P.-W. Huang, A.A. Kirsanova, M.G. Chernysheva, T.B. Sumyanova, K.S. Domnikov, W. Shi, S.N. Kalmykov, V.G. Petrov, Pyridine-di-phosphonates as chelators for trivalent f-elements: kinetics, thermodynamic and interfacial study of Am(III)/Eu(III) solvent extraction, *Dalt. Trans.* 51 (2022) 11180–11192. <https://doi.org/10.1039/d2dt01007k>.
- 2) **Е.А. Конопкина**, P.I. Matveev, A. V Kharcheva, T.B. Sumynova, A.S. Pozdeev, D.A. Novichkov, A.L. Trigub, P. Kalle, A.A. Kirsanova, S.N. Kalmykov, V.G. Petrov, N.E. Borisova, Solvent Extraction and Complexation Studies of Pyridine-di-Phosphonates with Lanthanides(III) in Solutions, *Solvent Extr. Ion Exch.* 41 (2023) 627–653. <https://doi.org/10.1080/07366299.2023.2214175>.
- 3) **Е.А. Конопкина**, A.S. Pozdeev, P. Kalle, D.O. Kirsanov, N.A. Smol'yanov, A.A. Kirsanova, S.N. Kalmykov, V.G. Petrov, N.E. Borisova, P.I. Matveev, Sensing and extraction of hazardous metals by di-phosphonates of heterocycles: a combined experimental and theoretical study, *Dalt. Trans.* 52 (2023) 12934–12947. <https://doi.org/10.1039/d3dt01534c>.
- 4) **Е.А. Конопкина**, A. V Gopin, A.S. Pozdeev, M.G. Chernysheva, P. Kalle, E.A. Pavlova, S.N. Kalmykov, V.G. Petrov, N.E. Borisova, A.A. Guda, P.I. Matveev, 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, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 26 (2024) 2548–2559. <https://doi.org/10.1039/D3CP05081E>.
- 5) **Конопкина Е. А.**, Pavlova E. A., Gopin A. V., Kalle P., Chernysheva M. G., Nechitailova I. O., Guda A., Petrov V. G., Borisova N. E., Matveev P. I. 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 // *J. Phys. Chem. B* 2025, 129, 1, 360–371. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.4c06244>.

3.1 Равновесные свойства и механизм экстракции для пиридин-дифосфонатных экстрагентов

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

Далее будет описан механизм комплексообразования (стехиометрия комплекса 3.1.1 и координационное окружение 3.1.2), затем зависимость между структурой заместителей (Рис. 18) и

равновесными экстракционными свойствами (3.1.3) по отношению к Am(III), а так же экстракционные свойства по отношению к Ln(III) и некоторым p- и d-металлам. В заключение, будут предложены области практического применения данных экстрагентов.



Заместитель R	Шифр экстрагента
Изопропил (iPr)	Pу-PO-iPr
Циклогексил (сHex)	Pу-PO-сHex
Н-пентил (C5)	Pу-PO-C5
2-этилгексил (2EtHex)	Pу-PO-2EtHex

Рис. 18 Общая структурная формула выбранных пиридин-дифосфонатных экстрагентов.

3.1.1 Определение стехиометрии комплекса и центров связывания методом ЯМР-титрования

ЯМР-титрование является эффективным методом исследования комплексов, образующихся между органическими лигандами и ионами диамагнитных металлов [193–196]. Из-за парамагнитной природы катиона Eu(III), в ЯМР-титровании был использован диамагнитный Lu(III).

Чтобы определить, какие функциональные группы лиганда участвуют в связывании катиона и какие комплексы образуются, оценивалось изменение химических сдвигов атомов фосфора фосфонатных групп и протонов ароматической области при последовательном добавлении аликвот раствора нитрата лютеция к раствору экстрагента.

Как показано на Рис. 19а, в исходном спектре ЯМР на ядрах ^1H ($M/L = 0$) наблюдается хорошо выраженный мультиплетный сигнал, расположенный при $\delta=8$ м.д. Этот пик соответствует трем протонам пиридинового фрагмента в экстрагенте. При увеличении соотношения M/L интенсивность этого сигнала уменьшается, а пик уширяется, что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования между катионом и экстрагентом. При соотношении M/L от 0 до 0,5 наблюдается смещение сигнала в область слабого поля. Уширение указывает на быстрый обмен между свободным экстрагентом и комплексом ML_2 . При увеличении соотношения $M/L > 0,5$ сначала появляется сигнал в области слабого поля (0,73 экв.). Когда отношение M/L достигает 0,97, появляется второй сигнал в области слабого поля. Этот пик можно отнести к протону 4Pу комплекса ML , так как интегральная интенсивность пиков при 8,4 и 8,24 м.д. относится как 1 к 2 в конечной точке титрования. При изменении соотношения M/L от 0,97 до 1,7 в присутствии избытка металла в растворе 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 .

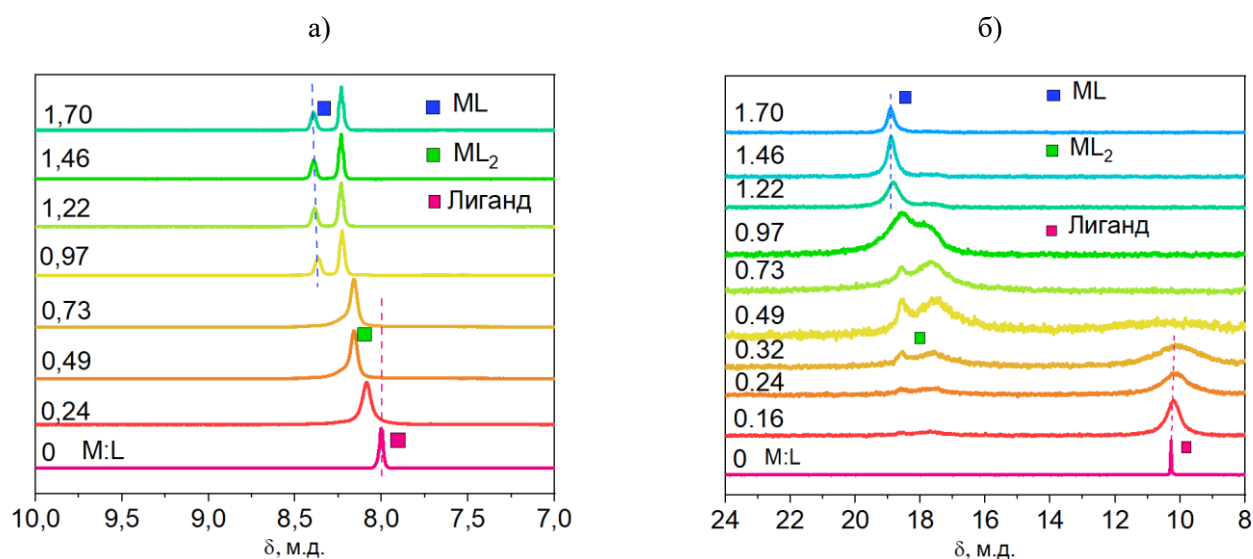


Рис. 19 Спектры ЯМР-титрования экстрагентов с $Lu(NO_3)_3$ в CD_3CN Ru-PO-iPr, а) 1H , б) ^{31}P .

Для подтверждения предположения о том, что лиганд Ru-PO-iPr может образовывать как комплексы ML_2 , так и ML , были зарегистрированы ЯМР спектры на ядрах ^{31}P . Как показано на Рис. 19б, с увеличением концентрации $Lu(NO_3)_3$ сигнал, соответствующий экстрагенту ($\delta=10,2$ м.д.), сильно уширяется. При соотношении более 0,16 появляется новая группа сигналов (узкий пик при $\delta=18,4$ м.д. и один широкий при $\delta=17,2$ м.д.). Узкие сигналы в слабом поле соответствуют комплексам ML , а уширенные – ML_2 . До достижения соотношения M/L 0,5 уширенный сигнал при 17,2 м.д. в основном растет, что указывает на увеличение концентрации комплекса ML_2 . При изменении соотношения M/L от 0,50 до 0,97 второй сигнал при 18,4 м.д. становится более широким и интенсивным, что свидетельствует о росте концентрации комплекса ML . Уширение сигналов свидетельствует о быстром обмене между комплексами в растворе. Более того, при соотношении M/L выше 0,97 наблюдался только один сигнал ($\delta=18,5$ м.д.), соответствующий комплексу ML . Это еще раз подтверждает, что данный лиганд образует как комплексы ML_2 , так и ML . Ранее для диамидов пиридинкарбоновых кислот [197] и фенантролин-дисфосфонатов также было показано образование комплекса ML_2 . [64]

ЯМР-титрование позволяет определить, функциональные группы 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 атомов пиридинового каркаса комплексах с лантаном [198]. Смещение сигналов в область слабого поля в ^{31}P -спектрах подтверждает вовлечение $P=O$ -группы в координацию.

Этот результат особенно важен с точки зрения исследования координации Ln(III) тридентатными N-,O-донорными лигандами в растворе. Ранее не было показано участие ароматического фрагмента в связывании центрального атома в растворе.

3.1.2 Определение локального окружения методом EXAFS-спектроскопии

В разделе 3.1.1 было показано, что пиридиновый фрагмент и P=O группы участвуют в координации катиона. Для более детального изучения координационного окружения использовалась EXAFS-спектроскопия. Этот метод позволяет получить структурные данные в растворе, а не в твердой фазе. В частности, можно определить координационные числа и расстояния от центрального атома до атомов экстрагента.

Для обработки EXAFS-спектров использовалась DFT-модель комплекса $\text{Pu-PO-iPr-Eu}(\text{NO}_3)_3$. Поскольку при подготовке образцов в растворе присутствовал избыток соли европия, для обработки спектров мы использовали модель комплекса со стехиометрией ML. Кроме того, при сравнении теоретической модели ML₂ и экспериментального спектра получен высокий r-фактор. Экспериментальный спектр и теоретическая модель представлены на Рис. 20. Структурные параметры и параметры, характеризующие теоретическую модель, представлены на Рис. 20 и в Табл. 2. Полученная расчетная теоретическая модель хорошо описывает экспериментальные данные: R-фактор равен 0,03.

Для EXAFS спектроскопии трудно различить легкие атомы (например, кислород и азот). Поэтому нельзя однозначно сказать, какие малые молекулы (H₂O или HNO₃) включены в координационное окружение. Была предложена одна из возможных моделей координационного окружения.

Первый 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 (см. 3.1.1). 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 фосфонатных групп. Этот результат также согласуется с результатами ЯМР-титрования. Кроме того, наличие двух, а не четырех атомов фосфора подтверждает образование комплекса ML.

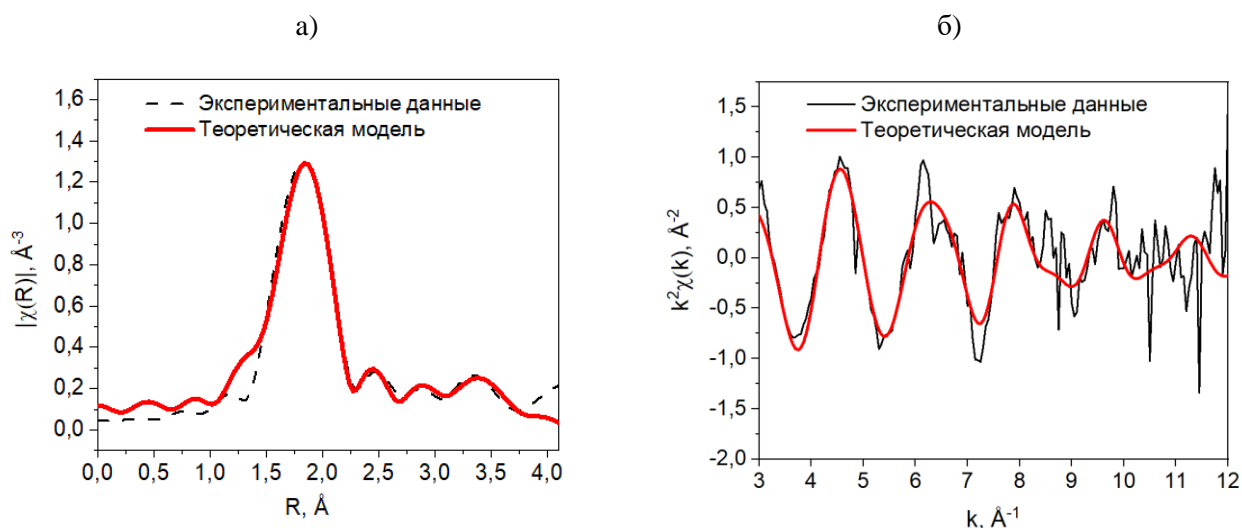


Рис. 20 а) Модуль Фурье-трансформанты, б) k -пространство для экспериментальных EXAFS-спектров L_3 края европия (пунктирная линия — — —) и полученная теоретическая модель (сплошная линия — — —) для комплексов $\text{Pu-PO-iPr-Eu}(\text{NO}_3)_3$. k -диапазон 3-11 \AA^{-1} , R -диапазон 1-3,8 \AA , $s_0^2 = 1$.

Таким образом, показано, что координация катиона в растворе может быть описана с помощью расчетной модели $\text{Pu-PO-iPr-Eu}(\text{NO}_3)_3$ предложенной нами ранее [188]. Также были уточнены расстояния до атомов. Полученные результаты согласуются с результатами ЯМР-титрования, где и фосфонатные группы, и ароматический фрагмент участвует в связывании катиона.

Табл. 2 Межатомные расстояния (\AA), полученные для теоретической модели для комплексов $\text{Pu-PO-iPr-Eu}(\text{NO}_3)_3$. k -диапазон 3-11 \AA^{-1} , R -диапазон 1- 3,8 \AA , $s_0^2 = 1$. Координационное число определено с погрешностью $\pm 25\%$, радиальное расстояние $\pm 0,01 \text{\AA}$, фактор Дебая-Уоллера $\pm 0,0005 \text{\AA}^2$

Путь рассеяния	$\text{Pu-PO-iPr-Eu}(\text{NO}_3)_3$		
	$R, \text{\AA}$	КЧ	$\sigma^2, \text{\AA}^2$
$\text{Eu-O}_{\text{P=O, NO}_3}$	2,34	6	0,003
$\text{Eu-N}_{\text{Py,NO}_3}$	2,75	2	0,005
$\text{Eu-N}_{\text{Py,NO}_3}$	2,84	2	0,008
$\text{Eu-P}_{\text{P=O}}$	3,21	2	0,008
Eu-C	3,61	8	0,008
$\text{Eu-O-N}_{\text{NO}_3}$	4,21	8	0,008
γ -фактор	0,03		

3.1.3 Установление равновесных экстракционных параметров

3.1.3.1 Экстракция пары Am(III)/Eu(III)

Для выбранного ряда экстрагентов были получены коэффициенты распределения и факторы разделения для модельной пары Am/Eu(III) (Табл. 3, Рис. 21). Показано, что экстракционная способность соединений возрастает в ряду Py-PO-2EtHex < Py-PO-C5 < Py-PO-iPr < Py-PO-cHex.

Табл. 3 Экстракционные данные 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 ¹⁵²Eu(III) и ²⁴¹Am(III). Температура: 25±1 °С.

Экстрагент	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)
Py-PO-cHex	3,0 ± 0,3	0,29 ± 0,03	10,3
Py-PO-iPr	1,3 ± 0,2	0,28 ± 0,03	4,7
Py-PO-C5	0,13 ± 0,02	0,04 ± 0,01	3,3
Py-PO-2EtHex	0,05 ± 0,01	0,01 ± 0,005	5,0

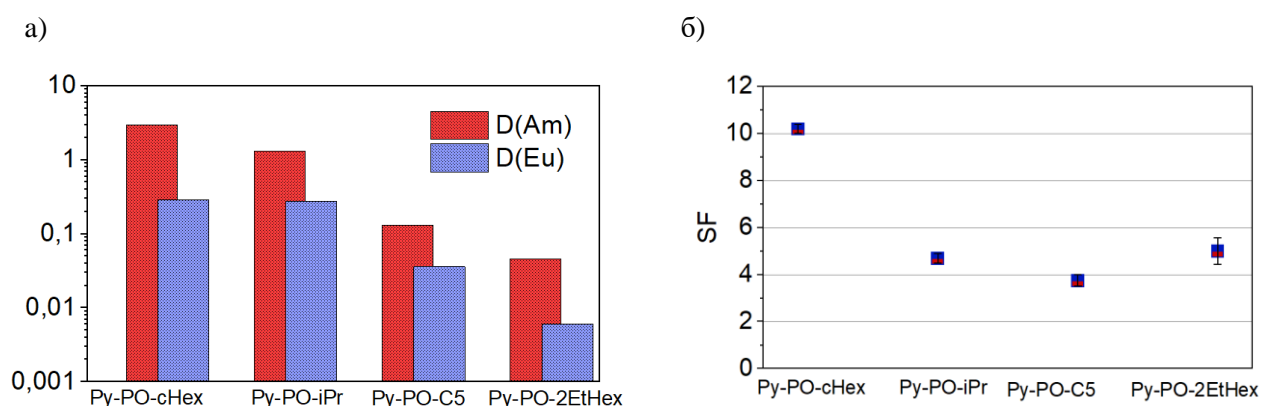


Рис. 21 Коэффициенты распределения а) и разделения б) для экстрагентов Py-PO-R, органическая фаза: $c(L) = 0,05$ моль·л⁻¹ в Ф-3, водная фаза: $c(HNO_3) = 3$ моль·л⁻¹ с меткой ¹⁵²Eu(III) и ²⁴¹Am(III). Температура: 25±1 °С.

Наибольший коэффициент распределения $D(Am) = 3$ был получен для соединения Py-PO-cHex, что свидетельствует о достаточной эффективности экстракции при концентрации Py-PO-cHex 0,05 моль·л⁻¹. Растворимость экстрагентов в Ф-3 составляет не менее 0,15 моль·л⁻¹ для Py-PO-iPr и Py-PO-cHex и не менее 0,3 моль·л⁻¹ для Py-PO-2EtHex и Py-PO-C5. Это может быть использовано для подбора условий и увеличения эффективности экстракции при необходимости.

Для всех выбранных экстрагентов показано более эффективное извлечение Am(III), чем Eu(III). Actinides possess a more covalent character of binding, compared to lanthanoids [199],

что объясняет более высокие коэффициенты распределения для них. Практический интерес представляют экстрагенты, которые могут обеспечить $SF \geq 5$ для пары Am/Eu [200]. Лучшая селективность для была показана для экстрагента Py-PO-cHex с $SF_{Am/Eu} = 10,3$. Для Py-PO-iPr был получен $SF_{Am/Eu} = 5,0$. С точки зрения значений коэффициентов разделения экстрагенты Py-PO-cHex и Py-PO-iPr обладают достаточной селективностью при разделении пары Am/Eu. Однако, эта пара является модельной и для того, чтобы утверждать, что эти лиганды можно использовать для разделения Am(III)/Ln(III) необходимо также получить экстракционные параметры для всего ряда катионов лантанидов.

Порядок эффективности экстракции для исследованных соединений коррелирует с химическим сдвигом ^{31}P в ЯМР спектрах для этих соединений (Рис. 22). Это связано с тем, что в случае экстрагентов Py-PO-iPr и Py-PO-cHex с атомом кислорода фосфатной группы связан вторичный атом углерода, тогда как в случае Py-PO-C5 и Py-PO-2EtHex – первичный. Заместители со вторичными атомами обладают более выраженным индуктивным эффектом и сильнее влияют на химический сдвиг.

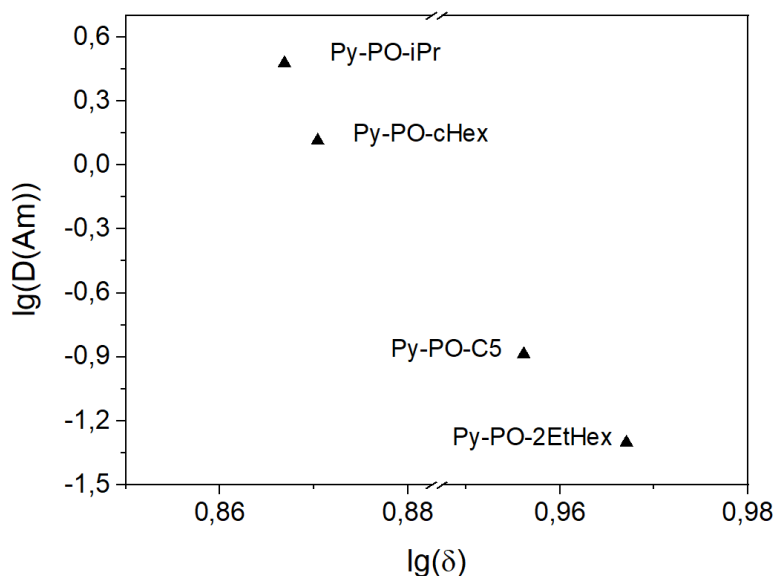


Рис. 22 Зависимость $lg(D(Am))$ от химического сдвига ^{31}P в ЯМР спектрах экстрагента.

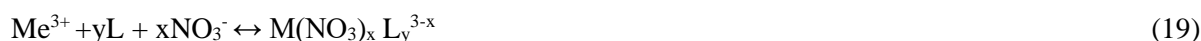
По-видимому, в случае выбранной серии экстрагентов донорный эффект разветвленных заместителей (iPr и cHex) определяет эффективность экстракции [201,202]. При сравнении Py-PO-cHex и Py-PO-iPr наиболее эффективным оказывается экстрагент Py-PO-cHex с большим числом атомов углерода, в то время как стерический эффект оказывает меньшее влияние. В свою очередь, низкая экстракционная способность экстрагента Py-PO-2EtHex может быть объ-

яснена влиянием стерических затруднений, связанных с разветвленной длинной углеродной цепью заместителя.

3.1.3.2 Влияние концентрации азотной кислоты в водной фазе на экстракцию Am(III)/Eu(III)

Далее были получены значения коэффициентов распределения для Am(III)/Eu(III) при экстракции пиридин-дифосфонатами из водных растворов азотной кислоты с концентрацией 0,5-4 моль л⁻¹ (Рис. 23). Показано, что для обоих катионов значение D увеличивается с ростом концентрации азотной кислоты. Способность извлекать катионы из концентрированных растворов кислот является важным преимуществом исследуемых экстрагентов, так как рафинат PUREX-процесса также является сильноокислым раствором.

