

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Герасимов Михаил Алексеевич

**Влияние растворителя и гидрофобных добавок
на экстракцию Am(III), Cm(III) и Ln(III)
N,O-донорными лигандами**

Специальность 1.4.13 Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук Матвеев Петр Игоревич

Москва 2025

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
1. Обзор литературы	10
1.1. Проблемы обращение с ВАО и существующие подходы к решению	10
1.2. Экстракционные системы для разделения Am(III) и Ln(III)	12
1.2.1. Влияние растворителя на параметры экстракционных систем с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот	13
1.2.2. Влияние растворителя на параметры экстракционных систем с диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновых кислот	20
1.2.3. Заключение по разделу 1.2.	25
1.3. Синергетические добавки	27
1.3.1. Ионные жидкости	27
1.3.2. Хлорированный дикарболлид кобальта	36
1.4. Заключение из обзора литературы	42
2. Экспериментальная часть	44
2.1. Реагенты и материалы	44
2.2. Методы	45
2.2.1. Получение комплексных соединений и оценка растворимости	45
2.2.2. Экстракция Am(III) , Cm(III) и Ln(III)	46
2.2.3. Определение стехиометрии комплексов	47
2.2.4. Анализ монокристаллов	48
2.2.5. ^{11}B -ЯМР спектроскопия	48
2.2.6. Спектроскопия КР	49
2.2.7. DFT-расчеты	49
2.2.9. Масс-спектрометрия	49
3. Обсуждение результатов	51
3.1. Влияние растворителя на экстракционную способность Et-HexPh-DAPhenCl	51
3.1.1. Экстракционное разделение Am(III) и Ln(III)	53
3.1.2. Экстракционное разделение Am(III) и Cm(III)	58
3.1.3. Исследование механизма комплексообразования	58
3.1.3.1. Сольватные числа для Am(III) и Eu(III)	58
3.1.3.2. Насыщение органических фаз	59

3.1.3.3. Спектрофотометрическое титрование.....	60
3.1.3.4. Структура комплексных соединений Et-HexPh-PhenCl с Ln(III)	63
3.1.4. Вывод по разделу о влиянии растворителя.....	66
3.2. Гидрофобные добавки.....	68
3.2.1. Стехиометрия комплексных соединений со слабокоординирующими анионами.....	69
3.2.1.1. Комплексные соединения с Et-EtPh-DAPhen	69
3.2.1.2. Комплексные соединения с Et-EtPh-DABiPy	70
3.2.2. Ионные жидкости как растворитель и гидрофобная добавка.....	73
3.2.2.1. Экстракционное разделение Am(III), Cm(III) и Ln(III).....	73
3.2.2.2. Влияние концентрации HNO ₃ и рекстракция Am(III), Eu(III).....	77
3.2.2.3. Исследование механизма комплексообразования.....	79
3.2.2.3.1. Сольватные числа для Am(III) и Eu(III) и насыщение органической фазы.....	79
3.2.2.3.2. Спектрофотометрическое титрование.....	82
3.2.2.3.3. Спектроскопия КР	83
3.2.2.3.4. DFT-расчеты	85
3.2.3. Хлорированный дикарболлид кобальта как модификатор.....	88
3.2.3.1. Экстракционное разделение Am(III) и Eu(III)	88
3.2.3.2. Влияние концентрации HNO ₃	90
3.2.3.3. Экстракционное разделение Am(III) и Ln(III)	92
3.2.3.4. Экстракционное разделение Am(III) и Cm(III).....	94
3.2.3.5. Исследование механизма комплексообразования.....	95
3.2.3.5.1. Сольватные числа для Am(III) и Ln(III)	95
3.2.3.5.2. ¹¹ B-ЯМР спектроскопия.....	97
3.2.3.5.3. Спектроскопия КР	100
3.2.3.5.4. Спектрофотометрия.....	101
3.2.4. Вывод по гидрофобным добавкам	103
3.3. Расчет модельного противоточного каскада по экстракции <i>f</i> -элементов Et-EtPh-DABiPy с гидрофобными добавками.....	105
4. Заключение	107
Выводы	109
Список литературы.....	111
Приложение	124
Благодарности	128