Увеличение концентрации нитрат-ионов обеспечивает более эффективное комплексообразование за счет смещения равновесия в реакции:



В этом диапазоне концентраций кислот конкурируют процессы протонирования и экстракции. Об этом свидетельствует снижение значений коэффициентов распределения с увеличением концентрации кислоты для экстрагента Py-PO-cHex. Подобная тенденция неоднократно наблюдалась для различных N-,O-донорных экстрагентов. [72,180,203,204]

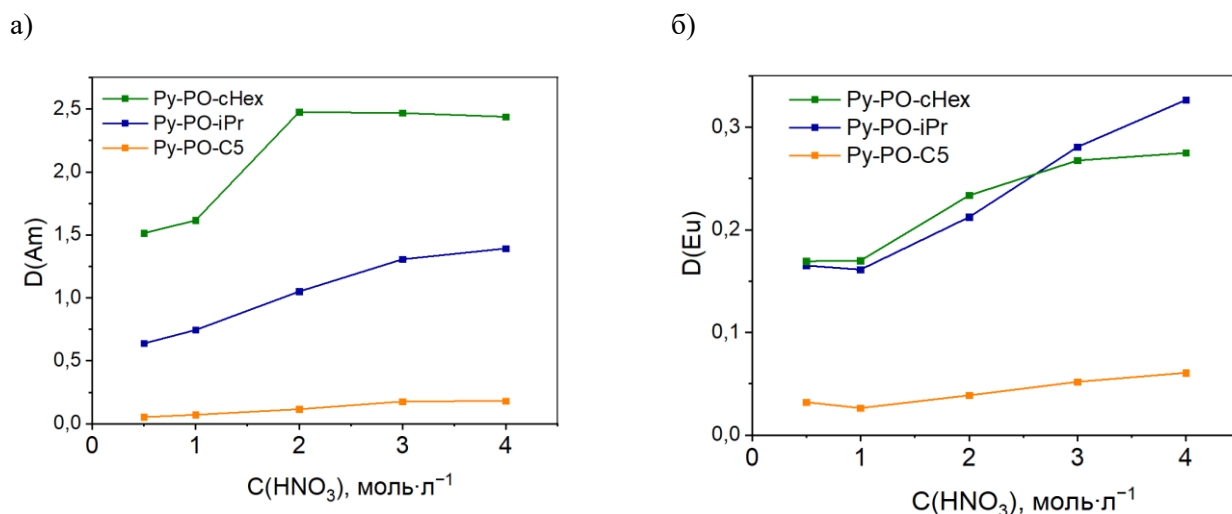


Рис. 23 Зависимость значений коэффициентов распределения Am(III), Eu(III) от концентрации азотной кислоты (значения даны с точностью 15%), органическая фаза: $c(L) = 0,05$ моль л⁻¹ в Ф-3, водная фаза: $c(\text{HNO}_3) = 0,5-4$ моль л⁻¹ с меткой ¹⁵²Eu(III) и ²⁴¹Am(III). Температура: 25±1 °С.

3.1.3.3 Сольватные числа в системе с Am(III)/Eu(III)

Для определения сольватных чисел в системах с исследуемыми дифосфонатными соединениями в была проведена экстракция Am(III) и Eu(III) из раствора HNO₃ с концентрацией 3 моль л⁻¹ в зависимости от концентрации экстрагента в диапазоне 0,025-0,1 моль л⁻¹. Результаты

представлены на Рис. 24. Наклон зависимости $\log D(M)$ от $\log C(L)$ лежит в диапазоне 1,2-1,5, что подтверждает присутствие комплексов состава ML и ML_2 в растворе.

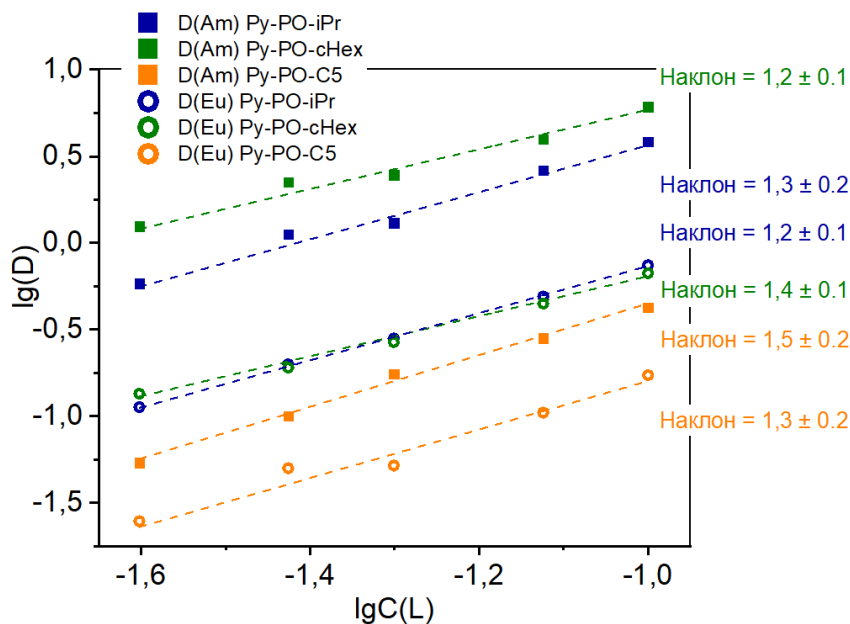


Рис. 24 Зависимость значений коэффициентов распределения Am(III), Eu(III) от концентрации экстрагента, органическая фаза: $c(L) = 0,025-0,1$ моль $л^{-1}$ в Ф-3, водная фаза: $c(HNO_3) = 3$ моль $л^{-1}$ с меткой $^{152}Eu(III)$ и $^{241}Am(III)$. Температура: 25 ± 1 °С.

3.1.3.4 Экстракция Ln(III)

Так как пара Am(III)/Eu(III) является модельной и не позволяет получить исчерпывающие данные о селективности экстракции Am(III)/Ln(III), далее были изучены экстракционные свойства по отношению к катионам ряда лантаноидов. Полученные коэффициенты распределения представлены на Рис. 25. Показано, что для выбранной серии экстрагентов эффективность извлечения снижается при переходе от легких Ln(III) к тяжелым. Эта закономерность сохраняется для всего ряда экстрагентов, независимо от типа заместителя.

Установлено, что коэффициент распределения Nd(III) как структурного аналога Am(III) [205] выше, чем для Eu(III). Кроме того, наибольшая селективность в паре Nd(III)/Eu(III) достигается в системе с Py-PO-cHex. Эти данные согласуются с экстракционными данными для пары Am(III)/Eu(III).

Для других фосфорорганических экстрагентов в литературе ранее было показано увеличение экстракционной способности при увеличении радиуса катиона Ln(III) [206–210]. В настоящей работе получена новая обратная зависимость эффективности экстракции от радиуса катиона, что нетипично для других P=O донорных экстрагентов. В свою очередь, увеличение экс-

тракционной способности с ростом атомного номера Ln(III) наблюдается, например, для 2,6-дикарбоксипиридиновых диамидов [29] и экстрагентов класса бис-триазилилов [211].

При увеличении порядкового номера, радиус катиона Ln(III) уменьшается, а плотность заряда растет. Вклад ионных взаимодействий, в свою очередь, зависит от плотности заряда. Так как для пиридин-дифосфонатов эффективность экстракции и плотность заряда имеют обратную зависимость, можно предположить, что эффективность извлечения обуславливается именно размером катиона, а не электростатическими взаимодействиями [212].

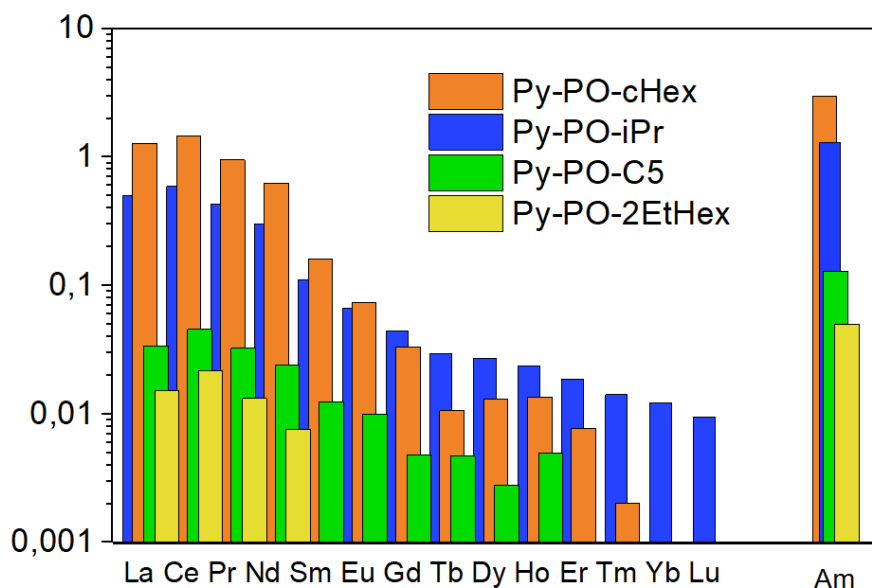


Рис. 25 Коэффициенты распределения в ряду Ln(III) с пиридин дифосфонатами органическая фаза: $c(L) = 0,01$ моль·л⁻¹ в Ф-3, водная фаза: $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль·л⁻¹, $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ каждого лантаноида (La-Lu), кроме Pm. Температура: $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Погрешности D варьировались от 2 % для легких катионов до 10 % для тяжелых катионов.

На следующем этапе была получена зависимость эффективности извлечения катионов Ln от концентрации азотной кислоты в водной фазе. Для этого был выбран PO-Py-cHex, так как он обладает наибольшей эффективностью экстракции.

Показано (Рис. 26), что с увеличением концентрации азотной кислоты коэффициент распределения для катионов Ln увеличивается. Этот результат согласуется с данными экстракции, полученными ранее, и может быть объяснен эффектом высаливания в системе [188]. В свою очередь, следует отметить, что тенденция к снижению эффективности экстракции при переходе от легких Ln(III) к тяжелым Ln(III) сохраняется при всех исследованных концентрациях азотной кислоты.

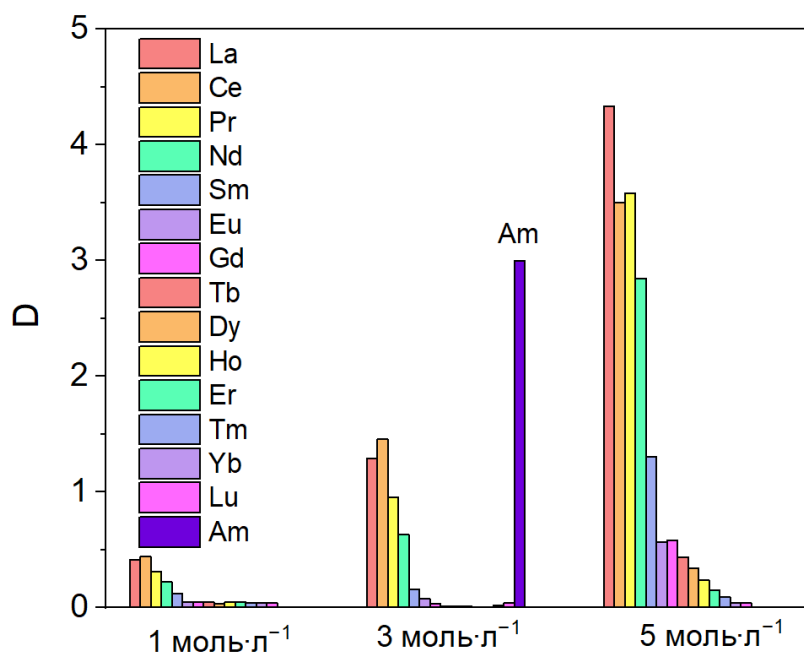


Рис. 26 Зависимость коэффициентов распределения катионов Ln при экстракции Py-PO-cHex от концентрации HNO_3 . Органическая фаза: $c(\text{Py-PO-cHex}) = 0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в Ф-3, водная фаза: $c(\text{HNO}_3) = 1\text{-}5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ с $1\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ каждого лантаноида (La-Lu), кроме Pm. Температура: $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Погрешности D варьировались от 2 % для легких катионов до 10 % для тяжелых катионов.

3.1.3.1 Экстракция Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II)

Определение и извлечение катионов тяжелых металлов из многокомпонентных смесей является важной задачей как с точки зрения их химической токсичности, как и с точки зрения необходимости их выделения из ОЯТ [6]. Эти солеобразующие катионы могут влиять на извлечение других компонентов ВАО поэтому важно подбирать системы для их экстракции. Была изучена экстракционную способность экстрагентов по отношению к Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II). Полученные коэффициенты распределения для пиридин-дифосфонатов представлены на Рис. 27, погрешность приведены в Приложении 7.

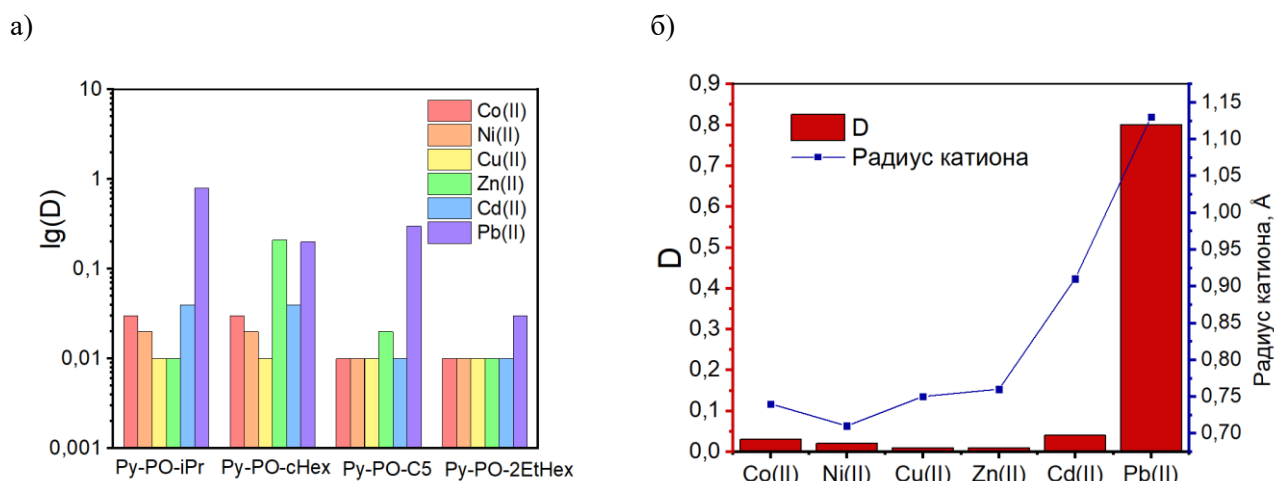


Рис. 27 а) Коэффициент распределения катионов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) для пиридин-дифосфонатов Органическая фаза: $c(L) = 0,05$ моль $л^{-1}$ в Ф-3, водная фаза: $c(HNO_3) = 3$ моль $л^{-1}$, $c(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$. Температура: $25 \pm 1^\circ C$.

б) Коэффициент распределения катионов для пиридинового экстрагента (красные столбцы), органическая фаза: $c(Py-PO-iPr) = 0,05$ моль $л^{-1}$ в Ф-3, водная фаза: $c(HNO_3) = 3$ моль $л^{-1}$, $c(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$. Температура: $25 \pm 1^\circ C$. Катионный радиус для катионов (синие точки) [213].

Экстрагенты пиридинового ряда не показали значительной экстракционной способности по отношению к изучаемым элементам. Наибольшие коэффициенты распределения были получены для катионов Pb(II) Py-PO-iPr $D(Pb) = 0,8$. Можно предположить, что сочетание двух «жестких» атомов кислорода и одного «мягкого» атома азота пиридинового экстрагента обеспечивает наилучшее связывание «среднего» катиона Pb(II), но не «мягкого» Cd(II) согласно теории ЖМКО Пирсона [214].

3.1.4 Обобщение экстракционных свойств экстрагентов Py-PO-iPr

Обращение с многокомпонентной смесью высокоактивных отходов предполагает не только разделение пары Am/Eu, но и разделение группы Am/Ln. Полученные данные по экстракции ряда Ln показывают, что экстрагенты имеют большее сродство к катионам лантаноидов начала ряда, чем к катионам конца ряда. Таким образом, комплексообразование катионов лантаноидов и пиридин-дифосфонатных экстрагентов происходит не за счет электростатического вклада, а за счет структурных способности лиганда. Экстрагент обеспечивает наиболее эффективное связывание катионов, обладающих наиболее подходящим ионным радиусом.

Как упоминалось выше, Nd(III) является структурным аналогом Am(III), что позволяет предположить, что выделение катионов начала ряда Ln(III) будет конкурировать с выделением Am(III). На основании этих данных можно предположить, что эти экстрагенты могут быть ис-

пользованы для группового выделения Am(III) и легких Ln(III), а для последующего отделения Am(III) требуется селективная рекстракция водорастворимыми лигандами.

Также можно предположить, что пиридин дифосфонаты, вероятно, могут быть использованы для разделения редкоземельных элементов с дополнительным применением водорастворимых аминополикарбоксилатных лигандов с прямой зависимостью между коэффициентом распределения и порядковым номером катиона [206]. Возможность селективной обратной экстракции для экстрагентов такого типа описана в работах [215–217].

3.1.5 Тестирование потенциометрических сенсоров на основе Py-PO-R

3.1.5.1 Чувствительность сенсоров

В качестве альтернативного применения соединений Py-PO-R можно рассматривать их использование в составе потенциометрических сенсоров. В данной работе свойства потенциометрических сенсоров описаны в сокращенном виде, более полная информация представлена в [218].

Показано, что для сенсоров на основе пиридин-дифосфонатов отклик по отношению к Ln(III) был несущественным. Далее была проверена чувствительность сенсоров по отношению к Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II), которые также присутствуют в составе ВАО.

При заполнении сенсора внутренним электролитом, содержащим раствор иона-мишени, значения отклика имеют суб-нернстовские и нернстовские значения (Табл. 4). Эти результаты свидетельствуют о том, что пиридин-дифосфонаты могут быть использованы для создания потенциометрических ионных сенсоров с выраженным откликом на тяжелые металлы.

Табл. 4 Наклон (± 2 мВ/дек) электродной функции для различных катионов. Внутренний электролит $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ CuCl_2 или ZnCl_2 .

Тип сенсора	Электролит	Py-PO-iPr	Py-PO-cHex	Py-PO-C5	Py-PO-2EtHex
Катион					
Cu(II)	CuCl_2	19	20	14	27
Zn(II)	ZnCl_2	14	16	8	22

3.1.5.2 Селективность сенсоров

Для нахождения коэффициентов селективности использовали метод бионных потенциалов (Табл. 5). В качестве основного иона рассматривался катион Cu(II), а в качестве мешающих ионов Cd(II) и Pb(II). Другие ионы были опущены из рассмотрения, так как симметричные условия измерения не выявили значительной чувствительности.

Табл. 5 Логарифмические значения коэффициентов селективности $\pm 0,05 \log K_{ij}^{pot}$, рассчитанные по уравнению (15)

Тип сенсора	Py-PO-iPr	Py-PO-cHex	Py-PO-C5	Py-PO-2EtHex
Катион				
Cd(II)	0,90	-0,01	-0,04	1,14
Pb(II)	-0,04	-2,21	-4,82	0,75

Поскольку более отрицательные значения $\log K$ предполагают более высокую селективность сенсора по отношению к иону-мишени, видно, что сенсоры с Py-PO-C5 селективны к Cu(II) в присутствии Pb(II), однако в присутствии Cd(II) они не проявляют селективности к меди (значение близко к нулю). Сенсоры на основе Py-PO-iPr и Py-PO-2EtHex не демонстрируют селективности по отношению к Cu(II), Cd(II) и Pb(II).

3.1.5.3 Сравнение с сенсорами на основе других N-,O-донорных экстрагентов

Показано, что сенсоры на основе пиридин-дифосфонатов имеют более высокую чувствительность, по сравнению с сенсорами на основе диамидов фенантролин дикарбоновых кислот [219] (Табл. 6).

Табл. 6 Сравнение чувствительности (мВ/дек) электродных функций для сенсоров на основе фенантролин-диамидов [219] и фенантролин-дифосфонатов к катионам Pb(II) и d-элементам.

Экстрагент	TBuPhen	Et(pFPh)Phen[219]	Py-PO-2EtHex	Py-PO-2EtHex
Электролит		0,01 моль·л ⁻¹ NaCl		0,01 моль·л ⁻¹ XCl ₂
	Чувствительности (мВ/дек) электродных функций			
Zn(II)	17 ± 2	22 ± 1	25 ± 2	22 ± 2 (ZnCl ₂)
Cu(II)	24 ± 2	23 ± 3	37 ± 2	27 ± 2 (CuCl ₂)
Cd(II)	26 ± 2	27 ± 2	28 ± 2	
Pb(II)	31 ± 1	26 ± 2	40 ± 2	

3.2 Краткие выводы к разделу «Равновесные свойства и механизм экстракции для пиридин-дифосфонатных экстрагентов»

Для установления зависимости структура-свойства для ряда пиридин-дифосфонатных экстрагентов и определения механизма экстракции был использован обширный ряд физико-химических методов.

В частности, показано, что введение заместителей с вторичными атомами углерода увеличивают эффективность экстракции. Это может быть объяснено донорным эффектом таких групп, в то время как стерические затруднения меньше влияют на эффективность экстракции.

С фундаментальной точки зрения нами был предложен комплексный подход к исследованию стехиометрии комплекса и координации катиона в растворе, что является сложной задачей, в том числе с точки зрения методологии. С помощью ЯМР-титрования было показано, что пиридиновый фрагмент и фосфонатные группы участвуют в связывании катиона, причем в растворе присутствуют комплексы состава ML и ML_2 . С помощью EXAFS спектроскопии было описано координационное окружение катиона в растворе для комплекса ML , получены расстояния и координационные числа. Полученные данные о координации катиона согласуются с результатами ЯМР-титрования.