Список сокращений и условных обозначений

РАО	—	радиоактивные отходы
ЯТЦ	—	ядерно-топливный цикл
ОЯТ	—	отработавшее ядерное топливо
ВАО	—	высокоактивные радиоактивные отходы
PUREX	—	Plutonium Uranium Reduction EXtraction
ТБФ	—	н-трибутилфосфат
МА	—	минорные актиниды
ТПЭ	—	трансплутониевые элементы
Ап	—	актиниды
Ln	—	лантаноиды
РЗЭ	—	редкоземельные элементы
ТВЭЛ	—	тепловыделяющий элемент
ЖМКО	—	жесткие и мягкие кислоты и основания
CHON	—	Carbon, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen
D	—	коэффициент распределения
$\alpha(M_1/M_2)$	—	коэффициент разделения
СЧ	—	сольватное число
КЧ	—	координационное число
ε	—	диэлектрическая постоянная
μ	—	дипольный момент
π^*	—	поляризуемость по Камлету-Тафту
η	—	вязкость
DAPhen	—	диамида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты
DABiPy	—	диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты
DPA	—	диамида пиноколиновой кислоты
ИЖ	—	ионная жидкость
F-3	—	1-нитро-3-(трифторметил)бензол
FS-13	—	((трифторметил)сульфонил)бензол
ХДК ⁻	—	хлорированный дикарболлид кобальта
NTf ₂ ⁻	—	бис(трифторметилсульфо)имид
ТОДГА	—	N,N,N',N'-тетра(н-октил)дигликольамид
ТОАНNTf ₂	—	бис[(трифторметил)сульфонил]имид триоктиламмония
Суанех	—	ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота
272	—	
A336 ⁺	—	метилтриоктил аммоний (Аликват-336)
P _{6,6,6,14} ⁺	—	тригексил(тетрадецил)фосфоний
КМФО	—	карбамоилметилфосфиноксид
TSIL	—	Task Specific Ionic Liquids
ПЭГ	—	полиэтиленгликоль
C ₆ mim ⁺	—	1-гексил-3-метилимидазолий
C ₈ mim ⁺	—	1-октил-3-метилимидазолий
BMP ⁺	—	1-бутил-3-метилпирролидиний
ImP ²⁺	—	1-Метил-3-(4-(трибутилфосфонио)бутил)-1H-имидазол-3-ий
HRMS ESI	—	масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электрораспылением
РСА	—	рентгеноструктурный анализ
ЯМР	—	спектроскопия ядерно-магнитного резонанса
КР	—	спектроскопия комбинационного рассеяния

Введение

Актуальность исследования

Проблеме антропогенного воздействия на окружающую среду в последнее время уделяется особое внимание. Снизить влияние человеческой деятельности на климат за счёт уменьшения выбросов углекислого газа в атмосферу можно, повышая долю использования экологичных источников электроэнергии. Одним из наиболее эффективных источников является ядерная энергетика. Для её использования повсеместно необходимо решить ряд ключевых задач, одной из которой является реализация концепции замкнутого ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Важным этапом в данном случае является решение проблемы обращения с высокоактивными отходами (ВАО), образующимися при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Наиболее перспективным решением данной проблемы являются фракционирование ВАО с целью вовлечения некоторых компонентов обратно в ЯТЦ и создание специальных хранилищ для иммобилизации радиоактивных отходов (РАО).

Извлечение компонентов из ВАО – сложная и амбициозная задача ввиду большого количества присутствующих химических элементов и разнообразия их форм в растворах ВАО. В технологической практике отдают предпочтение жидкостной экстракции как одному из наиболее эффективным методов разделения.

В настоящее время предложено множество вариаций экстракционных систем для разделения минорных актинидов (Am, Cm, Np) и лантаноидов – необходимой стадии в концепции фракционирования и трансмутации. У всех разработанных систем существуют недостатки, такие как, многостадийный синтез экстрагента, фазовая нестабильность, малая радиолитическая и гидролитическая стойкости компонентов. По этой причине поиск подходящего экстрагента и органического растворителя является актуальной задачей.

В качестве перспективных экстрагентов рассматриваются диамины 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (DAPhen) и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (DABiPy), содержащие «жесткие» амидные атомы кислорода и «мягкие» атомы азота в составе используемого гетероцикла (согласно теории ЖМКО Пирсона). Этот класс экстрагентов обладает высокой гидролитической и радиационной устойчивостью, а также селективностью к актинидам в присутствии лантаноидов. Кроме того, эти соединения способны быстро связывать трехвалентные f -элементы в азотнокислых растворах, что также расширяет возможности их использования на практике. Данные органические молекулы могут быть модифицированы путем варьирования заместителей при амидных атомах азота или введением дополнительных групп в гетероциклический фрагмент.

Органический растворитель составляет основную часть органической фазы, поэтому актуальным вопросом остается его выбор, в том числе с учетом требований безопасности. Подбор эффективного растворителя имеет ключевое значение, поскольку он способен существенно повысить экстракционную способность системы и, тем самым, снизить необходимую рабочую концентрацию экстрагента. Это позволяет экономить экстрагент, что особенно важно при использовании новых, синтетически сложных и дорогостоящих соединений.

На данный момент перспективными растворителями для диамидов N-гетероциклических кислот считаются полярные фторорганические соединения, например, 1-нитро-3-(трифторметил)бензол (F-3) или ((трифторметил)сульфонил)бензол (FS-13). Несмотря на наличие фтора в составе молекулы и возможную коррозию оборудования при технологической эксплуатации, данные растворители успешно прошли динамические испытания процессов для переработки ВАО. Однако, вопрос их применения до сих пор остается дискуссионным.

Также исследуются возможности использования «зеленых» растворителей, например, ионных жидкостей (ИЖ). Это жидкие при комнатной температуре расплавы органических солей. При использовании ионных жидкостей в качестве растворителей может значительно повышаться эффективность разделения $An(III)$ и $Ln(III)$ N,O-донорными экстрагентами. Перспективность их применения ограничивается только лабораторными экспериментами, ввиду ряда проблем: высокой вязкости данных соединений, долгого установления экстракционного равновесия и трудностью повторного использования.

При разработке экстракционной системы необходимо исследовать множество комбинаций экстрагентов и растворителей для поиска оптимального разделения, что создает большие временные затраты, даже в случае модельных экспериментов в лаборатории. В таком случае, можно выбрать экстракционную систему, которая отвечает наибольшему количеству требований и, как один из возможных подходов, модернизировать ее с помощью синергетических добавок.