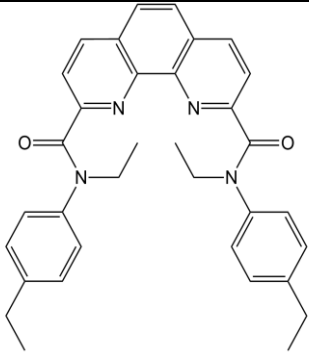
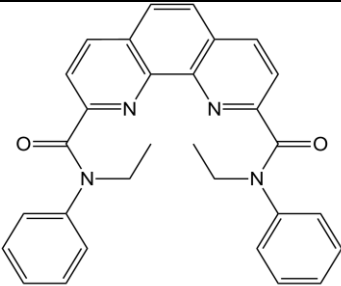
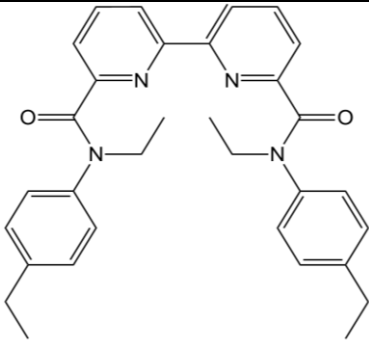
Несмотря на высокий коэффициент разделения для пары Am/Eu для $Pu-PO-cHex$ ($SF=10,3$), в качестве практического применения пиридин-дифосфонатных экстрагентов можно рассматривать только групповое выделение $Am(III)$ и легких лантаноидов с последующей селективной обратной реэкстракцией водорастворимыми лигандами. Также можно предположить, что пиридин дифосфонаты, вероятно, могут быть использованы для разделения редкоземельных элементов с дополнительным применением водорастворимых аминополикарбоксилатных лигандов с прямой зависимостью между константой связывания и порядковым номером катиона.

Дифосфонатные экстрагенты были протестированы как компоненты потенциометрических сенсоров. Вопреки ожиданиям, высокая чувствительность и селективность полученных сенсоров была показана для $Pb(II)$, а не к лантаноидам. Показано, что сенсоры на основе пиридин-дифосфонатов имеют более высокую чувствительность по сравнению с аналогичными сенсорами на основе диамидов фенантролин дикарбоновых кислот.

3.3 Кинетика жидкостной экстракции для диамидов N-гетероциклических кислот

Предыдущий раздел был посвящен равновесным параметрам и механизму экстракции для пиридин-дифосфонатов. Текущий раздел работы имеет важный методологический вклад в исследование кинетики экстракции. В качестве исследуемых экстрагентов были выбраны диамиды N-гетероциклических дикарбоновых кислот (Табл. 7), так как пиридин-дифосфонаты как и другие представители дифосфонатов N-гетероциклов показали низкую селективность в паре Am(III)/Ln(III) и их дальнейшее исследование не является целесообразным. Для установления связи структура – кинетика экстракции варьировался каркас соединения (фенантролин или би-пиридин) и заместители при амидных атомах азота (Ph или PhEt).

Табл. 7 Структурные формулы и шифры экстрагентов

		
Phen-PhEt	Phen-Ph	BiPy-PhEt

3.3.1 Применение микрофлюидной экстракции для количественной характеристики экстракционных систем с диамидами N-гетероциклических кислот

Среди методов исследования кинетики экстракции нами была выбрана микрофлюидика, ее основные преимущества и недостатки обозначены в обзоре литературы (1.3.2.6).

Нами была разработана экспериментальная установка, схема которой подробно описана в экспериментальной части (2.6). По сравнению с ранее описанными [158,159], данная версия отличается конструкцией силиконового капельного генератора, разработанного нашей исследовательской группой. Для предложенного генератора возможно очень быстро (в течение 1 дня) изменять конструкцию генератора в достаточно широких пределах: количество и взаимное расположение каналов, диаметр каналов и т.д. Кроме того, при необходимости генератор может быть быстро и недорого заменен.

Конструкция капельного генератора с Т-образным коннектором обладает более жесткой структурой и долговечностью, но ограничена в модификациях.

В предложенной установке фазы собирались непосредственно в пробирку с последующим центрифугированием. Мы оценили, как такой подход влияет на экспериментальные результаты. Во-первых, в случае микрофлюидной экстракции каждая капля перемешивается по мере движения по капилляру, поэтому можно предположить, что экстракция протекает в кинетическом режиме. При контакте фаз в пробирке-приемнике перемешивания фаз не происходит, и экстракция может протекать только в диффузионном режиме. Кроме того, мы оценили скорость переноса катионов через границу раздела фаз, когда фазы неподвижны. Для оценки использовалось максимальное время контакта фаз в капилляре. Показано, что скорость счета гамма-импульсов водной фазы не изменяется в пределах погрешности. Таким образом, для дальнейшей работы мы считаем переход катионов через границу раздела фаз в пробирке незначительным.

Для интерпретации результатов мы использовали уравнение реакции первого порядка для кинетического режима экстракции [166,220] для переноса катионов из водной фазы в органическую:

$$-\frac{dC_{org}}{dt} = -\frac{A}{V(k_{oa}C_{org} - k_{ao}C_{aq})} \quad (20)$$

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

$$\ln\left(1 - \left(\frac{C_{org}}{C_{org,eq}}\right)\right) = -\frac{A}{V}(1 + D_{eq})k_{oa}t \quad (21)$$

Где C_{aq} и C_{org} – концентрации, прямо пропорциональные скорости счета ^{241}Am и ^{152}Eu , в водной и органической фазах, соответственно, A – площадь границы раздела фаз для капли, V – объем органической капли, k_{ao} и k_{oa} – константы межфазного массопереноса. 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 наклона прямой можно рассчитать значения констант массопереноса, которые характеризуют количество вещества, перенесенного через границу раздела фаз в единицу времени. Также при учете соотношения A/V могут быть получены кажущиеся константы скорости, которые учитывают площадь границы раздела, объем фаз и являются индивидуальными для каждой установки.

Учитывая, что водная и органическая фазы имеют разную полярность, внутренняя поверхность капилляра смачивается одной из фаз (как правило, органической), образуя тонкую пленку, не видимую в микроскоп. Эта пленка может способствовать массопереносу. Чтобы уравнение (3) было применимо, вклад этой пленки на стенках капилляра в массоперенос должен быть пренебрежимо мал. Это условие обеспечивается следующими факторами:

- 1) Минимальный диаметр канала [167];
- 2) Длина капли превышает диаметр капилляра не более чем в 3 раза;
- 3) Объемное соотношение водной и органической фаз 1:1 [166];
- 4) Низкие скорости фазовых потоков (диапазон десятков миллиметров в секунду) [168,169].

Значительное отклонение от линейности для экспериментальных данных в соответствии с уравнением (3) может свидетельствовать о том, что вклад тонкой пленки в массоперенос не является пренебрежимо малым при данных условиях. Полученные экспериментальные данные описываются с помощью линейной зависимости (см. Приложение 8). Этот результат позволяет утверждать, что процесс протекает в кинетическом режиме и химическая реакция является лимитирующей стадией.

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. Значение константы для комплекса Am(III) с Phen-PhEt определить не удалось. Это может быть связано с несколькими факторами: относительно высокими коэффициентами распределения Am(III) для этого соединения, соответственно, значительными погрешностями измерений вблизи равновесия или потенциальной необходимостью создания отдельной математической модели для описания экстракции в данном конкретном случае.

Показано, что скорость экстракции (k_{obs}) увеличивается в ряду BiPy-PhEt < Phen-PhEt < Phen-Ph (Рис. 28, Табл. 8). Этот результат согласуется с другими работами, в которых скорость экстракция в системах с бипиридиновыми соединениями оказалась более медленной, чем в системах с фенантролиновыми [23,88] или пиридиновыми [221–223] аналогами. Это явление можно объяснить более высокой энергией предорганизации (т.е. разницей между энергиями связанной и свободной конформаций экстрагента [224]) для соединений с конформационно-гибким каркасом, поскольку для эффективного комплексообразования им необходимо принять связывающую конформацию [53,225–228]. Взаимное вращение пиридильных колец определяет высокую энергию предорганизации [70,86,87,229] и, следовательно, более медленную скорость экстракции.

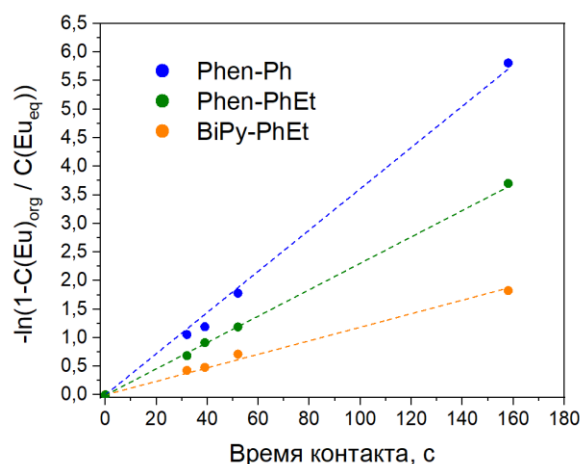


Рис. 28 Кажущиеся константы скорости (k_{obs}) экстракции Eu(III) водная фаза: HNO_3 3 моль·л⁻¹ с меткой ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu, органическая фаза: $c(\text{Phen-Ph})$ или $c(\text{Phen-PhEt}) = 0,01$ моль·л⁻¹, или $c(\text{BiPy-PhEt}) = 0,05$ моль·л⁻¹ в Ф-3, $T = 23 \pm 1$ °C.

Табл. 8 Скорость межфазного массопереноса Eu(III). Значение k_{obs} получено из наклона прямой $-\ln(1 - C_{org} / C_{eq})$ от t (см. Рис. 28) 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	$(1,93 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	$(1,25 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(2,93 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$

Примечательно, что при исследовании кинетики экстракции могут наблюдаться кинетические эффекты при разделении. В частности, неравновесные коэффициенты разделения могут превышать равновесные [93,97]. Это можно объяснить разницей в лабильности гидратной оболочки катионов [94]. Для бипиридинового экстрагента BiPy-PhEt скорость извлечения Am(III) выше, чем Eu(III); для Phen-Ph наблюдается обратная картина (см. Табл. 8). Хотя кинетический эффект разделения для исследованных экстрагентов не выражен, предложенная экспериментальная методика хорошо подходит для отслеживания этого эффекта в будущих исследованиях.

3.3.2 Измерение поверхностного натяжения

Кроме поиска закономерности структура – кинетика экстракции, могут быть использованы вспомогательные методы, которые позволяют устанавливать связь между кинетикой процесса и особенностями поведения системы. Для органорастворимых экстрагентов процесс ком-

плексообразования происходит на границе раздела фаз. С этой точки зрения становится важным изучение свойств межфазной поверхности в системах с выбранными соединениями.

Далее была установлена связь между поверхностным натяжением в системах и кинетикой процесса экстракции. Ранее было показано, что изменение поверхностной активности экстрагента может влиять на скорость экстракции. [86] В нашей работе было проведено две серии экспериментов: в первой серии использовали растворы экстрагентов в Ф-3 без предварительного контакта с HNO_3 (Рис. 29 а), во второй серии предварительно насыщали органическую фазу HNO_3 (Рис. 29 б). При обработке результатов мы сравнили поверхностное натяжение и двумерное давление в системах Ф-3 / HNO_3 и Ф-3 + экстрагент / HNO_3 . Кроме того, было показано, как поверхностное натяжение в каждой системе меняется во времени (Рис. 29 в, г).

Показано, что более значительные изменения двумерного давления во времени наблюдаются в системах, где органическая фаза предварительно не контактировала с азотной кислотой, по сравнению с системами с предварительным контактом. Этот эффект заметен для всех изученных в данной работе экстрагентов. Это явление может быть связано с взаимной растворимостью HNO_3 и Ф-3 [54,230].

Влияние предварительного контакта с HNO_3 на двумерное давление особенно заметно для ViPy-PhEt , где значение этого параметра в системе без предварительного контакта изменяется более чем на 5 мН/м. Кроме того, капля органической фазы становится мутной и, по-видимому, менее стабильна в рамках данного эксперимента. Поэтому далее мы сравнивали двумерное давление в системах, где органическая фаза предварительно контактировала с HNO_3 .

Двумерное давление изменяется в ряду Phen-Ph ($0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) > ViPy-PhEt ($0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) > Phen-PhEt ($0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) > ViPy-PhEt ($0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) (Рис. 29 б). Для экстрагента ViPy-PhEt двумерное давление измерялось при $c(\text{L})= 0,01$ и $0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, что обусловлено самой высокой растворимостью среди исследуемых соединений.

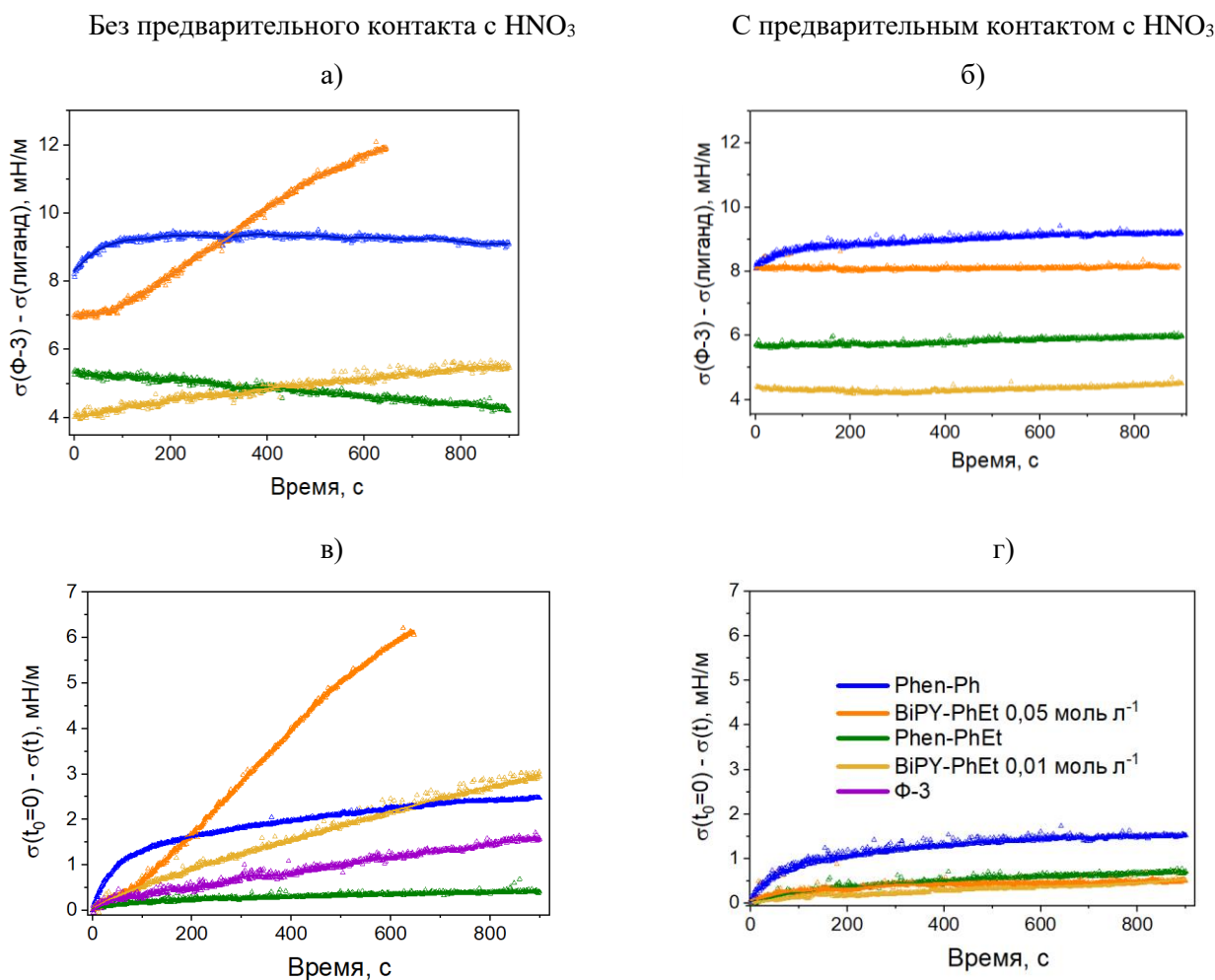


Рис. 29 Изменение двумерного давления во времени (а, б). **Капля** $c(L) = 0,01$ моль·л⁻¹ (для Phen-Ph, Phen-PhEt, BiPy-PhEt), $c(L) = 0,05$ моль·л⁻¹ (BiPy-PhEt) в Ф-3, **Внешняя фаза:** (а) водный раствор HNO₃ 3 моль·л⁻¹ Температура: 23±1 °С.

Изменение поверхностного натяжения со временем относительно начального поверхностного натяжения (в, г) **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:** водный раствор HNO₃ 3 моль·л⁻¹ Температура: 23±1 °С.

Ранее в литературе предполагали, что меньшее значение поверхностного натяжения в различных растворителях и, следовательно, наибольшая концентрация экстрагента на границе раздела фаз согласуются с наибольшей скоростью экстракции [86]. В связи с этим, далее мы сопоставляли значения поверхностного натяжения в присутствии экстрагентов и кинетикой экстракции.

Примечательно, что при одинаковой концентрации экстрагентов (0,01 моль·л⁻¹) тренд в значениях двумерного давления совпадает с трендами в скорости экстракции (Табл. 9). Экстрагент Phen-Ph, обеспечивающий самую высокую скорость экстракции, имеет самое высокое двумерное давление среди трех соединений.

Однако эта закономерность нарушается при переходе к более высокой концентрации BiPy-PhEt. Можно предположить, что поверхностные свойства экстрагента влияют на скорость

экстракции, но не являются единственным определяющим фактором. По-видимому, сравнение поверхностного 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.

Табл. 9 Сводная таблица поверхностного натяжения и экстракционных свойств изученных экстрагентов. Погрешность для $\log P \pm 0,5$

	$c(L)$, моль·л ⁻¹	k_{obs} , с ⁻¹	$\sigma(\Phi-3) - \sigma(L)$, мН/м (конт. с HNO ₃)
BiPy-PhEt	0,01	-	4,5
	0,05	$(1,12 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	8
Phen-PhEt	0,01	$(2,31 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	6
Phen-Ph		$(3,61 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$	9

3.3.1 Установление роли протона при экстракции Am и Eu для BiPy-PhEt

В предыдущем разделе было показано, что экстрагент BiPy-PhEt обеспечивает более медленную кинетику экстракции по сравнению с фенантролиновыми аналогами. Это может быть связано с конформационной подвижностью бипиридинового фрагмента и необходимостью предорганизации каркаса для связывания катиона. Кроме того, взаимодействие органической фазы с азотной кислотой значительно влияет на свойства границы раздела фаз. В последующих разделах было показано влияние протона на свойства экстракционных систем.

3.3.1.1 Определение равновесных параметров жидкостной экстракции для экстрагента BiPy-PhEt

В предыдущем разделе было показано, что свойства границы раздела фаз влияет предварительный контакт органической фазы с азотной кислотой. Поэтому для установления механизма экстракции было показано влияние фонового электролита на экстракционные свойства BiPy-PhEt.

На первом этапе мы охарактеризовали такие параметры как коэффициент распределения и коэффициенты разделения в системах с HNO₃ и LiNO₃. В системе с LiNO₃ также присутствуют нитрат-ионы, которые обеспечивают высаливание за счет смещения равновесия в сторону образования комплекса. Однако раствор метки ¹⁵²Eu, ²⁴¹Am с LiNO₃ имеет pH=2, в отличие от растворов в азотной кислоте.

Было показано, что при увеличении концентрации азотной кислоты в диапазоне от 1 до 6 моль·л⁻¹ коэффициенты распределения сначала увеличиваются, достигая максимума при

$c(\text{HNO}_3) = 5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, а затем уменьшаются (см. Рис. 30а). Это типичная зависимость D от кислотности водной фазы для N-, O-донорных экстрагентов [63,72,180,204]. На возрастающем участке зависимости D от $C(\text{HNO}_3)$ происходит усиление эффекта высаливания азотной кислотой и смещение равновесия в сторону образования органорастворимого комплекса (см. уравнение 20). При дальнейшем увеличении кислотности происходит протонирование экстрагента и усиливается конкуренция между протоном и катионом металла.



Зависимость коэффициентов распределения от концентрации LiNO_3 представляет собой восходящую прямую (см. Рис. 30б), поскольку эффект высаливания сохраняется, а конкуренция с протоном отсутствует. Показано, что эффект высаливания в присутствии азотной кислоты выражен сильнее, чем для нитрата лития. Это может быть связано с более эффективным удалением гидратной оболочки в присутствии протона, чем Li^+ , так как протон имеет меньший радиус и большую плотность заряда.