Данная работа посвящена изучению подходов к модификации экстракционных систем на основе N,O-донорных экстрагентов за счет изменения состава органической фазы, а именно замены органического растворителя или введения гидрофобных добавок.

Целью данной работы являлось установление целесообразности модификации состава органической фазы, а именно замены растворителя или добавления гидрофобных соединений (на примере хлорированного дикарболлида кобальта и ионных жидкостей), в

экстракционных системах на основе N,O-донорных экстрагентов для разделения Am(III), Cm(III) и Ln(III).

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

1. Установление экстракционных свойств диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты по отношению к Am(III), Cm(III) и Ln(III) в различных растворителях и в присутствии гидрофобных добавок;
2. Установление стехиометрии комплексных соединений *f*-элементов с N,O-донорными экстрагентами в различных растворителях и в присутствии гидрофобных добавок;
3. Установление состава комплексов N,O-донорных экстрагентов с Ln(III) в твердой фазе со слабокоординирующими анионами;
4. Оценка параметров полнопроточного процесса по выделению Am(III) в присутствии гидрофобных добавок в органической фазе.

Научная новизна

В работе **впервые**:

1. Установлено влияние ионной жидкости как растворителя на коэффициенты распределения и коэффициенты разделения An(III) и Ln(III) N,O-донорными экстрагентами на основе бипиридина и фенантролина;
2. Показано, что добавка 0,25М ионной жидкости C₄mimNTf₂ в F-3 в случае N,N'-диэтил-N,N'-бис(4-этилфенил)-диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты приводит к увеличению эффективности извлечения Am(III), Cm(III) и Ln(III);
3. Установлены кристаллические структуры комплексных соединений Eu(III) и Nd(III) с перхлорат-анионом для диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с различной стехиометрией;
4. Установлено, что ХДК⁻ и NTf₂⁻ являются внешнесферными анионами в комплексных соединениях N,O-донорных лигандов с *f*-элементами со стехиометрией 1:2 (металл:лиганд).

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Показана возможность применения ионных жидкостей в качестве модификатора экстракционных систем на основе диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты;
2. Показано, что гидрофобные добавки CsХДК и C₄mimNTf₂ увеличивают селективность N,O-донорных экстрагентов к An(III) в присутствии Ln(III);
3. Изучены структурные особенности комплексных соединений Eu(III) и Nd(III) с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в присутствии слабокоординирующих анионов;

4. Использование ионной жидкости в качестве гидрофобной добавки повышает фазовую устойчивость экстракционной системы на основе 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, позволяет сократить теоретическое число ступеней и уменьшить необходимые потоки органической фазы, промывного раствора в технологической схеме для полного разделения An(III) и Ln(III).

Положения, выносимые на защиту:

1. Наибольшая эффективность извлечения An(III) и Ln(III) изученными N,O-донорными экстрагентами наблюдается в наиболее полярных молекулярных растворителях (F-3, нитробензол) и в ионной жидкости C₄mimNTf₂;
2. Добавка ионной жидкости и CsXДК к растворителю F-3 повышает эффективность извлечения Am(III), Cm(III) и Ln(III) N,N'-диэтил-N,N'-бис(4-этилфенил)-диамином 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и N,N'-диэтил-N,N'-бис(4-этилфенил)-диамином 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты;
3. Использование гидрофобных добавок (CsXДК и C₄mimNTf₂) и диаминов N-гетероциклических кислот в F-3 увеличивает коэффициенты разделения Am/Ln и не влияет на коэффициенты разделения Am/Cm из растворов 3М HNO₃;
4. Присутствие гидрофобных добавок смещает равновесие комплексообразования f-элементов N,O-донорными экстрагентами в сторону образования соединений с соотношением металл:лиганд равным 1:2, при этом слабокоординирующий анион находится во внешней координационной сфере металла.

Методология и методы исследования

В работе использовали следующие инструментальные методы исследования: гамма-спектрометрия, альфа-спектрометрия, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия ядерно-магнитного резонанса, масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электрораспылением, рентгеноструктурный анализ, спектрофотометрия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии. Химия ядерного топлива. 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 проведены критический обзор литературы, постановка цели и задач работы, синтез комплексных соединений лантаноидов(III) с N,O-донорными экстрагентами и получение монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, проведение всех экстракционных экспериментов, анализ и обработка экспериментальных данных, в том числе спектроскопии комбинационного рассеяния, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и подготовка основных публикаций по выполненной работе. Личный вклад автора в совместные публикации основополагающий.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены на следующих российских и международных научных конференциях в виде устных или стендовых докладов: X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 2022, стендовый доклад), XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023, устный доклад), XXII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+» (Можайский район Московской области, 2023, стендовый доклад), XXXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (Москва, 2024, устный и стендовый доклад), XIth DAE-BRNS Symposium on Emerging Trends in Separation Science and Technology (Мумбаи, Индия, 2024, устный доклад), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сочи, 2024, стендовый доклад), 2-я Школа молодых ученых «Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла» (Бекасово, 2024, 2 стендовых доклада), XXXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (Москва, 2025, устный доклад).

Публикации

Основные результаты, положения и выводы диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности и отрасли наук.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 128 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, за-

ключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Список цитируемой литературы содержит 150 наименований. Работа содержит 29 таблиц и 56 рисунков.

1. Обзор литературы

1.1. Проблемы обращение с ВАО и существующие подходы к решению

Одной из ключевых проблем атомной энергетики, мешающей активному использованию этого источника электроэнергии, является образование ВАО, эффективное обращение с которыми требует создания новых подходов и технологических решений. В настоящее время в Российской Федерации происходит переход к двухкомпонентному ЯТЦ, предполагающего глубокую переработку ОЯТ с целью извлечения всех актинидов, которые могут быть повторно использованы в качестве топлива для реакторов на быстрых нейтронах. Вместе с этим будет достигаться и минимизации объемов РАО, которые будут направляться на захоронение [1–3]. Дополнительно важным частью является достижение радиационной эквивалентности захораниваемых отходов и извлекаемых природных радионуклидов при добыче урана. Для замыкания ЯТЦ требуется создание новых высокоэффективных, экономически выгодных и безопасных методов обращения с ОЯТ [2–7].

Единственный используемый на сегодняшний день способ переработки ОЯТ – PUREX-процесс. ОЯТ растворяют в азотной кислоте и затем из полученных растворов с помощью жидкостной экстракции раствором ТБФ в углеводородном растворителе выделяют уран и плутоний, которые можно повторно использовать в реакторах на тепловых (в виде РЕМИКС-топлива) или быстрых нейтронах (МОКС-топлива) [2,3].

Этот процесс приводит к образованию жидких ВАО – рафината PUREX-процесса, являющегося азотнокислым раствором с высокой удельной активностью, в котором содержатся минорные актиниды (МА) (нептуний, америций, кюрий), продукты деления и нейтронной активации, продукты коррозии оборудования и оболочек ТВЭЛов. Остаточная радиотоксичность после выделения урана и плутония, в основном связана с ^{90}Sr ($T_{1/2}=28,9$ года), ^{129}I ($T_{1/2}=1,6\times 10^7$ лет), ^{137}Cs ($T_{1/2}=30,1$ лет), ^{99}Tc ($T_{1/2}=2,1\times 10^5$ лет) и МА, а именно ^{241}Am ($T_{1/2}=432,6$ года), ^{243}Am ($T_{1/2}=7370$ лет), ^{237}Np ($T_{1/2}=2,1\times 10^6$ лет), ^{245}Cm ($T_{1/2}=8423$ года) и ^{247}Cm ($T_{1/2}=1,6\times 10^7$ лет). В настоящее время работа активно ведется над двумя возможными подходами к обращению с ВАО – иммобилизация и фракционирование МА с последующей трансмутацией [2–4].

Первый – иммобилизация с последующим захоронением всех компонентов ВАО в глубинных хранилищах. Существуют определенные сложности с постройкой хранилищ, обоснованием их безопасности в долгосрочной перспективе и с ресурсными затратами для контролируемого хранения ВАО, а также с необходимостью подбора универсальной и не-

разрушающейся под действием тепловыделения и радиоактивности матрицы, чтобы удерживать радионуклиды очень долгое время. Подбор состава материала для решения данной задачи продолжается до сих пор [8]. Главный недостаток данного подхода, существенно больший объем стекла по сравнению с захоронением без актинидов.

Второй – фракционирование ВАО, который подразумевает выделение радионуклидов из рафината PUREX-процесса в соответствии с их ядерно-физическими или химическими свойствами. Извлечение короткоживущей фракции ^{90}Sr , ^{137}Cs позволяет уменьшить тепловыделение отходов. Выделение минорных актинидов позволяет не только уменьшить время необходимой выдержки ВАО, но и дает возможность их дальнейшей трансмутации до стабильных или короткоживущих радионуклидов в реакторах на быстрых нейтронах. Таким образом, разработка технологии выделения и разделения МА из ВАО является центральной в рамках концепции замкнутого ЯТЦ [2–6].

Для осуществления фракционирования и трансмутации необходима разработка технологии, позволяющей извлекать минорные актиниды в присутствии лантаноидов, которые обладают высокими сечениями захватами нейтронов, т.е. являются нейтронными ядами (Таблица 1). Выделение америция можно проводить в ходе последовательных экстракционных процессов, или непосредственно из PUREX-рафината [3,5,7,9–13]. Для этого необходимо выделять америций на фоне других актинидов и трехвалентных лантаноидов, которые обычно соэкстрагируются вместе с америцием, – это сложная задача, ввиду схожести физико-химических свойств данных элементов, а именно близости значений ионных радиусов и общей степени окисления +3. Дополнительно данная задача усложняется тем, что в зависимости от степени выгорания ядерного топлива, содержание лантаноидов выше в 20-50 раз, чем актинидов [2,5].

Таблица 1. Основные осколочные нейтронные яды и их характеристика [5]

Нуклид	Сечение захвата нейтронов, барн	Выход, %	$T_{1/2}$
^{135}Xe	$2,65 \times 10^6$	6,61	9,2 ч
^{147}Pm	168	2,23	2,62 года
^{149}Sm	$4,01 \times 10^4$	1,10	стабилен
^{151}Eu	$9,2 \times 10^3$	–	5×10^{18} лет
^{151}Sm	$1,53 \times 10^4$	0,42	88,8 лет
^{155}Gd	$6,07 \times 10^4$	0,05	стабилен
^{157}Gd	$2,54 \times 10^5$	0,015	стабилен

Дополнительной сложной задачей является разделение Am(III) и Cm(III), соседних элементов в таблице Менделеева. Cm(III) обладает высокой нейтронной эмиссией, что делает проблематичным использование его в качестве топлива в реакторах на быстрых нейтронах. Следовательно, его также необходимо отделять от элементов, которые планируется использовать при фабрикации нового топлива. Разделение дополнительно осложняется близостью ионных радиусов Am(III), Cm(III) к радиусам лантаноидов, а именно Nd(III) и Sm(III), соответственно [10,13–15].