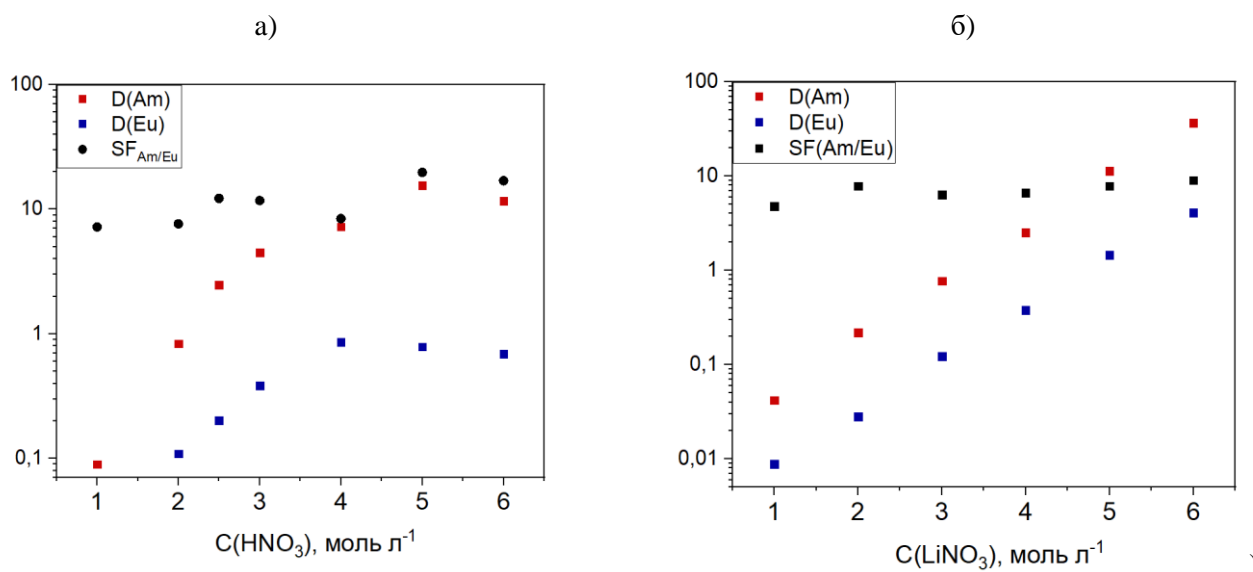


Рис. 30 Экстракционные данные для BiPy-PhEt, органическая фаза: $c(\text{BiPy-PhEt}) = 0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в Ф-3, водная фаза: а) $c(\text{HNO}_3) = 1-6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ с индикаторными количествами $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ и $^{241}\text{Am}(\text{III})$, б) $c(\text{HNO}_3) = 1-6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ с индикаторными количествами $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ и $^{241}\text{Am}(\text{III})$. Температура: $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Погрешности для коэффициентов распределения составляют 10%.

Для установления стехиометрии комплекса была проведена экстракция $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ в зависимости от концентрации LiNO_3 в диапазоне $2-6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Результаты представлены на Рис. 31. Наклон прямой при построении зависимости $\lg D$ от $\lg C(\text{LiNO}_3)$ составил ≈ 3 . Согласно сольватному механизму экстракции (см. уравнение 23), извлеченный комплекс должен иметь нулевой суммарный заряд, т.е. на один катион металла должно приходиться 3 нитрат-аниона.

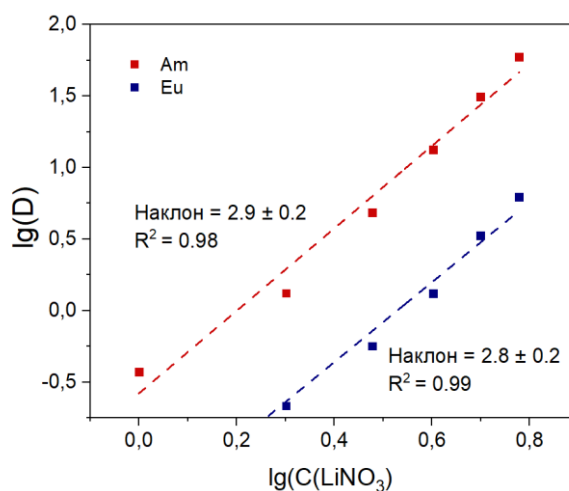


Рис. 31 Зависимость $\lg(D)$ Am(III), Eu(III) от концентрации LiNO_3 , Органическая фаза: $c(\text{BiPy-PhEt}) = 0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в Ф-3, Водная фаза: $c(\text{LiNO}_3) = 0,3\text{-}6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ с индикаторными количествами $^{152}\text{Eu(III)}$ и $^{241}\text{Am(III)}$. Температура: $22\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Далее мы исследовали экстракцию азотной кислоты и нитрата лития в органическую фазу. Это необходимо для того, чтобы понять, взаимодействуют ли эти вещества с экстрагентом. Показано, что экстракция лития в органическую фазу незначительна и не превышает $4\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, что значительно меньше концентрации экстрагента в органической фазе ($0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$).

Для исследования экстракции азотной кислотой необходимо учитывать взаимную растворимость HNO_3 и Ф-3 [54,230]. Значения, приведенные на Рис. 32, получены после вычета растворимости азотной кислоты в чистом Ф-3. Было показано, что концентрация азотной кислоты в органической фазе совпадает с концентрацией экстрагента при начальной концентрации HNO_3 в водной фазе $\approx 2,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. При увеличении концентрации кислоты до $6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ соотношение $\text{HNO}_3 : \text{L}$ достигает $\approx 4,4$. Также установлено, что насыщение органической фазы HNO_3 происходит менее, чем за 3 секунды.

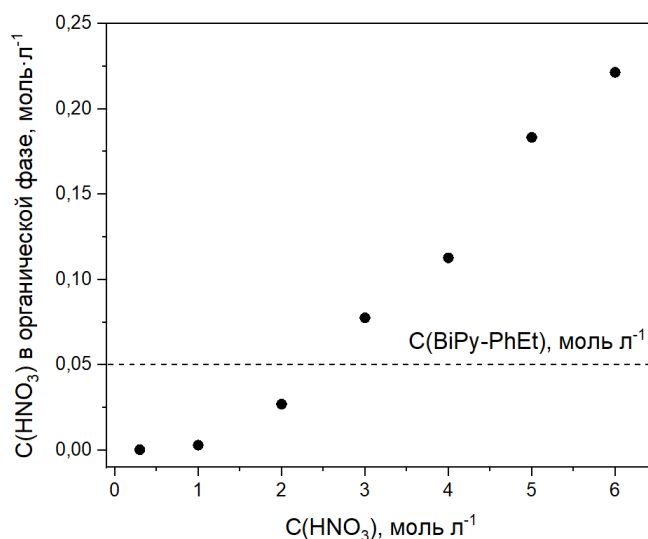


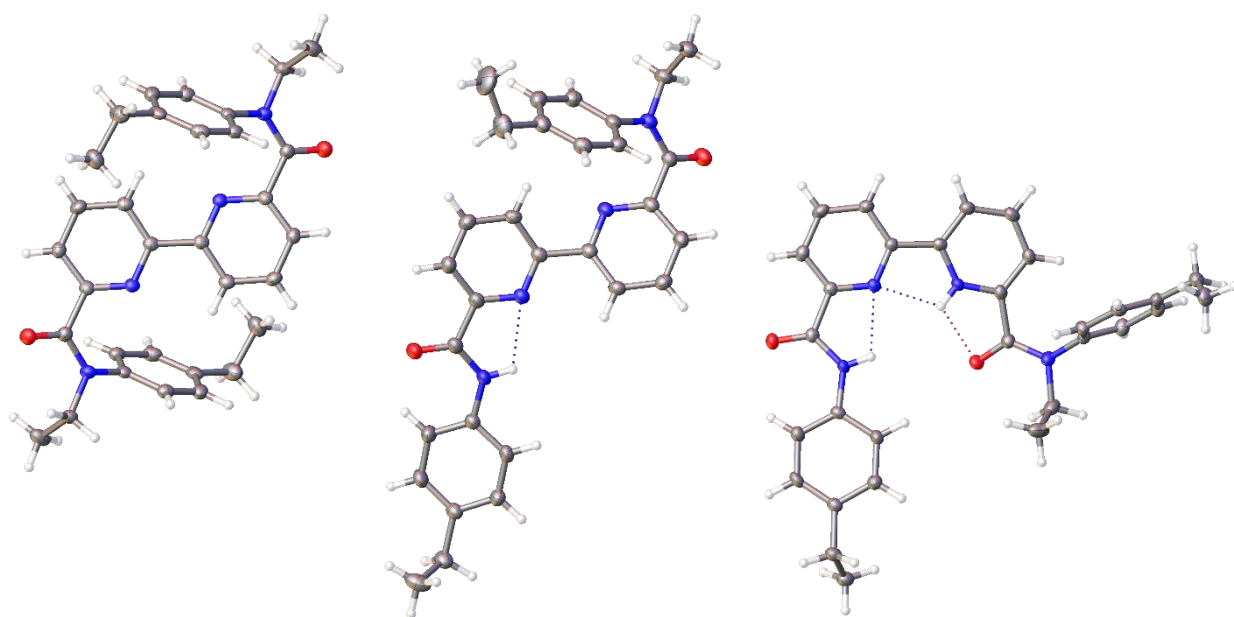
Рис. 32 Экстракция HNO₃, органическая фаза: $c(\text{BiPy-PhEt}) = 0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в Ф-3, водная фаза: $c(\text{HNO}_3) = 0,3\text{-}6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Температура: $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ранее для некоторых диамидов фенантролиндикарбоновых кислот было показано, что экстракционная способность соединений сохраняется при однократном протонировании и начинает снижаться при двукратном протонировании [48]. В случае BiPy-PhEt небольшое снижение эффективности экстракции наблюдается при соотношении $\text{HNO}_{3\text{org}} : \text{L} = 4:1$. Фенантролин обладает меньшей основностью, чем бипиридин [231], что может быть одним из возможных объяснений отличий в поведении экстрагентов.

3.3.1.2 Рентгеноструктурный анализ свободной и протонированной форм экстрагента

Чтобы показать, как протонирование влияет на конформацию экстрагента, были получены монокристаллы свободного BiPy-PhEt, моноэтильного аналога BiPy-PhEt* и протонированной формы (BiPy-PhEt*)H⁺. В частности, было показано, какую конформацию (син- или анти-) занимают координационные центры бипиридинового каркаса.

Симметричный диамид BiPy-PhEt (Рис. 33 а) принимает конформацию анти-анти-анти, что приводит к образованию компактной молекулы в кристалле. Асимметричный моноэтильный аналог BiPy-PhEt* имеет другую конформацию (Рис. 33 б). В незамещенном амидном фрагменте арильный фрагмент и атом кислорода находятся в син-конформации с торсионным углом $\text{O}_{\text{ам}}\text{-C}_{\text{ам}}\text{-N}_{\text{ам}}\text{-C}_{\text{ар}}$ менее 1° . Водородная связь $\text{N}_{\text{ам}}\text{-H}\cdots\text{N}_{\text{py}}$ ($\text{N}_{\text{ам}}\text{-N}_{\text{py}}$ 2,7 Å, $\text{N}_{\text{ам}}\text{-H}\text{-N}_{\text{py}}$ 109,7°) является предпочтительным внутримолекулярным взаимодействием, которое стабилизирует соответствующую геометрию. Атомы азота бипиридина вместе с заместителями в другом амидном мотиве остаются в анти-конформации.



а) BiPy-PhEt

б) BiPy-PhEt*

в) (BiPy-PhEt*)H⁺

Рис. 33 Молекулярные структуры экстрагентов. Тепловые эллипсоиды показаны на уровне вероятности 50% для всех неводородных атомов.

В кристалле (BiPy-PhEt*)H⁺ (Рис. 33 в) в асимметричном блоке присутствуют две независимые пары протонированного экстрагента с трифлатным противоионом. Независимые молекулы имеют схожие геометрические параметры и конформации. Положения протонов на атомах азота пиридина были найдены из карты электронной плотности. Протон дает возможность образования двух новых внутримолекулярных водородных связей, а конформация изменяется в сторону син-атомов азота в бипиридине (N-C-C-N 3,58°).

Геометрия протонированного экстрагента схожа с конформацией в комплексе. Поэтому неодимовый комплекс [232] с его симметричным аналогом BiPy-PhEt был сопоставлен с протонированным пиридиновым фрагментом (Рис. 34). В части, содержащей N-Et фрагмент, расстояние между центроидами фенильных плоскостей составляет около 0,34 Å, а угол между этими плоскостями не превышает 5°. Торсионный угол O-C-C-N координационной амидной единицы в комплексе отличается лишь на 6,35° от соответствующего угла в протонированном экстрагенте.

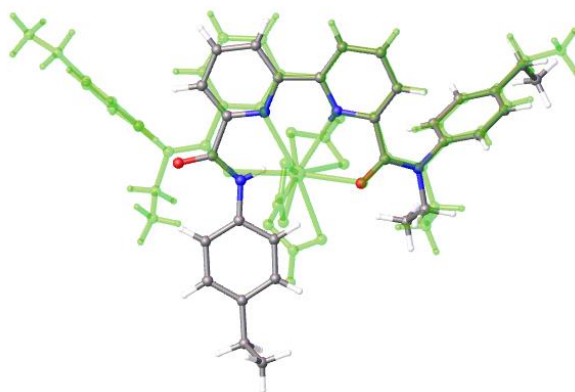


Рис. 34 Наложение $(\text{BiPy-PhEt}^*)\text{H}^+$ на структуру комплекса $[\text{Nd}(\text{BiPy-PhEt})(\text{NO}_3)_3]$ (светло-зеленый).

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 азота в качестве донора и второго бипиридинового азота и атомов кислорода амида в качестве акцепторов.

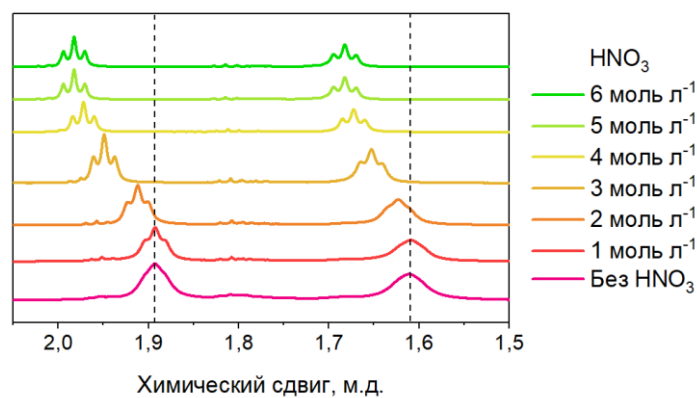
Единственная известная кристаллическая структура протонированного диамидного экстрагента имеет жесткое фенантролиновый каркас, поэтому аналогичный эффект не удалось наблюдать в схожих структурах. Тем не менее, в случае фенантролинового соединения протонирование также привело к конформационным изменениям амидной группы и образованию новых водородных связей [233].

3.3.1.3 ЯМР-спектметрия свободной и протонированной форм лиганда в растворе

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. Протонирование происходит у атома азота бипиридинового фрагмента с образованием водородной связи с кислородом амидной группы.

Возможность прямого сравнения структуры соединений в монокристалле и растворе является дискуссионной. Поэтому было исследовано влияние протонирования на свойства экстрагента в растворе. Для этого были зарегистрированы спектры ЯМР на ядрах ^1H для экстрагента после контакта органической фазы (BiPy-PhEt в дейтерированном нитробензоле) с растворами HNO_3 (1-6 моль·л $^{-1}$). Фрагменты спектров, соответствующие сигналам ароматических и алифатических групп, представлены на Рис. 35.

a)



б)

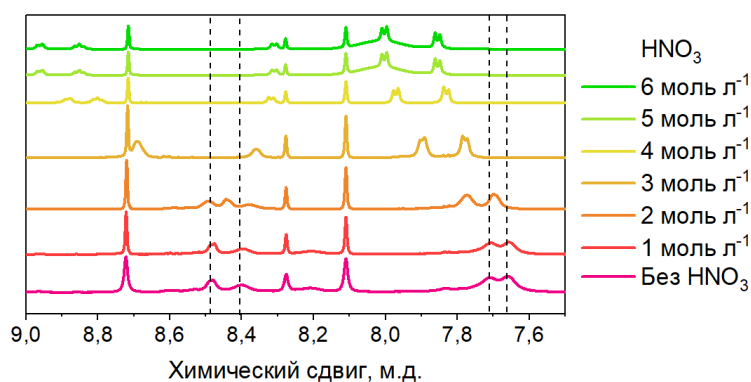


Рис. 35 Фрагменты спектров ЯМР ^1H для экстрагента ViPy-PhEt при переходе от исходной к протонированной форме. Алифатическая область (а) и ароматическая область (б). $C(\text{ViPy-PhEt}) = 0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в d_5 -нитробензоле.

Показано, что с увеличением концентрации азотной кислоты разрешение пиков увеличивается, сигналы смещаются в слабое поле. Затем проводилось сравнение химических сдвигов для разных групп, чтобы показать, на какие структурные фрагменты протонирование влияет сильнее. Для сравнения будет указан только один номер атома, подразумевая, что атомы в аналогичных позициях обладают одинаковыми свойствами. Как видно, изменение химического сдвига увеличивается с ростом концентрации азотной кислоты и достигает насыщения при $5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (см. Рис. 36).

Атомы пиридинового кольца (3 и 4, $\Delta\delta \approx 0,45 \text{ м.д.}$) наиболее чувствительны к протонированию. Далее следуют атомы бензольного кольца, расположенные ближе к амидной группе (24, $\Delta\delta \approx 0,3 \text{ м.д.}$), а затем атом 25 ($\Delta\delta \approx 0,2 \text{ м.д.}$). Наименьшее влияние протонирование оказывает на атомы алифатических фрагментов (36 и 19 ($\Delta\delta < 0,1 \text{ м.д.}$)). Этот результат подтверждает, что протонирование происходит в пиридинном кольце и влияет на амидную группу. Сигнал, соответствующий PhEt фрагменту, имеет наименьшее изменение химического сдвига, что указывает на его удаленность от центра протонирования.

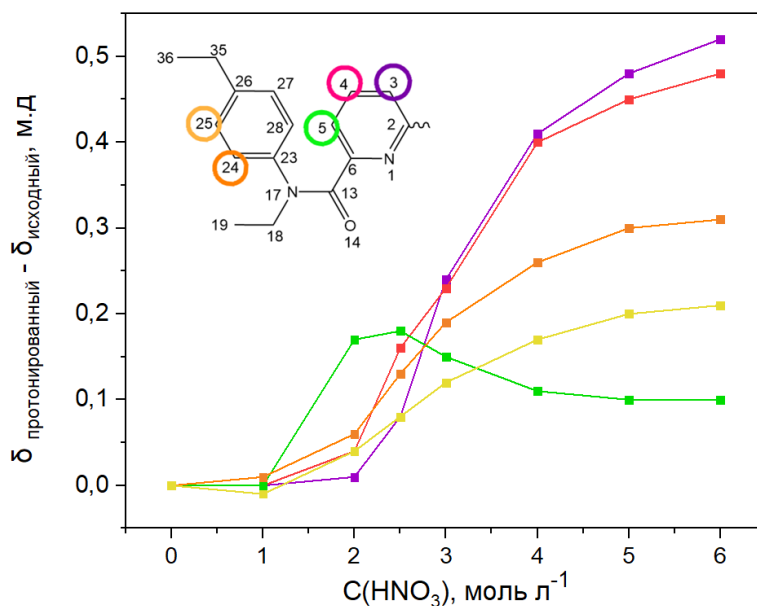


Рис. 36 Изменение химического сдвига в спектрах ЯМР ¹H при переходе от исходной к протонированной форме экстрагента (а) Обозначение соответствующих протонов для структурного фрагмента экстрагента ViPy-PhEt (б). $c(\text{ViPy-PhEt}) = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в d5-нитробензоле.

3.3.2 Установление кинетического механизма жидкостной экстракция для ViPy-PhEt

Для установления влияние фонового электролита и протонирования, были получены значения констант массопереноса и кажущихся констант скорости в системах с HNO₃ или LiNO₃. Показано, что значения кажущихся констант скорости увеличиваются в ряду HNO₃ 2,5 моль·л⁻¹ > HNO₃ 5 моль·л⁻¹ > LiNO₃ 2,5 моль·л⁻¹ > HNO₃ 2,5 моль·л⁻¹ (конт.) (Рис. 37, Табл. 10).

По полученным экспериментальным данным можно предложить следующую схему экстракции (Рис. 38). В отсутствие протона (система с LiNO₃) экстрагент быстро изменяет свою конформацию, координируя катион 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 HNO₃ происходит очень быстро, что было показано при исследовании экстракции азотной кислотой.

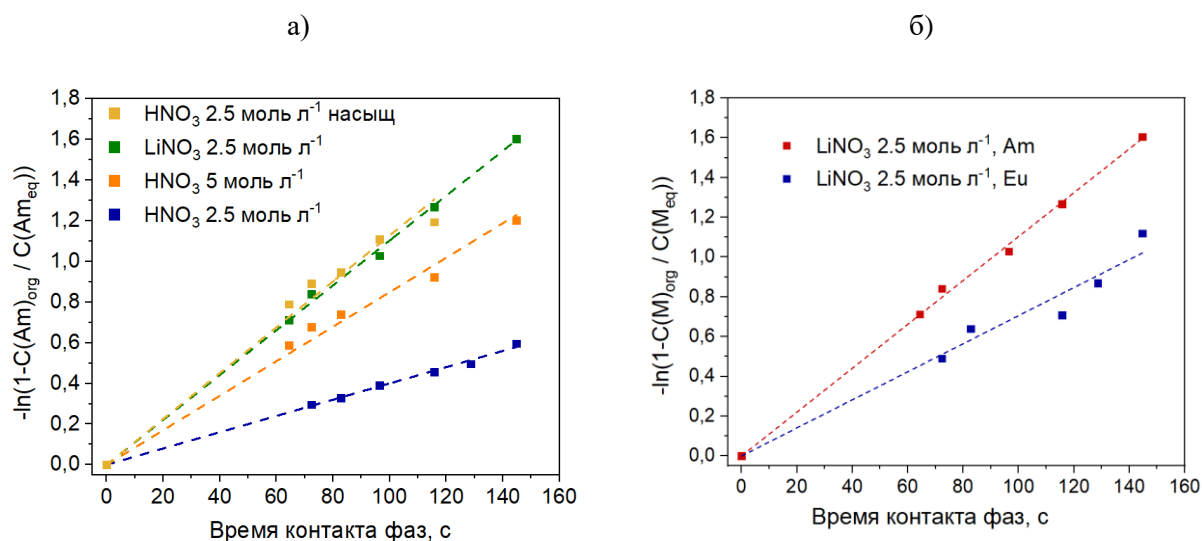


Рис. 37 Кажущиеся константы скорости для экстракции Am(III) и Eu(III) **водная фаза:** HNO_3 3 моль·л⁻¹ с индикаторными количествами ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu, **органическая фаза:** $c(\text{BiPy-PhEt}) = 0,05$ моль·л⁻¹ в Ф-3, $T = 21 \pm 1$ °C.

Табл. 10 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. Рис. 37) 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)	$(2,73 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(2,20 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$(1,13 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
LiNO_3 2,5 моль·л ⁻¹	$(2,44 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(3,55 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,11 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$
HNO_3 5 моль·л ⁻¹	$(7,93 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(7,63 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(8,49 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
HNO_3 2,5 моль·л ⁻¹	$(7,82 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(8,83 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	$(4,00 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$
Eu(III)			
LiNO_3 2,5 моль·л ⁻¹	$(9,03 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,85 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(7,71 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$

Для сравнения скоростей протонирования совместно с предорганизацией экстрагента и обмена протона на катион металла исследовали кинетику извлечения 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 (Рис. 38). 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 скорости извлечения Am(III) в системе с $2,5 \text{ моль л}^{-1}$ 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. Можно предложить следующую схему процесса (Рис. 38).

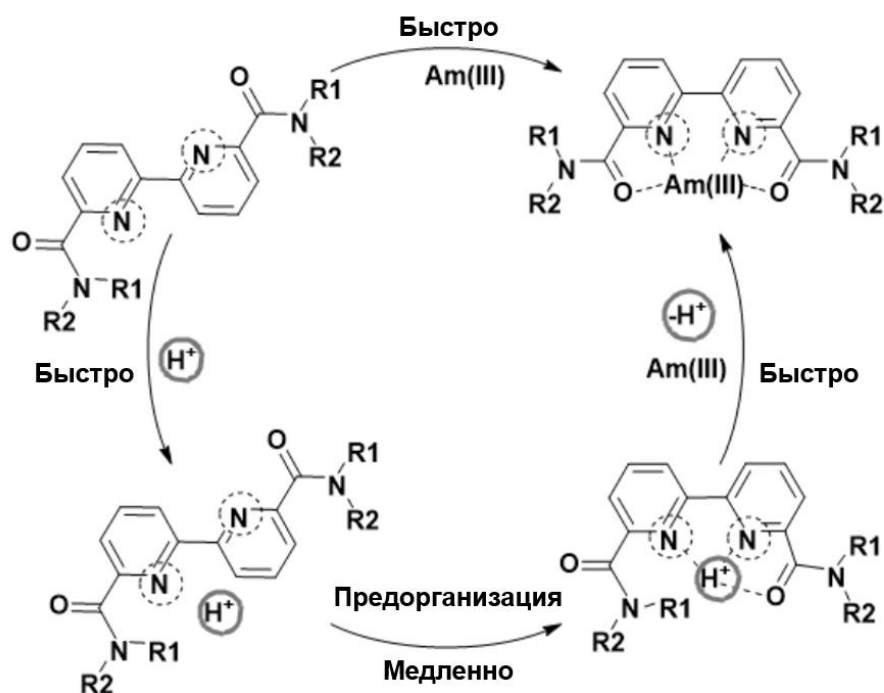


Рис. 38 Предполагаемая схема экстракции для BiPy-PhEt

Помимо сравнения свойств фоновых электролитов, необходимо сравнить кинетику извлечения катионов $\text{Am(III)}/\text{Eu(III)}$. Для этого была выбрана система с LiNO_3 , так как для других систем коэффициенты распределения Eu(III) малы и изучение кинетики затруднено. Показано (Рис. 37б, Табл. 10), что скорость извлечения Eu(III) ниже, чем Am(III) . Это можно объяснить разными свойствами аквакомплексов катионов, в частности, более быстрым удалением гидратной оболочки Am(III) , чем Eu(III) [93,234].

3.4 Краткие выводы к разделу «Кинетика жидкостной экстракции для диамидов N-гетероциклических кислот»

На основании обзора литературы для количественного исследования кинетики экстракции в системах с диамидами N-гетероциклических кислот (BiPy-PhEt, Phен-Ph, Phен-PhEt) был выбран метод микрофлюидной экстракции. Была разработана конструкция капельного генератора и системы регистрации микрофотографий капель. Были получены константы массопереноса и кажущиеся константы скорости для извлечения Am(III), Eu(III) экстрагентами с фенантролиновым и бипиридиновым каркасом и различными заместителями. Показано, что скорость экстракции увеличивается в ряду BiPy-PhEt < Phен-PhEt < Phен-Ph. Наименьшая скорость экстракции для бипиридинового фрагмента может быть связана с большей конформационной подвижностью бипиридинового фрагмента и необходимостью его предорганизации, в отличие от фенантролиновых экстрагентов. Однозначной связи между поверхностным натяжением в двухфазных системах и кинетикой экстракции установлено не было.

Для экстрагента BiPy-PhEt было показано влияние протонирования на экстракционные свойства. Были подобраны концентрации азотной кислоты в водной фазе, обеспечивающие соотношение $L:H^+ = 1:1; 1:2; 1:3$. С помощью рентгеноструктурного анализа доказано, что в монокристалле свободного экстрагента бипиридиновый фрагмент находится в анти-конформации, а при протонировании – в син-конформации. Таким образом, протонирование обеспечивает предорганизацию экстрагента. Наибольшее влияние протонирования именно на бипиридиновый фрагмент также наблюдается в растворе по результатам ЯМР-спектроскопии. Изменение значений химического сдвига для атомов каркаса экстрагента превосходит изменение значений химических сдвигов для амидных заместителей.

Полученные значения констант массопереноса и кажущихся констант скорости в системах с различными фоновыми электролитами позволило предложить возможную схему экстракции и установить лимитирующую стадию процесса. Согласно предложенной схеме, лимитирующей стадией является предорганизация экстрагента с бипиридиновым каркасом в присутствии протона, в то время как переход протона в органическую фазу, предорганизация свободного экстрагента и обмен протона на катион являются быстрыми стадиями.

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. Для пиридин-дифосфонатов показана нетипичная зависимость эффективности экстракции от порядкового номера лантаноидов: эффективность экстракции уменьшается с увеличением порядкового номера катиона. Ранее все описанные P=O-содержащие соединения демонстрировали обратный тренд.

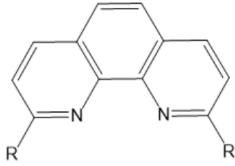
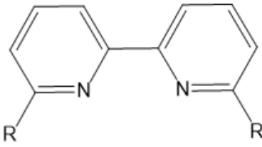
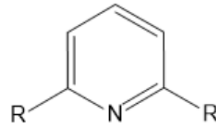
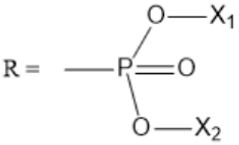
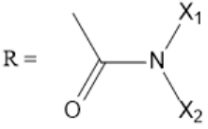
Было показано, что пиридин-дифосфонаты не обеспечивают селективную экстракцию америция в присутствии лантаноидов. Опираясь на совокупность литературных данных и полученных в представленной работе результатов можно заключить, что дальнейшие прикладные исследования по разделению Am(III)/Ln(III) в системах с N,O-донорными экстрагентами на основе дифосфонатов N-гетероциклических соединений нецелесообразны. Тем не менее, пиридин-дифосфонаты могут быть перспективны для разработки потенциометрических сенсоров на катионы Cd(II) и Pb(II).

Поскольку пиридин-дифосфонаты не обладают селективностью для Am(III)/Ln(III), проведение исследований кинетики экстракции в этих системах нецелесообразно.

В свою очередь, количественное исследование кинетики экстракции требует разработки специальных подходов, одним из которых может быть метод микрофлюидной экстракции. Для его реализации была разработана соответствующая установка. Впервые были получены кинетические характеристики экстракции N,O-донорными экстрагентами 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. Предварительная обработка органической фазы может ускорять процесс экстракции Am(III) и Eu(III) за счёт перехода экстрагента в син-конформацию при однократном протонировании.

Предложенный микрофлюидный подход в дальнейшем позволит исследовать кинетику экстракции широкого ряда экстрагентов. Полученные результаты вносят существенный вклад в общие представления об экстракционных свойствах перспективных классов экстрагентов и являются заделом для последующих исследований в этой области (см. Табл. 11).

Табл. 11 Обобщенные данные об экстракционных свойствах некоторых N-,O- донорных экстрагентов с учетом полученных в работе данных.

	Каркас экстрагента		
	Фенантролин 	Бипиридин 	Пиридин 
Дифосфонаты 	Равновесные параметры		
	Очень высокие $D > 100$ [64]	Низкая селективность и эффективность [64]	Недостаточная селективность и эффективность
Диамиды 	Равновесные параметры		
	Достаточная селективность и эффективность [43]	Достаточная селективность и эффективность [37]	Низкая селективность [26,33] или низкая эффективность [33,35]
	Кинетические параметры		
	Получены константы массопереноса и установлен механизм экстракции для экстрагента с бипиридиновым каркасом		

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.

Список литературы

1. Ritchie H., Rosado P. Nuclear Energy // Our World Data. 2020.
2. Ritchie H., Rosado P., Roser M. Energy Production and Consumption // Our World Data. 2020.
3. Adamov E.O. et al. Conceptual framework of a strategy for the development of nuclear power in Russia to 2100 // *At. Energy*. 2012. Vol. 112, № 6. P. 391–403.
4. Herbst R.S., Baron P., Nilsson M. 6 - Standard and advanced separation: PUREX processes for nuclear fuel reprocessing // *Woodhead Publishing Series in Energy* / ed. Nash K.L., Lumetta G.J.B.T.-A.S.T. for N.F.R. and R.W.T. Woodhead Publishing, 2011. P. 141–175.
5. Westlén D. Reducing radiotoxicity in the long run // *Prog. Nucl. Energy*. 2007. Vol. 49, № 8. P. 597–605.
6. Evsyunina M. V. et al. Solvent Extraction Systems for Separation of An(III) and Ln(III): Overview of Static and Dynamic Tests // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2021. Vol. 76, № 5. P. 287–315.
7. Matveev P. et al. Solvent extraction systems for mutual separation of Am(III) and Cm(III) from nitric acid solutions. A review of recent state-of-the-art // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2021. Vol. 39, № 7. P. 679–713.
8. Gerasimov A.S. et al. Conditions of Transmutation of Plutonium, Americium, and Curium in Nuclear Facilities // *At. Energy*. 2000. Vol. 89, № 2. P. 663–667.
9. Colak G. et al. Fabrication of americium containing transmutation targets // *J. Nucl. Mater.* 2024. Vol. 597. P. 155107.
10. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A*. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.
11. Liu T., Chen J. Extraction and separation of heavy rare earth elements: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 276. P. 119263.
12. Chen Z. et al. Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. Vol. 10, № 1. P. 107104.
13. Kolarik Z., Müllich U., Gassner F. SELECTIVE EXTRACTION OF Am(III) OVER Eu(III) BY 2,6-DITRIAZOLYL- AND 2,6-DITRIAZINYLPYRIDINES1 // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 1999. Vol. 17, № 1. P. 23–32.
14. Hill C. et al. Sanex-btp process development studies // *J. Nucl. Sci. Technol.* Taylor & Francis, 2002. Vol. 39, № sup3. P. 309–312.
15. 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. 1171–1183.
16. 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 Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2005. Vol. 23, № 5. P. 645–662.
17. Nilsson M. et al. Extraction Properties of 6,6'-Bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridinyl (C5-BTBP) // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2006. Vol. 24, № 3. P. 299–318.
18. 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 Extr. Ion Exch.* 2006. Vol. 24, № 6. P. 823–843.
19. 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.
20. Fermvik A. et al. Radiolysis of solvents containing C5-BTBP: identification of degradation products and their dependence on absorbed dose and dose rate // *Dalt. Trans.* The Royal Society

- of Chemistry, 2009. № 32. P. 6421–6430.
21. Distler P. et al. Stability of Different BTBP and BTPPhen Extracting or Masking Compounds against γ Radiation. // ACS omega. United States, 2021. Vol. 6, № 40. P. 26416–26427.
 22. 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 // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 51, № 27. P. 5860–5863.
 23. Afsar A. et al. Effective separation of Am(III) from Cm(III) using modified btphen ligands // Heterocycles. 2017. Vol. 95, № 1. P. 575–586.
 24. 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.
 25. Magnusson D. et al. Investigation of the radiolytic stability of a CyMe4-BTBP based SANEX solvent // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97, № 9. P. 497–502.
 26. Alyapyshev M. et al. Complexes of Uranyl Nitrate with 2,6-Pyridinedicarboxamides: Synthesis, Crystal Structure, and DFT Study // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2017. Vol. 643, № 9. P. 585–592.
 27. Bubeníková M. et al. Am(III) separation from acidic solutions by diamides of dipicolinic acid // Radiochim. Acta. 2013. Vol. 101, № 12. P. 753–759.
 28. A. Paulenova M. Yu Alyapyshev V.A.B.R.S.H., Law J.D. Extraction of Lanthanoids with Diamides of Dipcolinic Acid from Nitric Acid Solutions. II. Synergistic Effect of Ethyl-Tolyl Derivates and Dicarbollide Cobalt // Solvent Extr. Ion Exch. Taylor & Francis, 2013. Vol. 31, № 2. P. 184–197.
 29. Alyapyshev M.Y. et al. Dependence of extraction properties of 2,6-dicarboxypyridine diamides on extractant structure // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29, № 4. P. 619–636.
 30. Yuri A. Ustynyuk Igor P. Gloriov S.N.K.A.A.M.V.A.B.M.Y.A., Ustynyuk N.A. Pyridinedicarboxylic Acid Diamides as Selective Ligands for Extraction and Separation of Trivalent Lanthanides and Actinides: DFT Study // Solvent Extr. Ion Exch. Taylor & Francis, 2014. Vol. 32, № 5. P. 508–528.
 31. 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.
 32. 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.
 33. A. Paulenova M. Yu. Alyapyshev V.A.B.R.S.H., Law J.D. Extraction of Lanthanides with Diamides of Dipicolinic Acid from Nitric Acid Solutions. I // Sep. Sci. Technol. Taylor & Francis, 2008. Vol. 43, № 9–10. P. 2606–2618.
 34. Lempert P.S. et al. The impact of alicyclic substituents on the extraction ability of new family of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides // RSC Adv. 2020. Vol. 10, № 44. P. 26022–26033.
 35. 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.
 36. Alyapyshev M. et al. 2,2'-Dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides: Synthesis, complexation and extraction properties // Polyhedron. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 29, № 8. P. 1998–2005.
 37. Alyapyshev M.Y. et al. New Diamides of 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic Acid for Actinide-Lanthanide Separation // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32, № 2. P. 138–152.
 38. Alyapyshev M.Y. et al. New systems based on 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides for Am–Eu separation // Mendeleev Commun. 2008. Vol. 18, № 6. P. 336–337.
 39. Borisova N.E. et al. Formation of Complexes of f-Elements with Electron-Withdrawing N-

- Heterocyclic Diamides: Extraction and Solution Photophysics // *Metals (Basel)*. 2023. Vol. 13, № 12.
40. Borisova N.E. et al. Solvent Extraction and Conformation Rigidity: Actinide(IV) and Actinide(VI) Come Together // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, № 51. P. 20774–20784.
 41. Avagyan N.A. et al. Pyrrolidine-Derived Phenanthroline Diamides: An Influence of Fluorine Atoms on the Coordination of Lu(III) and Some Other f-Elements and Their Solvent Extraction // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24, № 6.
 42. 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 // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 47, № 46. P. 16755–16765.
 43. Alyapyshev M. et al. 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamides as ligands for separation and sensing of hazardous metals // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 6, № 73. P. 68642–68652.
 44. Manna D. et al. Actinide selectivity of 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide and its derivatives: a theoretical prediction followed by experimental validation // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 3. P. 1332–1340.
 45. Avagyan N.A. et al. 4-Oxo-7-fluoro-1,10-phenanthroline-2,9-diamides: Synthesis, Structural Features, Lanthanide Complexes, and Am(III)/Ln(III) Solvent Extraction // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2023. Vol. 62, № 43. P. 17721–17735.
 46. Evsiunina M. V et al. Coordination of Fluorine-Substituted 1,10-Phenanthroline Diphosphonates with Americium(III) and Lanthanides(III): Solvent Extraction, Complexation, XRD, and Theoretical Study // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2024. Vol. 63, № 50. P. 23789–23801.
 47. Alyapyshev M. et al. Extraction of actinides with heterocyclic dicarboxamides // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. Vol. 316, № 2. P. 419–428.
 48. Evsiunina M. V et al. Unravelling the mechanism of f-element extraction by phenanthroline-diamides: A case of 4,7-substituted 1,10-phenanthroline-2,9-diamides // *Sep. Purif. Technol.* 2024. Vol. 339. P. 126621.
 49. Lempert P.S. et al. 2-Methylpyrrolidine derived 1,10-phenanthroline-2,9-diamides: promising extractants for Am(III)/Ln(III) separation // *Inorg. Chem. Front. The Royal Society of Chemistry*, 2022. Vol. 9, № 17. P. 4402–4412.
 50. 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. American Chemical Society*, 2021. Vol. 60, № 24. P. 19110–19119.
 51. Karslyan Y. et al. Sequestration of trivalent americium and lanthanide nitrates with bis-lactam-1,10-phenanthroline ligand in a hydrocarbon solvent // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. P. 26537–26541.
 52. Healy M.R. et al. Efficient Separation of Light Lanthanides(III) by Using Bis-Lactam Phenanthroline Ligands // *Chem. - A Eur. J.* 2019. Vol. 25, № 25. P. 6326–6331.
 53. 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.
 54. Alyapyshev M. et al. New polar fluorinated diluents for diamide extractants // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. Vol. 310, № 2. P. 785–792.
 55. Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Tkachenko L.I. Amides of heterocyclic carboxylic acids as novel extractants for high-level waste treatment // *Radiochemistry.* 2014. Vol. 56, № 6. P. 565–

56. Logunov M. V et al. Radiation resistance of a series of organophosphorus extractants // *Radiochemistry*. 2006. Vol. 48, № 1. P. 55–61.
57. Mincher B.J., Modolo G., Mezyk S.P. Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction 3: A Review of Actinide and Lanthanide Extraction // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2009. Vol. 27, № 5–6. P. 579–606.
58. Mincher B.J., Modolo G., Mezyk S.P. Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction: 1. Conditions in Acidic Solution and a Review of TBP Radiolysis // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2009. Vol. 27, № 1. P. 1–25.
59. Zhu Y., Jiao R. Chinese Experience in the Removal of Actinides from Highly Active Waste by Trialkylphosphine-Oxide Extraction // *Nucl. Technol.* Taylor & Francis, 1994. Vol. 108, № 3. P. 361–369.
60. Mincher B.J. et al. The Radiation Chemistry of CMPO: Part 1. Gamma Radiolysis // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2013. Vol. 31, № 7. P. 715–730.
61. Horne G.P. et al. DEHBA (di-2-ethylhexylbutyramide) gamma radiolysis under spent nuclear fuel solvent extraction process conditions // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. Vol. 170. P. 108608.
62. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. Nuclear power industry and the environment // *Mendeleev Commun.* Elsevier Srl, 2015. Vol. 25, № 5. P. 319–328.
63. Matveev P.I. et al. A first phosphine oxide-based extractant with high Am/Cm selectivity // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 48, № 8. P. 2554–2559.
64. 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.
65. 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.* American Chemical Society, 2019. Vol. 58, № 7. P. 4420–4430.
66. 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. The Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 7, № 8. P. 1726–1740.
67. 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*. 2021. Vol. 210. P. 115533.
68. 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.
69. Huang P.-W. Theoretical unraveling of the separation of trivalent Am and Eu ions by phosphine oxide ligands with different central heterocyclic moieties // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2022. Vol. 51, № 18. P. 7118–7126.
70. 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.
71. 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 // *Chem. - A Eur. J.* 2021. Vol. 27, № 41. P. 10717–10730.
72. 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.

73. Duan W. et al. Recent Advances in the Development and Application of Annular Centrifugal Contactors in the Nuclear Industry // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. Vol. 32, № 1. P. 1–26.
74. Mincher B.J. et al. The solvent extraction of Am(VI) using centrifugal contactors // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. Vol. 307, № 3. P. 1833–1836.
75. Morita Y. et al. ACTINIDE PARTITIONING FROM HLW IN A CONTINUOUS DIDPA EXTRACTION PROCESS BY MEANS OF CENTRIFUGAL EXTRACTORS // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 1996. Vol. 14, № 3. P. 385–400.
76. Jing X. et al. A review of application of annular centrifugal contactors in aspects of mass transfer and operational security // *Hydrometallurgy.* Elsevier, 2018. Vol. 177, № 1. P. 41–48.
77. Baker A. et al. Process intensification of element extraction using centrifugal contactors in the nuclear fuel cycle // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2022. P. 3964–3999.
78. TAKEUCHI M. et al. Extraction and Stripping Tests of Engineering-Scale Centrifugal Contactor Cascade System for Spent Nuclear Fuel Reprocessing // *J. Nucl. Sci. Technol.* Taylor & Francis, 2009. Vol. 46, № 3. P. 217–225.
79. Duan W.-H., Sun T.-X., Wang J.-C. An industrial-scale annular centrifugal extractor for the TRPO process // *Nucl. Sci. Tech.* 2018. Vol. 29, № 4. P. 46.
80. Magnusson D. et al. Demonstration of a TODGA based Extraction Process for the Partitioning of Minor Actinides from a PUREX Raffinate // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2009. Vol. 27, № 1. P. 26–35.
81. Gregg J. Lumetta Amanda J. Casella B.M.R.T.G.L.N.K.P.J.C.C.C.M.N., Smoot M.R. An Advanced TALSPEAK Concept Using 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester as the Extractant // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2015. Vol. 33, № 3. P. 211–223.
82. Hideya Suzuki Yasuhiro Tsubata T.K.H.S., Matsumura T. 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.
83. Geist A. et al. 6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro- benzo[1,2,4]triazin-3-yl) [2,2']bipyridine, an effective extracting agent for the separation of americium(III) and curium(III) from the lanthanides // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2006. Vol. 24, № 4. P. 463–483.
84. Magnusson D. et al. Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors using the CyMe4-BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2009. Vol. 27, № 2. P. 97–106.
85. Chen L. et al. Separation of heavy rare earths by di-(2-ethylhexyl) phosphinic acid: From fundamentals to cascade extraction simulation // *Miner. Eng.* 2020. Vol. 149. P. 106232.
86. 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.
87. Lewis F.W. et al. BTBPs versus BTPPhens: Some reasons for their differences in properties concerning the partitioning of minor actinides and the advantages of BTPPhens // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 9. P. 4993–5005.
88. 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.
89. Cai Y. et al. Highly efficient actinide(III)/lanthanide(III) separation by novel pillar[5]arene-based picolinamide ligands: A study on synthesis, solvent extraction and complexation // *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 405. P. 124214.
90. Cai Y. et al. Unassisted and Efficient Actinide/Lanthanide Separation with Pillar[5]arene-Based Picolinamide Ligands in Ionic Liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* American Chemical Society, 2023. Vol. 62, № 12. P. 5297–5304.