Для разделения Am(III), Cm(III) и Ln(III) можно применять окислительно-осадительную технологию [16,17], хроматографию [17–20] и жидкостную экстракцию. Последний подход наиболее удобен и перспективен с точки зрения химической технологии, ввиду легкости масштабирования и возможности повторного использования растворителя и экстрагента. В настоящее время разработка высокоселективных экстракционных систем для выделения Am(III) в присутствии Cm(III) и Ln(III) является одним из основных направлений исследований в современной радиохимии.

1.2. Экстракционные системы для разделения An(III) и Ln(III)

MA и Ln(III) имеют схожие ионные радиусы, что усложняет процесс их экстракционного разделения. Благодаря различиям в электронной конфигурации данных элементов можно подобрать молекулу-экстрагент, селективно связывающую трехвалентные актиниды в присутствии лантаноидов. 5*f*-электроны актинидов более делокализованы, что усиливает ковалентность их связей. В случае же лантаноидов 4*f*-электроны более экранированы, в связи с этим для этих элементов более характерно ионное взаимодействие с экстрагентами [2–7,10,14].

Следовательно, для селективного выделения трёхвалентных актинидов в органическую фазу перспективными представляются экстрагенты, содержащие донорные атомы азота и серы (относящиеся к «мягким» атомам по теории ЖМКО Пирсона), а также функциональные группы, такие как C=O и P=O, являющиеся «жесткими» центрами. В последнее время акцент смещается в сторону использования экстрагентов, содержащих азот и кислород в качестве связывающих центров [21,22]. Причем «мягкие» атомы азота, обладающие высокой протолитической основностью, чаще всего входят в состав гетероциклического фрагмента для понижения основности молекулы экстрагента. Например, можно использовать пиридин [15,23–31], бипиридин [5,15,23,24,27,32–36] или фенантролин [15,24,27,35,37–53]. Данные соединения могут быть модифицированы с целью увеличения селективности к Am(III) в присутствии Cm(III) и Ln(III).

При разработке экстракционной системы (подбор растворителя, выбор структуры экстрагента и условий разделения) нужно учитывать, что экстракционная система должна обладать оптимальной экстракционной способностью и селективностью к целевым компонентам – коэффициент распределения (D) целевого компонента от 1 до 10, а для примесных компонентов <1 и коэффициент разделения (α) должен быть больше 5. Также в полученной экстракционной системе должен быть быстрый выход на равновесное состояние – с учетом непрерывности технологического процесса и малого времени контакта фаз. Равновесие должно достигаться меньше, чем за 10 минут, иначе производительность экстракционной системы для переработки ВАО существенно снижается. Данные требования накладывают существенные ограничения на вариабельность параметров и компонентов экстракционной системы.

В данном обзоре литературы будут рассмотрены экстракционные системы на основе гидрофобных тетрадентатных N,O-донорных соединений на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты для селективного выделения Am(III) из азотнокислых растворов ВАО. Особое внимание будет уделено используемым растворителям, структуре экстрагента, параметрам разделения трехвалентных f -элементов и использованию гидрофобных добавок для повышения степени отделения Am(III) от Cm(III) и Ln(III).

1.2.1. Влияние растворителя на параметры экстракционных систем с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот

Гидрофобные производные DAPhen (Рисунок 1), согласно лабораторным исследованиям, обладают широким набором преимуществ для разделения МА и Ln(III). Это обусловлено жестким фенантролиновым остовом, обеспечивающим высокую степень предорганизации молекулы (Рисунок 1а), возможностью образовывать пятичленные хелатные циклы с атомами металла (Рисунок 2б) [50] и низкой растворимостью в воде (концентрация экстрагента практически не будет меняться при непрерывном технологическом процессе). Дополнительно стоит отметить, что DAPhen слабо протонируются из-за электроноакцепторной способности амидной группы, что позволяет проводить извлечение f -элементов из азотнокислых сред. Что касается механизма связывания f -элементов, данными экстрагентами, предположительно образование комплекса An(III) и Ln(III) происходит на границе раздела органической и водной фаз, за счет замещения иона гидроксония в полости протонированного лиганда на катион металла [24,31].

Замена одного из радикалов в DAPhen на алифатические группы привела к более эффективному разделению f -элементов – $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})=51$ при $D(\text{Am})=10,3$; $D(\text{Eu})=0,2$ для $R_1 - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $R_2=\text{H}$ (Рисунок 1а) [48]. Концентрация экстрагента составляла 8,0 мМ. Раствори-

тель – смесь н-додекана и н-октанола (5:1). В качестве водной фазы использовали смесь 0,1М HClO_4 и 2М LiClO_4 (pH=1). Экстракция из азотнокислых растворов для данного экстрагента рассмотрена не была.

Дополнительно, в данной работе исследованы экстракционные свойства соединения с симметричными алифатическими заместителями – i-Bu-DAPhen с изобутильными группами ($R_1, R_2 = \text{i-Bu}$ (Рисунок 1а)) из слабокислых растворов азотной кислоты (0,01 М). Органическая фаза – 4,0 мМ экстрагента с 2-бромоктановой кислотой в н-додекане. Полученные параметры разделения существенно хуже, чем в случае использования децильных групп: $D(\text{Am})=4,62$; $D(\text{Eu})=1,05$; $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})=4,4$. Это связано со стерическими эффектами, возникающими в присутствии изобутильных групп.

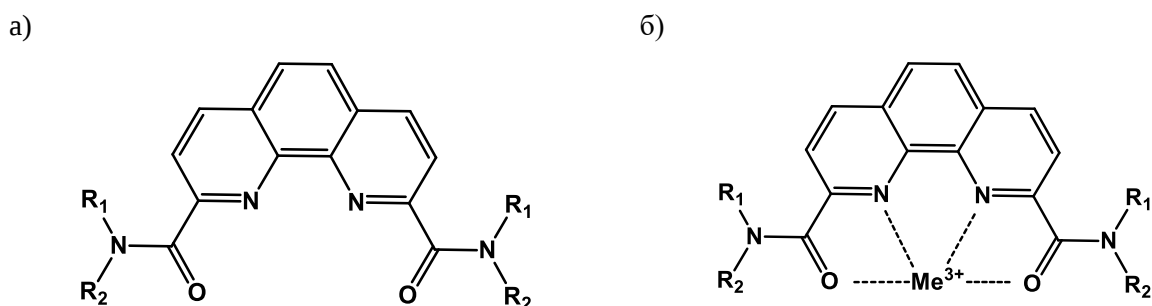


Рисунок 1. Общая структурная формула экстрагента R_1 - R_2 -DAPhen в свободном состоянии (а) и в комплексе (б), где Me^{3+} – трехвалентный f -элемент.

В работе [47] изучали влияние растворителя на экстракционные параметры Dodec-DAPhen (Рисунок 1а) из раствора азотной кислоты с концентрацией 3,0 М, что наиболее приближено к реальной концентрации кислоты в рафинате PUREX-процесса. Результаты представлены в Таблице 2. Полученные данные свидетельствуют о том, что при работе с производными DAPhen в качестве экстрагента для разделения An(III) и Ln(III) предпочтение нужно отдавать высокополярным растворителям, ввиду больших значений коэффициентов распределения и выполнения условия оптимального разделения – $D(\text{Am}) > 1$ и $D(\text{Eu}) < 1$. Для нитробензола и F-3, коэффициенты разделения $\text{Am(III)}/\text{Eu(III)}$ выше, чем при использовании других молекулярных растворителей, рассмотренных в данной работе. При этом – $\alpha(\text{Am}/\text{Eu}) \approx 2$ (Рисунок 2). Время контакта фаз – 3 минуты.

Таблица 2. Экстракционные параметры для производной Dodec-DAPhen с $R_1, R_2=C_{12}H_{25}$ ($C=0,2$ М) из 3М раствора азотной кислоты в различных молекулярных растворителях [47,54]

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	D(Am)	D(Eu)	$\alpha(Am/Eu)$
нитробензол	34,8	4,01	0,46	8,72
2-нитрофенилоктиловый эфир	23,1	1,30	0,21	6,19
F-3	22,3	1,74	0,17	10,24
толуол	2,4	—	0,08	—
2-этил-1-гексано́л	7,7	0,35 ¹	0,05	7,00
н-додекан	2,0			

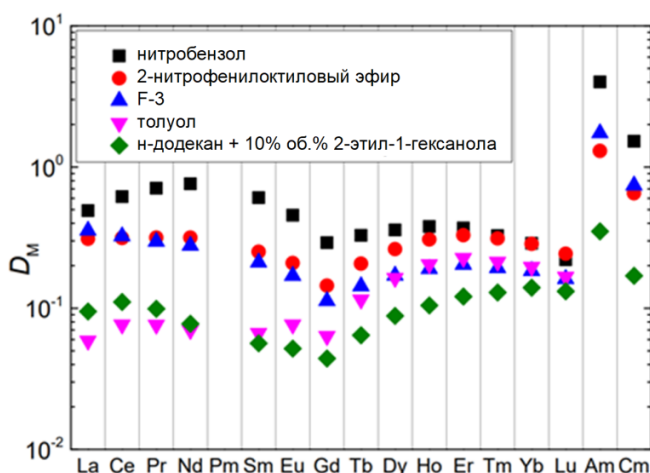


Рисунок 2. Влияние растворителя на коэффициенты распределения Am(III), Cm(III) и Ln(III) для Dodec-DAPhen ($C=0,2$ М) из 3М раствора азотной кислоты в различных молекулярных растворителях с изменениями [47].

Важным является изменение стехиометрии образующихся комплексов в органической фазе при использовании разных растворителей. Показано, что при использовании F-3 сольватные числа (СЧ) по экстрагенту для Am(III) и Cm(III) равняются 1,0 и 1,1, соответственно. Это может свидетельствовать о том, что в данном растворителе преимущественно происходило образование комплексов состава 1:1 (металл:лиганд). СЧ(Ln) менялось от 1,0 до 1,4, причем наибольшее наблюдали для Lu(III), обладающего наименьшим ионным радиусом. При переходе к более полярному растворителю, а именно нитробензолу, СЧ для Am(III) и Ln(III) возрастали от 1,1 до 1,5. При рассмотрении алифатического растворителя н-додекана с добавлением 2-этил-1-гексанола можно заметить, что сольватные числа для Am(III), Cm(III) и Ln(III) менялись от 2,3 до 2,6. Данные значения сложно интерпретировать однозначно. Принимая во внимание максимальные координационные числа исследуемых металлов, вероятно, в данной системе образовывались комплексы бо-

¹ 10% 2-этил-1-гексано́л в н-додекане в качестве растворителя

лее сложного состава, а не $ML_n(NO_3)_3$, где М – *f*-элемент, L – производная DAPhen с R₁, R₂=C₁₂H₂₅, n=1,2.