91. Cai Y. et al. Endowing 2,6-bis-triazolyl-pyridine of poor extraction with superior efficiency for actinide/lanthanide separation at high acidity by anchoring to a macrocyclic scaffold // *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 416. P. 125745.
92. 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 Extr. Ion Exch.* 2011. Vol. 29, № 2. P. 190–212.
93. Lewis F.W. et al. Separation of the Minor Actinides Americium (III) and Curium (III) by Hydrophobic and Hydrophilic BTPPhen ligands: Exploiting Differences in their Rates of Extraction and Effective Separations at Equilibrium Separation of the Minor Actinides Americium // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2018. Vol. 00, № 00. P. 1–21.
94. Distler P. et al. Modelling of the Am(III)–Cm(III) kinetic separation effect observed during metal ion extraction by bis-(1,2,4)-triazine ligands // *Sep. Sci. Technol.* Taylor & Francis, 2018. Vol. 53, № 2. P. 277–285.
95. Allen Chang C., Manchanda V.K., Peng J. Kinetics of solvent extraction of lanthanide complexes of macrocyclic diaminodicarboxylic acids // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2007. № December 2014. P. 37–41.
96. Jensen M.P. et al. Solvent Extraction Separation of Trivalent Americium from Curium and the Lanthanides // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. Vol. 33, № 4. P. 329–345.
97. Jackson J.A. et al. Leveraging slow DOTA f-element complexation kinetics to enable separations by kinetic design // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 274, № March. P. 118919.
98. Benay G., Schurhammer R., Wipff G. Basicity, complexation ability and interfacial behavior of BTBPs: A simulation study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13, № 7. P. 2922–2934.
99. Scoppola E. et al. Solvent Extraction: Structure of the Liquid–Liquid Interface Containing a Diamide Ligand // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2016. Vol. 55, № 32. P. 9326–9330.
100. Retegan T. et al. Synthesis and Screening of t-Bu-CyMe4-BTBP, and Comparison with CyMe4-BTBP // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2014. Vol. 32, № 7. P. 720–736.
101. Zsabka P. et al. Selective extraction of trivalent actinides using CyMe4BTPhen in the ionic liquid Aliquat-336 nitrate // *RSC Adv. The Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 11, № 11. P. 6014–6021.
102. Khodakarami M., Alagha L. Separation and recovery of rare earth elements using novel ammonium-based task-specific ionic liquids with bidentate and tridentate O-donor functional groups // *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 232. P. 115952.
103. Mohapatra P.K., Raut D.R., Sengupta A. Extraction of uranyl ion from nitric acid medium using solvent containing TOPO and its mixture with D2EHPA in room temperature ionic liquids // *Sep. Purif. Technol.* 2014. Vol. 133. P. 69–75.
104. Sypula M. et al. Kinetics of metal extraction in ionic liquids: Eu³⁺/HNO₃//TODGA/[C1C4im][Tf2N] as a case study // *RSC Adv. The Royal Society of Chemistry*, 2013. Vol. 3, № 27. P. 10736–10744.
105. Zhu M. et al. An ionic liquid-based synergistic extraction strategy for rare earths // *Green Chem.* The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 17, № 5. P. 2981–2993.
106. El-Hefny N.E. Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms in Solvent Extraction: New Trends and Applications // *J. Phys. Sci.* 2017. Vol. 28, № 1. P. 129–156.
107. Rydberg J. et al. *Solvent Extraction Principles and Practice.* 2004. 1-480 p.
108. Picayo G.A., Jensen M.P. Chapter 305 - Rare Earth Separations: Kinetics and Mechanistic Theories // *Including Actinides / ed. Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K.B.T.-H. on the P. and C. of R.E.* Elsevier, 2018. Vol. 54. P. 145–225.

109. Whewell R.J., Hughes M.A., Hanson C. The kinetics of the solvent extraction of copper(II) with LIX reagents—III: The effect of LIX 63 in LIX 64N // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976. Vol. 38, № 11. P. 2071–2075.
110. Kneißl F., Geist A., Nitsch W. Europium extraction into D2EHPA: kinetics of mass transfer in a stirred cell // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1999. Vol. 17, № 3. P. 475–493.
111. Danesi P.R., Cianetti C. Kinetics and Mechanism of the Interfacial Mass Transfer of Eu(III) in the System: Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, n-Dodecane-NaCl, Lactic Acid, Polyaminocarboxylic Acid, Water // *Sep. Sci. Technol.* Taylor & Francis, 1982. Vol. 17, № 7. P. 969–984.
112. Danesi P.R., Vandegrift G.F. Kinetics and mechanism of the interfacial mass transfer of Eu³⁺ and Am³⁺ in the system bis(2-ethylhexyl) phosphate-n-dodecane-NaCl-HCl-water // *J. Phys. Chem.* 1981. Vol. 85, № 24. P. 3646–3651.
113. Yin S.H. et al. The kinetics and mechanism of solvent extraction of Pr(III) from chloride medium in the presence of two complexing agents with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 5, № 60. P. 48659–48664.
114. Geist A., Nitsch W., Kim J.-I. On the kinetics of rare-earth extraction into D2EHPA // *Chem. Eng. Sci.* 1999. Vol. 54, № 12. P. 1903–1907.
115. Kandil A.T., Choppin G.R. The kinetics of extraction of Tm³⁺ by diethylhexylphosphoric acid and dinonylnaphthalenesulfonic acid // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. Vol. 37, № 7. P. 1787–1789.
116. Zhang W. et al. Extraction kinetics of lanthanum(III) by bis(2-ethylhexyl) phosphate and dimethylheptyl methyl phosphate in the presence of sulfonated kerosene using a Lewis cell // *Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V.*, 2021. Vol. 778, № March. P. 138744.
117. Huang T.C., Huang C.T. Kinetics of the Extraction of Uranium(VI) from Nitric Acid Solutions with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988. Vol. 27, № 9. P. 1675–1680.
118. Novikov A.P., Myasoedov B.F. Study of kinetic factors affecting the efficiency of separation of transplutonium and rare-earth elements during the extraction by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1985. Vol. 3, № 3. P. 267–282.
119. Yin S. et al. Extraction kinetics of neodymium(III) from chloride medium in the presence of two complexing agents by D2EHPA using a constant interfacial area cell with laminar flow // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 161. P. 160–165.
120. Yin S. et al. Mass transfer kinetics of lanthanum (III) extraction in the presence of two complexing agents by D2EHPA using a constant interfacial area cell with laminar flow // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. Vol. 104. P. 92–97.
121. Yadav K.K., Vijayalakshmi R., Singh H. Uranium from phosphoric acid: Kinetic studies of the solvent extraction processes for uranium extraction // *Desalin. Water Treat.* Taylor & Francis, 2009. Vol. 12, № 1–3. P. 45–51.
122. Xiao Y.S. et al. Extraction Kinetics and Mechanism of La(III) by P204-Kerosine from Phosphoric Acid // *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 881–883. P. 677–682.
123. Kondo K., Tao L.X., Matsumoto M. Extraction equilibrium and kinetics of neodymium with diisodecylphosphoric acid // *Hydrometallurgy*. 1997. Vol. 44, № 3. P. 321–330.
124. Mori Y. et al. Extraction Rate of Praseodymium and Neodymium with Phosphonic Acid Mono Ester // *J. Chem. Eng. JAPAN*. 1990. Vol. 23, № 5. P. 616–620.
125. Lv H. et al. Extraction kinetics of neodymium from chloride medium using HEH/EHP saponified with magnesium bicarbonate solution // *J. Rare Earths*. 2019. Vol. 37, № 3. P. 305–311.

126. DONG J. et al. Thermodynamics and kinetics of lutetium extraction with HEH(EHP) in hydrochloric acid medium // *J. Rare Earths*. 2016. Vol. 34, № 3. P. 300–307.
127. Wang X., Meng S., Li D. Extraction kinetics of ytterbium(III) by 2-ethylhexylphosphonic acid mono-(2-ethylhexyl) ester in the presence of isoctanol using a constant interfacial cell with laminar flow // *Sep. Purif. Technol.* 2010. Vol. 71, № 1. P. 50–55.
128. Zhao J. et al. Kinetics of cerium(IV) extraction with DEHEHP from HNO₃-HF medium using a constant interfacial cell with laminar flow // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2006. Vol. 24, № 2. P. 165–176.
129. Song L. et al. Extraction kinetics of uranium(VI) and thorium(IV) with di(1-methyl-heptyl)methyl phosphonate from nitric acid medium using a Lewis cell // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2019. Vol. 217, № February. P. 258–264.
130. Xiong Y. et al. Interfacial behavior of cyanex 272 and mass transfer kinetics of ytterbium using the constant interfacial area cell // *Sep. Sci. Technol.* 2011. Vol. 46, № 6. P. 959–964.
131. Xiong Y., Liu S., Li D. Kinetics of ytterbium(III) extraction with Cyanex 272 using a constant interfacial cell with laminar flow // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 408–412. P. 1056–1060.
132. El-Hefny N.E., El-Nadi Y.A., Daoud J.A. Equilibrium and mechanism of samarium extraction from chloride medium using sodium salt of CYANEX 272 // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 75, № 3. P. 310–315.
133. El-Hefny N.E. Kinetics and mechanism of extraction and stripping of neodymium using a Lewis cell // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2007. Vol. 46, № 7. P. 623–629.
134. Krea M., Khalaf H. Liquid-liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture // *Hydrometallurgy*. 2000. Vol. 58, № 3. P. 215–225.
135. Hurst F. INTERPHASE TRANSFER KINETICS OF URANIUM BETWEEN PHOSPHORIC ACID AND DEPA--TOPO EXTRACTANT USING LEWIS CELL TECHNIQUES. 1986. Vol. 16. P. 197–208.
136. Hui T. et al. Extraction kinetics of lanthanum with purified Cyanex 923 from nitrate medium // *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.* 2003. Vol. 8, № 3. P. 871–874.
137. Daoud J.A., Khalifa S.M., Aly H.F. Kinetics of europium(III) extraction by thenoyltrifluoroacetone and triphenylarsine oxide mixture in chloroform // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1991. Vol. 9, № 1. P. 137–154.
138. Daoud J., Borai E., Aly H. Kinetics and mechanism of distribution of Am(III) and Eu(III) between thenoyltrifluoroacetone-triphenylarsine oxide mixture in chloroform and aqueous nitrate medium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1994. Vol. 181, № 1. P. 165–174.
139. Daoud J.A. et al. Equilibrium and Extraction Kinetics of Americium(III) by Thenoyltrifluoroacetone and Triphenylarsine Oxide Mixture in Chloroform from Perchlorate Medium // *Radiochim. Acta.* 1993. Vol. 61, № 2. P. 77–80.
140. Daoud J.A., Borai E.H., Aly H.F. Extraction of Am(III) and Eu(III) by Thenoyltrifluoroacetone and its Mixture with Triphenylarsine Oxide in Chloroform from Nitrate Medium // *Radiochim. Acta.* 1993. Vol. 62, № 1–2. P. 45–48.
141. Lu X. et al. Reactive extraction of europium(III) and neodymium(III) by carboxylic acid modified calixarene derivatives: Equilibrium, thermodynamics and kinetics // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 188. P. 250–259.
142. He W. et al. Mass transfer kinetics of neodymium(III) extraction by calix[4]arene carboxylic acid using a constant interfacial area cell with laminar flow // *J. Chem. Technol. & Biotechnol.* 2008. Vol. 83, № 9. P. 1314–1320.
143. Weigl M. et al. Kinetics of americium(III) extraction and back extraction with BTP // *Solvent*

- Extr. Ion Exch. 2006. Vol. 24, № 6. P. 845–860.
144. Weigl M. et al. Kinetics of lanthanide/actinide co-extraction with N,N'-dimethyl-N,N'-dibutyltetradecylmalonic diamide (DMDBTDMA) // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, № 2. P. 37–41.
 145. Jeannot M.A., Przyjazny A., Kokosa J.M. Single drop microextraction—Development, applications and future trends // J. Chromatogr. A. 2010. Vol. 1217, № 16. P. 2326–2336.
 146. Bardestani R., Kavand M., Askaripour M. The investigation of stoichiometry and kinetics of cerium (IV) solvent extraction from sulfate medium by Cyanex 272 and 301 using single drop column // Chem. Eng. Res. Des. Institution of Chemical Engineers, 2019. Vol. 150. P. 40–48.
 147. Danesi P.R. THE RELATIVE IMPORTANCE OF DIFFUSION AND CHEMICAL REACTIONS IN LIQUID-LIQUID EXTRACTION KINETICS*† // Solvent Extr. Ion Exch. Taylor & Francis, 1984. Vol. 2, № 1. P. 29–44.
 148. Zhou Z.M. et al. Kinetic studies on the solvent extraction of uranium(IV), thorium(IV) and uranium(VI) from nitric acid solutions with tributyl phosphate // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1996. Vol. 214, № 5. P. 369–379.
 149. Horner D.E. et al. Interphase Transfer Kinetics of Thorium between Nitric Acid and Tributyl Phosphate Solutions Using the Single Drop and the Lewis Cell Techniques // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1980. Vol. 19, № 3. P. 287–291.
 150. El-Hefny N.E., El-Dessouky S.I. Equilibrium and kinetic studies on the extraction of gadolinium(III) from nitrate medium by di-2-ethylhexylphosphoric acid in kerosene using a single drop technique // J. Chem. Technol. & Biotechnol. 2006. Vol. 81, № 3. P. 394–400.
 151. Torkaman R. et al. using single drop column // Rare Met. Nonferrous Metals Society of China, 2016. Vol. 35, № 6. P. 487–494.
 152. Torkaman R. et al. A kinetic study on solvent extraction of samarium from nitrate solution with D2EHPA and Cyanex 301 by the single drop technique // Hydrometallurgy. Elsevier B.V., 2014. Vol. 150. P. 123–129.
 153. Saleh M.I. et al. Kinetics of lanthanum(III) extraction from nitrate-acetato medium by Cyanex 272 in toluene using the single drop technique // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 67, № 1–3. P. 45–52.
 154. Gorzin H. et al. Equilibrium and kinetics of praseodymium and neodymium extraction from NdFeB magnet-leaching solutions with [R₄N⁺][NO₃⁻] using single drop column Hesamoddin // J. Mol. Liq. Elsevier B.V., 2020. Vol. 318. P. 114376.
 155. Cao W. et al. Extraction kinetics and kinetic separation of La(III), Gd(III), Ho(III) and Lu(III) from chloride medium by HEHEHP // J. Rare Earths. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 39, № 10. P. 1264–1272.
 156. Awwad N.S. Equilibrium and kinetic studies on the extraction and stripping of uranium(VI) from nitric acid medium into tri-phenylphosphine oxide using a single drop column technique // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2004. Vol. 43, № 12. P. 1503–1509.
 157. Vu T.H. et al. Liquid/Liquid Extraction Kinetics of Eu(III) and Am(III) by Extractants Designed for the Industrial Reprocessing of Nuclear Wastes // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59, № 30. P. 13477–13490.
 158. 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. 2011. Vol. 133, № 39. P. 15721–15729.
 159. Launier 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. 2016. Vol. 55, № 7. P. 2272–2276.

160. Konopkina E.A. et al. 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 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2024. Vol. 26, № 3. P. 2548–2559.
161. Asrami M.R. et al. Solvent extraction of metals: Role of ionic liquids and microfluidics // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2021. Vol. 262. P. 118289.
162. Hellé G., Mariet C., Cote G. Liquid-liquid extraction of uranium(VI) with Aliquat® 336 from HCl media in microfluidic devices: Combination of micro-unit operations and online ICP-MS determination // *Talanta.* Elsevier, 2015. Vol. 139. P. 123–131.
163. Sen N. et al. Solvent Extraction and Stripping Studies in Microchannels with TBP Nitric Acid System // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 2014. Vol. 32, № 3. P. 281–300.
164. Nemer M.B. et al. Drop mass transfer in a microfluidic chip compared to a centrifugal contactor // *AIChE J.* John Wiley & Sons, Ltd, 2014. Vol. 60, № 8. P. 3071–3078.
165. Raji F. et al. Investigating the effectiveness of the main channel in microfluidic liquid-liquid extraction process // *Int. Commun. Heat Mass Transf.* Pergamon, 2023. Vol. 147. P. 106986.
166. 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.
167. Kashid M.N., Renken A., Kiwi-Minsker L. Gas-liquid and liquid-liquid mass transfer in microstructured reactors // *Chem. Eng. Sci.* 2011. Vol. 66, № 17. P. 3876–3897.
168. Darekar M. et al. Solvent extraction in microbore tubes with UNPS-TBP in dodecane system // *Sep. Purif. Technol.* 2014. Vol. 128. P. 96–105.
169. Ghaini A., Kashid M.N., Agar D.W. Effective interfacial area for mass transfer in the liquid-liquid slug flow capillary microreactors // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2010. Vol. 49, № 4. P. 358–366.
170. Yin S. et al. Microfluidic solvent extraction of La(III) with 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (P507) by a microreactor // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2015. Vol. 91. P. 1–6.
171. Kolar E. et al. Microfluidic solvent extraction of rare earth elements from a mixed oxide concentrate leach solution using Cyanex® 572 // *Chem. Eng. Sci.* 2016. Vol. 148. P. 212–218.
172. El Maangar A. et al. A microfluidic study of synergic liquid-liquid extraction of rare earth elements // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 22, № 10. P. 5449–5462.
173. Olivier F. et al. Liquid-liquid extraction: thermodynamics-kinetics driven processes explored by microfluidics // *Comptes Rendus. Chim. Académie des sciences, Paris*, 2022. Vol. 25. P. 137–148.
174. Tao Wang T.X., Xu C. Microextractors applied in nuclear-spent fuel reprocessing: Micro/mini plants and radiochemical analysis // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* Taylor & Francis, 2019. Vol. 49, № 1. P. 1–31.
175. Sessoms D.A. et al. Droplet motion in microfluidic networks: Hydrodynamic interactions and pressure-drop measurements // *Phys. Rev. E.* American Physical Society, 2009. Vol. 80, № 1. P. 16317.
176. Guan A. et al. Streamline based design guideline for deterministic microfluidic hydrodynamic single cell traps // *Biomicrofluidics.* 2015. Vol. 9, № 2. P. 24103.
177. Cai Y. et al. Highly efficient actinide(III)/lanthanide(III) separation by novel pillar[5]arene-based picolinamide ligands: A study on synthesis, solvent extraction and complexation // *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 405. P. 124214.
178. Mahanty B. et al. Liquid-liquid extraction and facilitated transport of f-elements using an N-pivot tripodal ligand // *J. Hazard. Mater.* 2018. Vol. 347. P. 478–485.

179. Lempert P.S. et al. 2-Methylpyrrolidine derived 1,10-phenanthroline-2,9-diamides: promising extractants for Am(III)/Ln(III) separation // *Inorg. Chem. Front. Royal Society of Chemistry*, 2022. Vol. 9, № 17. P. 4402–4412.
180. Borisova N.E. et al. Screening of the Structure of Americium Extractants Based on a 2,2'-Bipyridyl Scaffold: a Simple Way to a N₂O₂-Tetradentate Ligands Library for Rational Design of An/Ln Extractants // *ChemistrySelect*. 2018. Vol. 3, № 7. P. 1983–1989.
181. Alyapyshev M. et al. 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamides as ligands for separation and sensing of hazardous metals // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 6, № 73. P. 68642–68652.
182. 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.
183. M. Yu. Alyapyshev V. A. Babain L.I.T.A.P.A.A.P., Borisova N.E. New Diamides of 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic Acid for Actinide-Lanthanide Separation // *Solvent Extr. Ion Exch. Taylor & Francis*, 2014. Vol. 32, № 2. P. 138–152.
184. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y. V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2009. Vol. 603, № 1–2. P. 95–98.
185. Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT // *J. Synchrotron Radiat. International Union of Crystallography*, 2001. Vol. 8, № 2. P. 96–100.
186. Newville M. Larch: An Analysis Package for XAFS and Related Spectroscopies // *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. Vol. 430, № 1. P. 012007.
187. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Radiat.* 2005. Vol. 12, № 4. P. 537–541.
188. Konopkina E.A. et al. Pyridine-di-phosphonates as chelators for trivalent f-elements: kinetics, thermodynamic and interfacial study of Am(III)/Eu(III) solvent extraction // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2022. Vol. 51. P. 11180–11192.
189. Denecke M.A. et al. Characterization and Comparison of Cm(III) and Eu(III) Complexed with 2,6-Di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine Using EXAFS, TRFLS, and Quantum-Chemical Methods // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2005. Vol. 44, № 23. P. 8418–8425.
190. Kirsanov D.O. et al. New polymeric chemical sensors for determination of lead ions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. Vol. 82, № 2. P. 247–254.
191. Dewandre A. et al. Microfluidic droplet generation based on non-embedded co-flow-focusing using 3D printed nozzle // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10, № 1. P. 21616.
192. Chernysheva M.G. et al. Lysozyme-dalargin self-organization at the aqueous-air and liquid-liquid interfaces // *Colloids Surfaces B Biointerfaces. Elsevier B.V.*, 2021. Vol. 202, № December 2020. P. 111695.
193. Afsar A. et al. Utilizing electronic effects in the modulation of BTPPhen ligands with respect to the partitioning of minor actinides from lanthanides // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49, № 76. P. 8534–8536.
194. 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.
195. 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.