Недостатком большинства молекулярных растворителей является их токсичность. В последнее время исследуют экстракционные системы, в которых в качестве органического растворителя используются ионные жидкости. Это расплавы органических солей, жидкие при комнатной температуре. Они не горючи, обладают пренебрежимо малым давлением паров, высокой полярностью. Эти соединения имеют большой потенциал использования в технологической практике за счет возможности получения множества производных изменением катионной или анионной части соединения. Эти растворители относят к «зеленым» растворителям, но этот вопрос до сих пор является спорным [55,56].

В работе [45] исследована экстракционная система с тетрадентатным лигандом N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-2,9-диамид-1,10-фенантролином (Et-Tol-DAPhen) в ионной жидкости C₄mimNTf₂ (Рисунок 3). Данное соединение является наиболее исследованным и коммерчески доступным. Показано, что наблюдается значительное усиление как эффективности, так и селективности извлечения ионов металлов лигандом в ИЖ по сравнению с молекулярными растворителями в слабокислых растворах. Максимальный α(Am/Eu) для данной системы был равен 42 при D(Am) ≈ 200, D(Eu) ≈ 4 из 0,1М раствора азотной кислоты. Время установления экстракционного равновесия – 60 минут.

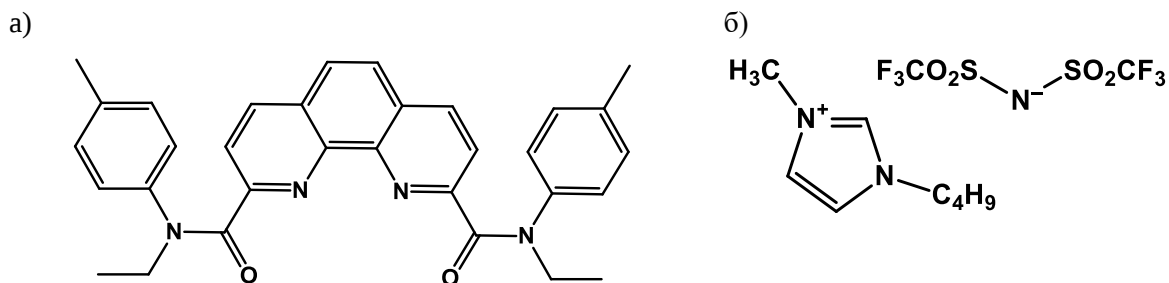


Рисунок 3. Структурные формулы экстрагента Et-Tol-DAPhen (а) и ионной жидкости C₄mimNTf₂ (б).

Работы в данном направлении продолжили [46]. Изучены экстракционные системы с различными алифатическими заместителями (R₁, R₂=C₂H₅, C₄H₉, C₆H₁₃ и C₈H₁₇) при амидных атомах азота в DAPhen (Рисунок 1а) в ионной жидкости C₄mimNTf₂. Показано, что в ряду Et-DAPhen, Bu-DAPhen, Hex-DAPhen и Oct-DAPhen возрастает время установления экстракционного равновесия 10, 40, 120 и 250 минут, а коэффициент разделения Am/Eu составил 58, 45, 33 и 29, соответственно. В итоге, экстрагент с этильными группами продемонстрировал наибольшую селективность и наименьшее время установления экстрак-

ционного равновесия, что может быть связано с отсутствием стерических затруднений и необходимости предорганизации алифатического фрагмента экстрагента.

Для фенантролиновых экстрагентов наблюдали значительное усиление экстракционной способности лигандов в слабокислых растворах ($C(\text{HNO}_3) < 0,1 \text{ M}$). Дополнительно показано, что комплексообразование происходит по катионообменному механизму с образованием соединений с соотношением 1:2 (металл:лиганд) в фазе ионной жидкости [45,46]. Но из-за снижения экстракционных параметров с ростом концентрации HNO_3 исследуемые системы не подходят для разделения An(III) и Ln(III) из сильноокислых растворов ВАО.

В работе [44] исследовали экстракционные свойства асимметричных производных диамидов 1,10-фенантролин-2-9-дикарбоновых кислот ($\text{R}_1=\text{CH}_3$ и $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 или C_4H_9 (Рисунок 1а)) по отношению к U(VI) , Th(IV) и Eu(III) . Вне зависимости от экстрагента показано, что при использовании 1,2-дихлорэтана в качестве растворителя ($\epsilon=10,4$) полученные коэффициенты распределения данных металлов выше, чем в толуоле ($\epsilon=2,3$): $D(\text{U(VI)})=160$ в 2,0-3,0М HNO_3 против $D(\text{U(VI)})=12$ в 1,0-2,0М HNO_3 , соответственно. Что подтверждает важность учета диэлектрической проницаемости при выборе растворителя.