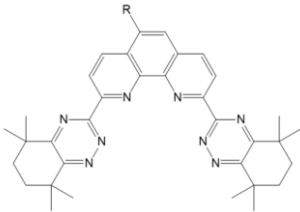
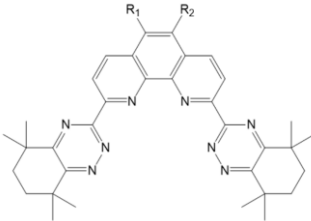
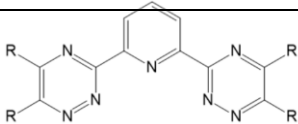
196. Xu L. et al. Complexation of Pu(vi) with N,N,N',N'-tetramethyl-3-oxa-glutar-amide (TMOGA) and related ligands: optical properties and coordination modes // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 47, № 42. P. 15246–15253.
197. Meng R. et al. Influence of a N-Heterocyclic Core on the Binding Capability of N,O-Hybrid Diamide Ligands toward Trivalent Lanthanides and Actinides // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, № 12. P. 8754–8764.
198. 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.* 1997. Vol. 3, № 10. P. 1660–1667.
199. Kaltsoyannis N. *Transuranic Computational Chemistry* // *Chem. - A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 12. P. 2815–2825.
200. Chengten L., Weitao Y., Parr R. Maintaining a healthy rhythm // *EE Eval. Eng.* 2011. Vol. 50, № 11. P. 36–39.
201. 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.* 2007. Vol. 25, № 2. P. 205–224.
202. 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.
203. Matveev P.I. et al. A first phosphine oxide-based extractant with high Am/Cm selectivity // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 48, № 8. P. 2554–2559.
204. Alyapyshev M. et al. 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamides as ligands for separation and sensing of hazardous metals // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 6, № 73. P. 68642–68652.
205. Cross J.N. et al. Comparing the 2,2'-Biphenylenedithiophosphinate Binding of Americium with Neodymium and Europium // *Angew. Chemie.* 2016. Vol. 128, № 41. P. 12947–12951.
206. Peppard D.F., Mason G.W., Driscoll W.J. Acidic esters of orthophosphoric acid as selective extractants for metallic cations - tracer studies. 1958. Vol. 7, № 1950. P. 276–285.
207. Wang Y. et al. The novel extraction process based on CYANEX® 572 for separating heavy rare earths from ion-adsorbed deposit // *Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 151. P. 303–308.
208. Morais C.A., Ciminelli V.S.T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. 2004. Vol. 73. P. 237–244.
209. Mohammadi M. et al. Hydrometallurgy Separation of ND (III), DY (III) and Y (III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA // *Hydrometallurgy. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 156. P. 215–224.
210. Xie F. et al. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // *Miner. Eng. Elsevier Ltd*, 2014. Vol. 56. P. 10–28.
211. Banik N.L. et al. 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine: Structures of An(III) and Ln(III) 1:3 complexes and selectivity // *Inorg. Chem. Commun. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 29. P. 172–174.
212. Angelo P.D. et al. Revised Ionic Radii of Lanthanoid (III) Ions in Aqueous Solution. 2011. № 11. P. 4572–4579.
213. Bugaenko L., Ryabyh S., Bugaenko A. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2008. Vol. 49, № 6. P. 363–388.
214. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. Vol. 85, № 22. P.

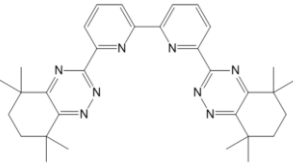
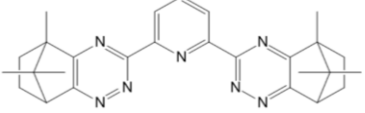
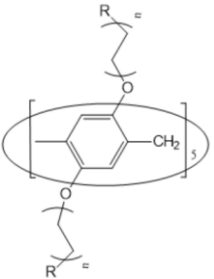
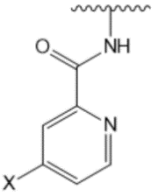
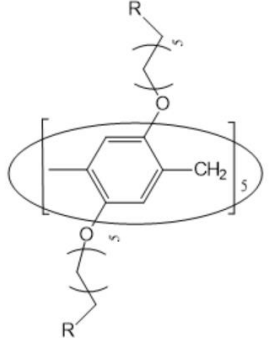
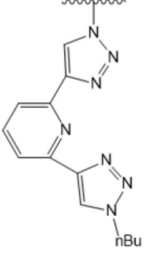
- 3533–3539.
215. Apichaibukol A., Sasaki Y., Morita Y. Effect of DTPA on the extractions of Actinides(III) and Lanthanides(III) from nitrate solution into Todga/n-dodecane // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2004. Vol. 22, № 6. P. 997–1011.
 216. KOMA Y., KOYAMA T., TANAKA Y. Enhancement of the Mutual Separation of Lanthanide Elements in the Solvent Extraction Based on the CMPO-TBP Mixed Solvent by Using a DTPA-Nitrate Solution // *J. Nucl. Sci. Technol.* Taylor & Francis, 1999. Vol. 36, № 10. P. 934–939.
 217. Braley J.C., Grimes T.S., Nash K.L. Alternatives to HDEHP and DTPA for simplified TALSPEAK separations // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, № 2. P. 629–638.
 218. Konopkina E.A. et al. Sensing and extraction of hazardous metals by di-phosphonates of heterocycles: a combined experimental and theoretical study // *Dalt. Trans.* 2023. Vol. 52, № 36. P. 12934–12947.
 219. Alyapyshev M. et al. 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamides as ligands for separation and sensing of hazardous metals // *RSC Adv.* The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 73. P. 68642–68652.
 220. 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.
 221. (ret.) Z.K., 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 1 // *Solvent Extr. Ion Exch.* Taylor & Francis, 1999. Vol. 17, № 5. P. 1155–1170.
 222. 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.* 2011. Vol. 195. P. 238–244.
 223. Hudson M.J. et al. New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(III) // *New J. Chem.* 2006. Vol. 30, № 8. P. 1171–1183.
 224. 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.
 225. Dietz M.L. et al. Ligand reorganization energies as a basis for the design of synergistic metal ion extraction systems // *Chem. Commun.* 1999. № 13. P. 1177–1178.
 226. Hay B.P., Hancock R.D. The role of donor group orientation as a factor in metal ion recognition by ligands // *Coord. Chem. Rev.* 2001. Vol. 212, № 1. P. 61–78.
 227. Hancock R.D. et al. Metal ion recognition in aqueous solution by highly preorganized non-macrocyclic ligands // *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251, № 13–14 SPEC. ISS. P. 1678–1689.
 228. 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.
 229. 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.
 230. 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.* 2020. Vol. 62, № 6. P. 700–722.
 231. Chakravorty S.K., Sengupta D., Lahiri S.C. Studies on the Dissociation Constants and Solubilities of 2,2'-bipyridyl, 1,10-phenanthroline and the “Medium Effects” of Ions in Mixed

- Solvents // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* 1986. Vol. 267O, № 1. P. 969–979.
232. Gerasimov M.A. et al. Ionic Liquid as a N,O-Donor Ligand-Based Extraction System Modifier: Establishing the Mechanism of Am(III)-Selectivity Increasing // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2024. Vol. 63, № 4. P. 2109–2121.
 233. Hu H.-Y. et al. Chiral Induction in Phenanthroline-Derived Oligoamide Foldamers: An Acid- and Base-Controllable Switch in Helical Molecular Strands // *Org. Lett. American Chemical Society*, 2008. Vol. 10, № 6. P. 1275–1278.
 234. Choppin G.R., Jensen M.P. Actinides in Solution: Complexation and Kinetics // *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* / ed. Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. P. 2524–2621.
 235. Kondo K., Momota K., Nakashio F. Equilibrium and Kinetics of Solvent Extraction of Europium with Didodecylmonothiophosphoric Acid // *J. Chem. Eng. JAPAN.* 1990. Vol. 23, № 1. P. 30–35.
 236. Jianjun Liu Y.W., Li D. Extraction Kinetics of Thorium(IV) with Primary Amine N1923 in Sulfate Media Using a Constant Interfacial Cell with Laminar Flow // *Sep. Sci. Technol. Taylor & Francis*, 2008. Vol. 43, № 2. P. 431–445.
 237. Wu D., Wang X., Li D. Extraction kinetics of Sc(III), Y(III), La(III) and Gd(III) from chloride medium by Cyanex 302 in heptane using the constant interfacial cell with laminar flow // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2007. Vol. 46, № 1. P. 17–24.
 238. Khanramaki F. et al. Equilibrium and Kinetic of Uranium(VI) Extraction from a Sulfate Leach Liquor Solution by Alamine 336 Using Single Drop Technique // *Chem. Eng. Res. Des.* 2017. Vol. 125.
 239. Tsaoulidis D. et al. Extraction of dioxouranium(VI) in small channels using ionic liquids // *Chem. Eng. Res. Des. Elsevier*, 2013. Vol. 91, № 4. P. 681–687.
 240. Tsaoulidis D. et al. Dioxouranium(VI) extraction in microchannels using ionic liquids // *Chem. Eng. J. Elsevier*, 2013. Vol. 227. P. 151–157.

Приложение

П1. Работы по исследованию кинетики экстракции с установлением закономерностей структура экстрагента – кинетические свойства. **А:** катион(ы) в водной фазе, **О:** разбавитель и экстрагент в органической фазе.

Экстракционная система	Параметры сравнения	Структуры экстрагентов	Химические выводы	Ссылка	
<p>О: t-Bu-CyMe₄-ВТВР + ДМДОГЭМА in ТРН/1-октанол или CyMe₄-ВТВР + ДМДОГЭМА в 1-октанол;</p> <p>А: ²⁴¹Am(III), ¹⁵²Eu(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние структуры алифатического заместителя 	 <p>CyMe₄-ВТВР</p>	<p>R = H, t-Bu</p>	<ul style="list-style-type: none"> Введение объемного заместителя t-Bu увеличивает время достижения равновесия в 4 раза. 	[100]
<p>О: ВТPhen с акцепторными группами в 1-октаноле;</p> <p>А: ²⁴¹Am(III), ¹⁵²Eu(III), ²⁴⁴Cm(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние электроноакцепторных групп 	 <p>ВТPhen-R</p>	<p>R₁ = Br, PhOH R₂ = H, Br</p>	-	[23]
<p>О: ВТР в присутствии ДМДОГЭМА в 1-октаноле;</p> <p>А: Модельный раствор отработанного МОКС-топлива с индикаторными количествами ²⁴¹Am(III) и ¹⁵²Eu(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние структуры алифатического заместителя 	 <p>R-BTPR</p>	<p>R = CyMe₄, iPr</p>	<ul style="list-style-type: none"> Введение объемных заместителей CyMe₄ замедляет экстракцию 	[15]

<p>О: СА-ВТР, СуМе4-ВТВР или n-Pr-ВТР в ТРН/1-октаноле; А: ²⁴¹Am(III), ¹⁵²Eu(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние структуры алифатического заместителя или каркаса экстрагента 	 <p>СуМе4-ВТВР</p>	 <p>СА-ВТР</p>	<ul style="list-style-type: none"> Время достижения равновесия для экстрагента СА-ВТР в 12 раз меньше, чем для СуМе4-ВТВР, и аналогично n-Pr-ВТР. 	<p>[88]</p>
<p>О: Пиллар[5]арен в NPOE / DCE = 7/3 or C₄mim·Tf₂N; А: ²⁴¹Am(III), ¹⁵²Eu(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние электроноакцепторных групп макроцикла, строение алифатического заместителя 	 <p>Пиллар[5]арен</p>	<p>R =</p>  <p>n = 1-3, X = H, Cl, OMe</p>	<ul style="list-style-type: none"> Различия в кинетике экстракции с экстрагентами с разными заместителями незначительны; Использование ионной жидкости замедляет кинетику 	<p>[89,90]</p>
<p>О: Пиллар[5]арен PyTri в Ф-3; А: ²⁴¹Am(III), ¹⁵²Eu(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние заместителей макроцикла 	 <p>Пиллар[5]арен PyTri</p>	<p>R =</p> 	<ul style="list-style-type: none"> Введение нескольких гетероциклических фрагментов значительно замедляет кинетику 	<p>[91]</p>
	<ul style="list-style-type: none"> 			<ul style="list-style-type: none"> 	

П2. Работы по исследованию влияния кинетического эффекта на разделение катионов. А: катион(ы) в водной фазе, О: разбавитель и экстрагент в органической фазе.

Экстракционная система	Параметры сравнения	SF_i/SF_{eq} и химические выводы	Ссылка
<p>О: СуМе₄ВТВР + ТОДГА в ТРН/1-октаноле; А: Pd, L-цистеин + ²⁴¹Am(III), ¹⁵²Eu(III), ²⁴⁴Cm(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние времени контакта фаз на коэффициент разделения Am/Eu 	<ul style="list-style-type: none"> ~1,6 Am/Eu Максимальный коэффициент разделения достигается в неравновесной системе 	[92]
<p>О: СуМе₄ВТPhen в 1-октаноле/толуоле или циклогексаноне; А: ²⁴¹Am(III) ²⁴⁴Cm(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние времени контакта фаз на коэффициент селективности (кинетический эффект); Влияние устойчивости гидратных комплексов для различных катионов на скорость экстракции 	<ul style="list-style-type: none"> ~6,5 Am/Cm СуМе₄–ВТPhen в 1-октаноле/толуоле ~5 Am/Cm СуМе₄–ВТPhen 3 в циклогексаноне Максимальный коэффициент разделения достигается в неравновесной системе и зависит от растворителя 	[93,94]
<p>О: С5-ВТВР в циклогексаноне; А: Ln(III) (кроме Pr) и Yb</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние времени контакта фаз на коэффициент разделения (кинетический эффект) 	<ul style="list-style-type: none"> Легкие лантаноиды извлекаются быстрее, чем тяжелые 	[18]
<p>О: ТТА в хлороформе; А: Ln(III) и DAPDA/DACDA</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние водорастворимых экстрагентов 	<ul style="list-style-type: none"> Легкие лантаноиды извлекаются быстрее, чем тяжелые 	[95]
<p>О: Д2ЭГФК в о-ксилене; Реэкстракт: Н₂ВР₁₈С₆</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние водорастворимых экстрагентов 	<ul style="list-style-type: none"> Скорость извлечения увеличивается в ряду Am < Eu < Ho 	[96]
<p>О: Суанех 272 в н-додекане; А: DOTA, ^{152,154}Eu(III), ²⁴¹Am(III) и ¹⁴⁷Nd(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Влияние времени контакта фаз на коэффициент селективности (кинетический эффект) 	<ul style="list-style-type: none"> $SF_{Eu/Nd}$ уменьшается, а $SF_{Eu/Am}$ увеличивается с увеличением времени контакта фаз 	[97]

ПЗ. Работы по исследованию кинетики экстракции в системах с межфазным переносчиком или ионными жидкостями. **А:** катион(ы) в водной фазе, **О:** разбавитель и экстрагент в органической фазе.

Экстракционная система	Параметры сравнения	Химические выводы	Ссылка
О: t-Bu-CyMe ₄ -ВТВР + ДМДОГЭМА в ТРН/1-октаноле; А: ²⁴¹ Am(III), ¹⁵² Eu(III)	<ul style="list-style-type: none"> Эффект межфазного переносчика ДМДОГЭМА 	<ul style="list-style-type: none"> Добавление межфазного переносчика ДМДОГЭМА сокращает время достижения равновесия более чем в 2 раза. 	[100]
О: CyMe ₄ ВТPhen в [A336][NO ₃]; А: Ln(III), ¹⁵² Eu(III), ²⁴¹ Am(III), ²⁴⁴ Cm(III)	<ul style="list-style-type: none"> Влияние ионных жидкостей; Эффект межфазного переносчика ТОДГА 	<ul style="list-style-type: none"> Использование ионной жидкости в качестве разбавителя увеличивает время достижения равновесия более чем в 4 раза Разбавление ионной жидкости октанолом и введение ТОДГА в качестве межфазного переносчика сокращает время достижения равновесия более чем в 6 раз 	[101]
О: [OcGBOEt][DHDGA] или [A336][DHDGA] в хлороформе; А: Eu (III)	<ul style="list-style-type: none"> Влияние ионных жидкостей; Сравнение кинетики экстракции в системах с различными ионными жидкостями 	<ul style="list-style-type: none"> Использование ионной жидкости [OcGBOEt][DHDGA] ускоряет экстракцию по сравнению с [A336][DHDGA]. 	[102]
О: ТОРО в [C ₈ mim][PF ₆] или [C ₈ mim][NTf ₂]; А: U(VI)	<ul style="list-style-type: none"> Влияние ионных жидкостей 	<ul style="list-style-type: none"> Использование ионной жидкости в качестве разбавителя увеличивает время достижения равновесия более чем в 3 раза; 	[103]
О: C ₈ mimNTf ₂ ; А: ²⁴¹ Am(III), ¹⁵² Eu(III), ²³⁹ Pu(IV), Pu(VI)	<ul style="list-style-type: none"> Влияние ионных жидкостей 	<ul style="list-style-type: none"> Использование ионной жидкости в качестве разбавителя увеличивает время достижения равновесия 	
О: iPr-Втр в различных растворителях; А: Синтетический аналог реэкстракта DIAMEX – процесса с ¹⁵² Eu(III) ²⁴¹ Am(III)	<ul style="list-style-type: none"> Эффект межфазного переносчика C14 	<ul style="list-style-type: none"> Добавление межфазного переносчика C14 сокращает время установления равновесия в 2 раза 	[14]

<p>О: ВТВР или ВТPhen в различных растворителях; А: $^{241}\text{Am(III)}$, $^{152}\text{Eu(III)}$</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Подвижность каркаса экстрагента (энергия преорганизации); • Влияние разбавителей (поверхностное натяжение) 	<ul style="list-style-type: none"> • Снижение поверхностного натяжения – увеличение концентрации экстрагента на поверхности ускоряет экстракцию 	<p>[86]</p>
---	---	--	-------------

П4. Работы по исследованию кинетики экстракции с использованием ячейки Льюиса и ячейки с ламинарным потоком. **А:** катион(ы) в водной фазе, **О:** разбавитель и экстрагент в органической фазе.

Экстракционная система	Определяемые параметры	Химические выводы	Ссылка
<p>О: Д2ЭГФК в керосине; А: Eu(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Режим экстракции; • J; • Коэффициенты массопереноса 	<ul style="list-style-type: none"> • Сравнение констант со значениями, полученными в других работах 	<p>[110]</p>
<p>О: Д2ЭГФК в н-додекане; А: $^{152}, ^{154}\text{Eu(III)}$</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Режим экстракции; • Константа скорости; • Коэффициент массопереноса k_{oa}, k_{ao}; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Влияние водорастворимых лигандов (карбоновые кислоты, полиаминокарбоновые кислоты); • Механизм экстракции и кинетическая модель 	<p>[111]</p>
<p>О: Д2ЭГФК в сульфонированном керосине; А: La(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Коэффициенты массопереноса; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	<p>[120]</p>
<p>О: Д2ЭГФК + ТБФ or ТОРО, DNPPA в керосине;</p>	<ul style="list-style-type: none"> • E_a; • Режим экстракции; 	<p>-</p>	<p>[121]</p>

А: U(VI)	<ul style="list-style-type: none"> • Реакционная зона; • Коэффициент массопереноса 		
О: Д2ЭГФК в керосине; А: La(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[122]
О: Д2ЭГФК в н-додекане; А: $^{241}\text{Am(III)}$ и $^{152, 154}\text{Eu(III)}$	<ul style="list-style-type: none"> • Режим экстракции; • Коэффициент массопереноса; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель; • Сравнение скорости извлечения катионов Am(III), Eu(III) 	[112]
О: Д2ЭГФК в сульфонированном керосине; А: Pr(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Коэффициент массопередачи k_{oa}, k_{ao}; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм извлечения и кинетическая модель 	[113]
О: Д2ЭГФК в керосине; А: La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Режим экстракции; • J 	<ul style="list-style-type: none"> • Оценка возможности кинетического разделения Ln(III) 	[114]
О: Д2ЭГФК + P350 в сульфонированном керосине; А: La(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Реакционная зона 	-	[116]
О: Д2ЭГФК в керосине; А: U(VI)	<ul style="list-style-type: none"> • Режим экстракции; • Константа скорости реакции; 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и реэкстракции и кинетическая модель 	[117]

	<ul style="list-style-type: none"> • Порядок реакции, R_f, k_f; • Реакционная зона; • Скорость рекстракции 		
<p>О: Д2ЭГФК в CCl_4;</p> <p>А: Ln(III), An(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Режим экстракции; • Коэффициент массопереноса 	<ul style="list-style-type: none"> • Оценка возможности кинетического разделения Ln и An; • Корреляция между константами устойчивости комплексов и скоростью экстракции; • Влияние водорастворимых лигандов 	[118]
<p>О: Д2ЭГФК в керосине;</p> <p>А: Nd(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Коэффициент массопередачи; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм извлечения и кинетическая модель 	[119]
<p>О: DIDPA в бензоле, толуоле или н-гептане;</p> <p>А: Nd(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f • Режим экстракции; • Коэффициент массопередачи 	<ul style="list-style-type: none"> • Влияние растворителя 	[123]
<p>О: ЕНРНА в толуоле;</p> <p>А: Nd(III), Pr(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Режим экстракции; • Влияние вязкости растворителя; • J/c; • Коэффициенты массопереноса; • Возможность кинетического разделе- 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель; • Сравнение скорости экстракции катионов Nd(III) and Pr(III) 	[124]

	ния		
О: НЕНЕНР в сульфонированном керосине; А: Nd(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • k_{obs}; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[125]
О: НЕНЕНР в керосине; А: Lu(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • Режим экстракции; • E_a; • Коэффициенты массопереноса; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[126]
О: НЕНЕНР в изооктаноле; А: Yb(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • Режим экстракции; • E_a; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[127]
О: ДЕНЕНР в н-гептане; А: Ce(IV)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Коэффициенты массопереноса; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[128]
О: DMHMP в керосине;	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель; 	[129]

<p>A: U(VI), Th(IV)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • E_a; • Режим экстракции; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Сравнение скорости извлечения катионов U(VI), Th(IV) 	
<p>O: Суанех 272 в различных растворителях; A: Yb(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Коэффициент массопереноса 	<ul style="list-style-type: none"> • Влияние разбавителя; • Межфазные свойства экстрагента; • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[130,131]
<p>O: Суанех 272 в керосине; A: Sm(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[132]
<p>O: Суанех 921 в керосине; A: Nd(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Кинетика реэкстракции; • k_{obs}; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель; • Межфазные свойства экстрагента 	[133]
<p>O: P227 в н-гептане; A: Lu(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Коэффициент массопереноса; 	<ul style="list-style-type: none"> • Влияние кинетики на противоточную экстракцию; • Сравнение времени равновесия для P227, P507 и Суанех 272 	[85]

	<ul style="list-style-type: none"> • Реакционная зона; • Кинетика экстракции 		
<p>О: DOPPA + ТОРО в керосине;</p> <p>А: U(VI), U(IV), Ln(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Скорость экстракции 	<ul style="list-style-type: none"> • Сравнение скорости извлечения катионов U(IV), Ln(III) 	[134]
<p>О: DEPA + ТОРО в н-додекане;</p> <p>А: U(VI)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • E_a; • Влияние гуминовых кислот и пеногасителей на кинетику экстракции; • J/c; • Коэффициент массопереноса 	-	[135]
<p>О: Суанех 923 (ТОРО) в гептане;</p> <p>А: La(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель; 	[136]
<p>О: ТТА + Ph₃AsO в хлороформе;</p> <p>А: ¹⁵², ¹⁵⁴Eu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • E_a; • Режим экстракции; • k_{obs}; • Порядок реакции 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм извлечения и кинетическая модель 	[137]
<p>О: ТТА + Ph₃AsO в хлороформе;</p> <p>А: ¹⁵², ¹⁵⁴Eu(III), ²⁴¹Am(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • E_a; • k_{obs}; • Константа скорости; • Порядок реакции 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель; • Сравнение скоростей экстракции для катионов Am(III), Eu(III); • Оценка влияния фонового электролита на скорость экс- 	[138]

		тракции	
<p>О: ТТА + Ph₃AsO в хлороформе; А: ²⁴¹Am(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • E_a; • k_{obs}; • Константа скорости; • Порядок реакции 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель; • Сравнение параметров и механизма экстракции Am(III), Eu(III) 	[140]
<p>О: Производные каликсаренов в хлороформе А: Eu(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • Режим экстракции; • Число Хатта; • Коэффициент массопереноса; • Реакционная зона 	-	[141]
<p>О: t-Bu[4]CH₂COOH в хлороформе; А: Nd(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Коэффициент массопередачи; • Реакционная зона; • Кинетика реэкстракции; • Поверхностное натяжение 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[142]
<p>О: ВТР в ТРН/1-octanol (70:30 об.); А: ²⁴¹Am(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Режим экстракции; • J/c; • Кинетика реэкстракции; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм извлечения и кинетическая модель 	[143]

<p>О: ДМДОГЭМА в ТРН; А: $^{241}\text{Am(III)}$, Ln(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Режим экстракции; • Влияние катиона на кинетику экстракции; • J/c; • Коэффициент массопереноса 	<ul style="list-style-type: none"> • Корреляция между равновесными коэффициентами распределения и скоростью экстракции; • Сравнение скоростей экстракции для катионов Am(III), Ln(III) 	[144]
<p>О: DDTPA в толуоле А: Eu(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций; • Режим экстракции 	-	[235]
<p>О: Amine N1923 sulfate в н-гептане с изоктанолом; А: Th(IV)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Коэффициент массопереноса; • Реакционная зона; 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель; • Межфазные свойства экстрагента; 	[236]
<p>О: Cyanex 302 в гептане; А: Gd(III), La(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель; • Сравнение скоростей экстракции для катионов Gd(III), La(III) 	[237]

П5. Работы по исследованию кинетики экстракции методом движущейся капли. **А:** катион(ы) в водной фазе, **О:** разбавитель и экстрагент в органической фазе.

Экстракционная система	Определяемые параметры	Химические выводы	Ссылка
О: Суапех 272 или Суапех 301 в керосине; А: Се(IV)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • Режим экстракции; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Эффект замены донорных атомов кислорода на атомы серы в экстрагенте 	[146]
О: ТБФ в керосине; А: U(VI), U(IV), Th(IV)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакции, R_f, k_f; 	<ul style="list-style-type: none"> • Сравнение скорости извлечения U(IV), U(VI) и Th(IV); 	[148]
О: ТБФ в керосине; А: Th(IV)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакции, k_f; • E_a 	-	[149]
О: Д2ЭГФК в керосине; А: Gd(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Соответствующие порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[150]
О: Д2ЭГФК или Суапех 301 в керосине; А: Gd(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Соответствующие порядки реакции, R_f, k_f; • Влияние одновременного присутствия Sm(III); • Кинетика осаждения 	<ul style="list-style-type: none"> • Сравнение скорости извлечения для экстрагентов Д2ЭГФК и Суапех 301; • Влияние концентрации экстрагента на межфазное натяжение и размеры капель; • Влияние присутствия Sm(III) в водной фазе на скорость прямой экстракции Gd(III) 	[151]
О: Д2ЭГФК или Суапех 301 в керосине;	<ul style="list-style-type: none"> • Corresponding orders, R_f, k_f, k_d; • Кинетика реэкстракции; 	<ul style="list-style-type: none"> • Эффект замены жестких оснований Пирсона (Д2ЭГФК) на более мягкие (Суапех 301) 	[152]

A: Sm(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Реакционная зона 		
O: Суанех 272 в толуоле; A: La(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакции, R_f, k_f; • E_a 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[153]
O: Aliquat 336 в $[R_4N^+][NO_3^-]$; A: Pr(III), Nd(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Сравнение способов обработки экспериментальных результатов; • Порядки реакций, R_f, k_f; • Режим экстракции 	<ul style="list-style-type: none"> • Взаимное влияние Pr(III) и Nd(III) на скорость извлечения этих катионов; • Оценка возможности разделения с использованием кинетического эффекта; • Влияние водорастворимого лиганда ДТРА; • Механизм экстракции и кинетическая модель 	[154]
O: НЕНЕНР в гептане; A: La(III), Gd(III), Ho(III), Lu(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Реакционная зона 	<ul style="list-style-type: none"> • Взаимное влияние La(III), Gd(III), Ho(III) и Lu(III) на скорость экстракции этих катионов; • Сравнение скоростей экстракции La(III), Gd(III), Ho(III) и Lu(III); • Механизм экстракции и кинетическая модель; • Оценка возможности разделения с использованием кинетического эффекта 	[155]
O: TPPO в толуоле; A: U(VI)	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакций, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции; • Кинетика отгонки; • Реакционная зона 	-	[156]

<p>O: Alamine 336 в керосине + деканоле;</p> <p>A: U(VI)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Порядки реакции, R_f, k_f; • E_a; • Режим экстракции 	<ul style="list-style-type: none"> • Механизм экстракции и кинетическая модель 	<p>[238]</p>
--	---	---	--------------

П6. Кинетика микрофлюидной экстракции. А: водная фаза, О: органическая фаза.

Экстракционная система	Определяемые параметры	Химические выводы	Ссылка
<p>О: Д2ЭГФК в н-октаноле; А: Ln(III) (кроме Pm) + ДТПА</p>	<ul style="list-style-type: none"> k_{ao}, k_{oa} 	<ul style="list-style-type: none"> Dу(III) демонстрирует самую медленную кинетику экстракции в условиях TALSPEAK; Быстрее всего извлекается La(III) 	[158]
<p>О: Ln(III) и Am(III) с ВЕРА / НЕНЕНР / Д2ЭГФК в н-додекане; А: ДТПА / НЕДТА</p>	<ul style="list-style-type: none"> k_{ao}, k_{oa}, и k_{obs} 	<ul style="list-style-type: none"> Скорость извлечения уменьшается с увеличением pH; Константы скорости экстракции выше для лантаноидов с большим ионным радиусом 	[159]
<p>О: Aliquat 336 в н-додекане + 1-деканол; А: U(VI)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Эффективность экстракции и рекстракции от времени 	<ul style="list-style-type: none"> Оптимизация параметров извлечения и очистки U(VI) с использованием Aliquat 336 	[162]
<p>О: ТВР в додекане; А: Nd(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Скорость реакции массопереноса первого порядка 	<ul style="list-style-type: none"> Сравнение с лабораторным центробежным контактором показало хорошее соответствие полученных констант скорости экстракции 	[164]
<p>О: ТВР в додекане; А: U(VI)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Коэффициент объемного массопереноса 	<ul style="list-style-type: none"> Исследованы режимы жидкостно-жидкостной экстракции при различных диаметрах трубок, времени контакта фаз и их соотношениях; Показано существование оптимального диаметра трубки, при котором экстракция протекает наиболее эффективно 	[168]
<p>О: ТВР в различных ионных жидкостях; А: U(VI) в HNO₃</p>	<ul style="list-style-type: none"> Коэффициент объемного массопереноса 	<ul style="list-style-type: none"> Протестированы различные ионные жидкости; Исследована зависимость коэффициентов массопереноса от концентрации азотной кислоты 	[239,240]
<p>О: P507 в керосине; А: La(III)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Скорость массопереноса 	<ul style="list-style-type: none"> Найдена оптимальная скорость омыления; Скорость массопереноса увеличивается с ро- 	[170]

		стом начального рН и концентрации P507	
О: Cyanex 572 в Shellsol D70; А: Ln(III) (кроме Pm)	<ul style="list-style-type: none"> • Зависимость эффективности экстракции от времени; • Константа скорости первого порядка 	<ul style="list-style-type: none"> • Была достигнуто разделение легких и тяжелых лантанидов; • Сравнение с объемным методом показало более высокую скорость микрофлюидной экстракции 	[171]
О: ДМДОГЭМА and Д2ЭГФК в Isane IP175; А: La(III), Nd(III), Eu(III), Dy(III), Yb(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Зависимость эффективности экстракции от времени; • ΔH, ΔS, and ΔG 	<ul style="list-style-type: none"> • Результаты микрофлюидной экстракции сравнивались с результатами, полученными при многократной экстракции 	[172]
О: ДМДОГЭМА Д2ЭГФК в Isane IP175; А: Yb(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Эффективность экстракции и реэкстракции от времени; • ΔH, ΔS, and ΔG 	<ul style="list-style-type: none"> • Исследованы различные режимы экстракции и реэкстракции 	[173]

Синтез пиридин-дифосфонатов

Диизопропилфосфонат **1a**: Выход 81%, бесцветная жидкость. ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 6.80 (d, $J = 687.7$ Гц, 1H), 4.70 (ddd, $J = 12.4, 6.1, 2.1$ Гц, 2H), 1.33 (dd, $J = 5.8, 3.5$ Гц, 12H). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ 4.63.

Дициклогексилфосфонат **1b**: Выход 91%, бесцветная жидкость. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 6.86 (d, $J = 688.5$ Гц, 1H), 4.42 (ddt, $J = 13.3, 8.9, 4.7$ Гц, 2H), 1.91 (dd, $J = 8.9, 2.4$ Гц, 4H), 1.73 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Гц, 4H), 1.58 – 1.47 (m, 6H), 1.41 – 1.29 (m, 4H), 1.29 – 1.20 (m, 2H). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ 4.59.

Дипентилфосфонат **1в**: Выход 98%, бесцветная жидкость. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 6.79 (d, $J = 692.3$ Гц, 1H), 4.05 (dtd, $J = 7.8, 6.6, 1.2$ Гц, 4H), 1.68 (p, $J = 7.1, 4\text{H}$), 1.34 (tt, $J = 7.1, 3.4$ Гц, 8H), 0.89 (t, $J = 7.1$ Гц, 6H). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ 7.93.

Бис(2-этилгексил) фосфонат **1г**: Выход 93%, бесцветная жидкость. ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 6.80 (d, $J = 690.9$ Гц, 1H), 3.98 (dq, $J = 7.2, 5.7$ Гц, 4H), 1.58 (p, $J = 6.0$ Гц, 2H), 1.40 (ddd, $J = 17.0, 14.1, 6.7$ Гц, 4H), 1.35 – 1.24 (m, 12H), 0.94 – 0.87 (m, 12H). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ 8.48.

Тетраизопропилпиридин-2,6-диилбис(фосфонат) **Py-PO-iPr**: Выход 80%, бесцветные кристаллы, т.р. 43 °С HR-ESI-MS m/z рассчитан для $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{NO}_6\text{P}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 408.1700, обнаружено 408,1708. ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 8.05 (ddd, $J = 8.1, 5.3, 2.6$ Гц, 2H), 7.88 (ddd, $J = 7.7, 5.2, 2.4$ Гц, 1H), 4.85 (dq, $J = 12.0, 5.7$ Гц, 4H), 1.38 (dd, $J = 6.2, 2.2$ Гц, 12H), 1.32 (dd, $J = 6.2, 2.1$ Гц, 12H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 153.59 (dd, $J = 226.7, 22.1$ Гц), 135.45 (t, $J = 11.3$ Гц), 128.83 (dd, $J = 25.3, 3.1$ Гц), 71.53 (d, $J = 6.1$ Гц), 23.56(s), 23.32(s). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ 7.42. ИК ($-\text{P}=\text{O}$, cm^{-1}): 1263, 1250.

Тетрациклогексилпиридин-2,6-диилбис(фосфонат) **Py-PO-cHex**: Выход 73%, бесцветные кристаллы, т.р. 72 °С HR-ESI-MS m/z рассчитан для $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{NO}_6\text{P}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 568.2952, обнаружено 568,2942. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.01 (ddd, $J = 8.1, 5.5, 2.7$ Гц, 2H), 7.83 (tt, $J = 7.7, 5.3$ Гц, 1H), 4.55 (dtd, $J = 12.7, 8.3, 3.8$ Гц, 4H), 1.91 (ddd, $J = 31.9, 13.6, 4.3$ Гц, 8H), 1.78 – 1.66 (m, 9H), 1.61 – 1.42 (m, 9H), 1.32 (ddt, $J = 19.1, 9.3, 3.5$ Гц, 6H), 1.22 (ddd, $J = 23.6, 13.3, 3.4$ Гц, 8H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 153.75 (dd, $J = 226.9, 22.5$ Гц), 135.40 (t, $J = 11.4$ Гц), 128.72 (d, $J = 25.5$ Гц), 76.29 (s), 33.07 (d, $J = 37.1$ Гц), 24.67 (s), 23.04 (s). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ 7.36. ИК ($-\text{P}=\text{O}$, cm^{-1}): 1265, 1254.

Тетрапентилпиридин-2,6-диилбис(фосфонат) **Py-PO-C5**: Выход 75%, бесцветное масло. HR-ESI-MS m/z рассчитан для $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{NO}_6\text{P}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 520.2952, обнаружено 520,2947. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.04 (ddd, $J = 7.6, 5.4, 2.8$ Гц, 2H), 7.89 (tt, $J = 7.9, 5.2$ Гц, 1H), 4.16 (ddq, $J = 30.6, 9.9, 6.7$ Гц, 8H), 1.68 (p, $J = 6.7$ Гц, 8H), 1.38 – 1.26 (m, 16H), 0.86 (t, $J = 7.1$ Гц, 12H). ^{13}C ЯМР

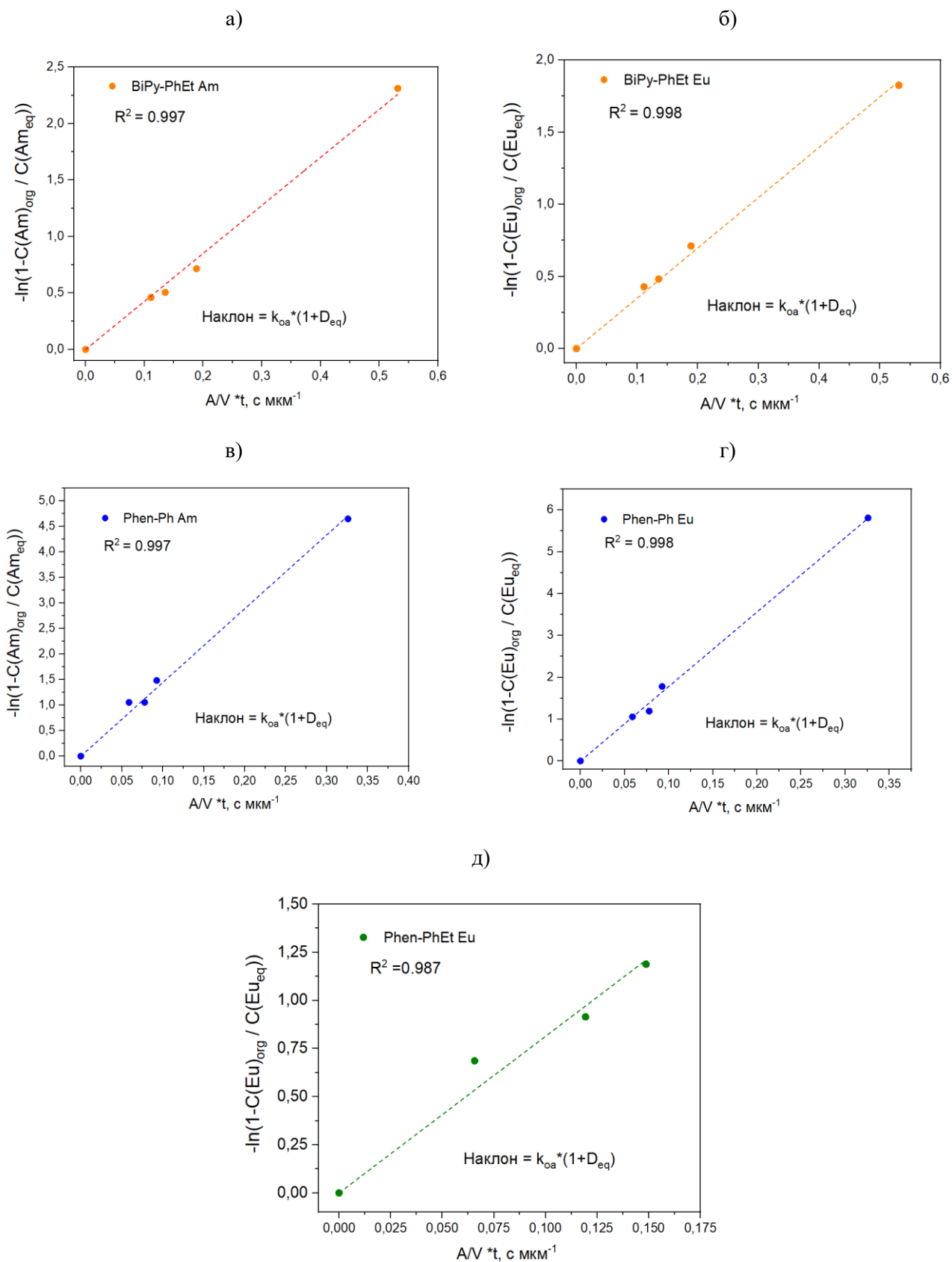
(151 МГц, CDCl₃) δ 152.62 (dd, *J* = 226.0, 22.1 Гц), 135.68 (t, *J* = 11.3 Гц), 129.26 (d, *J* = 22.1 Гц), 66.91 (d, *J* = 6.1 Гц), 29.63 (d, *J* = 5.8 Гц), 27.06 (s), 21.67 (s), 13.38 (s). ³¹P ЯМР (162 МГц, CDCl₃) δ 9.04. ИК(-P=O, см⁻¹): 1263.

Тетраakis(2-этилгексил)пиридин-2,6-диилбис(фосфонат) **Py-PO-2EtHex**: Выход 70%, бесцветное масло. HR-ESI-MS *m/z* рассчитан для C₃₇H₇₂NO₆P₂ [M+H]⁺ 688.4830, обнаружено 688,4821. ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 8.06 (t, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.91 (ddd, *J* = 12.9, 7.9, 5.1 Гц, 1H), 4.09 (ddp, *J* = 33.6, 15.9, 6.0, 5.5 Гц, 8H), 1.60 (dp, *J* = 11.4, 6.0 Гц, 4H), 1.47 – 1.20 (m, 32H), 0.93 – 0.83 (m, 24H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 154.17 (dd, *J* = 266.7, 27.1 Гц), 135.59 (t, *J* = 11.6 Гц), 129.29 (d, *J* = 23.1 Гц), 68.93 (t, *J* = 6.6 Гц), 39.72 (d, *J* = 6.3 Гц), 29.34 (s), 28.36 (d, *J* = 4.5 Гц), 22.68 (d, *J* = 4.8 Гц), 22.45 (s), 13.51 (s), 10.34 (s). ³¹P ЯМР (162 МГц, CDCl₃) δ 9.27. ИК(-P=O, см⁻¹): 1263.

П7 Коэффициенты распределения катионов металлов при экстракции пиридин-дифосфонатами. Органическая фаза: *c*(L) = 0.05 моль л⁻¹ in Ф-3, Водная фаза: *c*(HNO₃) = 3 моль л⁻¹, *c*(M(II)) = 1·10⁻⁴ моль л⁻¹. Температура: 25 °С.

	D(Co)	D(Ni)	D(Cu)	D(Zn)	D(Cd)	D(Pb)
Py-PO-iPr	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	<0.01	0.01 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.8 ± 0.2
Py-PO-cHex	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.21 ± 0.1	0.04 ± 0.01	0.2 ± 0.1
Py-PO-C5	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	<0.01	0.02 ± 0.01	<0.01	0.3 ± 0.1
Py-PO-2EtHex	0.01 ± 0.01	<0.01	0.01 ± 0.01	<0.01	<0.01	0.03 ± 0.01

Микрофлюидная экстракция для диамидов N-гетероциклических кислот



П8 Кинетические данные: водная фаза: HNO_3 3 моль·л⁻¹ с меткой ¹⁵²Eu, ²⁴¹Am, органическая фаза: $c(\text{Phen-Ph})$ или $c(\text{Phen-PhEt}) = 0.01$ моль·л⁻¹, или $c(\text{BiPy-PhEt}) = 0.05$ моль·л⁻¹ в Ф-3, $T = 23 \pm 1$ °C.

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 диссертационного совета МГУ.014.6 к.х.н. Северину Александру Валерьевичу 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. за 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.