Экстрагенты, в которых одна из алифатических групп амида DAPhen заменена на ароматический фрагмент, например, толил, обладают более высокой селективностью к An(III) по сравнению с Ln(III) . Так в работе [42] экстрагент Et-Tol-DAPhen (Рисунок 3а) в циклогексаноне ($\epsilon=18,3$) продемонстрировал $\alpha(\text{Am/Eu})=40$ в 3,0М растворе HNO_3 . При смене растворителя на более полярный фторированный, а именно F-3 ($\epsilon=22,3$), показана возможность селективного выделения Am(III) из раствора имитатора ВАО при реализации каскадной противоточной экстракции [41]. Оказалось, что данный экстрагент значительно экстрагирует Ln(III) начала ряда, что может быть препятствием для более полного разделения МА и Ln(III) .

Помимо селективности к определенным элементам экстрагенты должны обладать достаточной термо- и радиационной стойкостью, так как разрушение экстрагента во время эксплуатации может менять экстракционные способности системы [57–59]. Для алкиларильных DAPhen показано, что при дозе 400 кГр присутствие азотной кислоты может ингибировать радиолитическое разрушение экстрагента. При повышении дозы облучения возможно образование аддуктов взаимодействия продуктов радиолитического разрушения и радикалов растворителя, например, н-октанола. Причем аддукты взаимодействия могут обладать лучшими экстракционными параметрами в отличие от исходного экстрагента, но все равно это сильно влияет на технологический процесс [57].

Увеличение длины алифатической группы в *n*-положении ароматического кольца в Et-Tol-DAPhen оказывает небольшое влияние на селективность экстракции и повышает гидрофобность соединения. Показано, что в случае Et-EtPh-DAPhen (Рисунок 4а) в растворителе F-3 коэффициент разделения $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})=38$ из раствора 3М HNO_3 . При этом переход к более полярному растворителю нитробензолу ($\epsilon=34,8$) позволил улучшить параметры разделения из азотнокислых растворов $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})=19-99$ [40].

Модификация алифатического фрагмента в молекуле DAPhen может также значительно повысить растворимость экстрагента в молекулярных растворителях [39]. Так введение октильных групп (Oct-Ph-DAPhen) (Рисунок 4б) позволило добиться повышения растворимости экстрагента больше 50 мМ в *n*-октаноле, при этом значительно повысив эффективность извлечения Am(III).

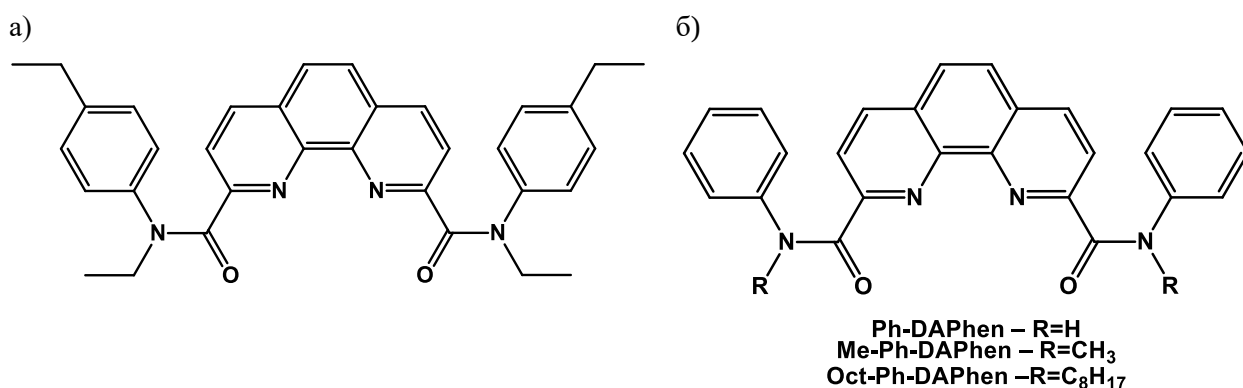


Рисунок 4. Структурные формулы экстрагентов Et-EtPh-DAPhen (а) и R-Ph-DAPhen (б).

Стоит отметить, что во всех исследуемых выше системах на основе DAPhen наблюдали образование комплексов состава 1:1 и 1:2 (металл:лиганд). Причем переход к растворителям с большим значением диэлектрической проницаемости сопровождался преимущественным образованием комплексов 1:2 (металл:лиганд) [39–50].

Логичным продолжением развития структурных изменений производных DAPhen для более эффективного разделения An(III) и Ln(III) стало исследование экстрагентов с циклическими заместителями для уменьшения необходимой энергии предорганизации молекулы. Данный тип экстрагентов оказался крайне эффективным для решения поставленной задачи из сильноокислых растворов HNO_3 . Введение слишком больших заместителей приводило к сильным стерическим эффектам и низкой растворимости соединений в органическом растворителе [37,38,52].

Влияние на связывающие свойства экстрагентов на основе DAPhen оказывают не только заместители при амидных атомах азота, но и заместители фенантролинового остова. Например, введение электроноакцепторных атомов хлора в 4,7-положения ($\text{X}=\text{Cl}$) (Ри-

сунок 5) уменьшало экстракционную способность лиганда. Однако, с увеличением концентрации HNO_3 данные соединения демонстрировали увеличение коэффициентов распределения f -элементов, что отличалось от зависимостей от кислотности водной фазы для незамещенных аналогов, для которых наблюдали максимум в области 3,0 М по HNO_3 с последующим падением при увеличении концентрации до 6,0 М [32,42]. Также введение электроноакцепторных групп увеличивало селективность к Am(III) в присутствии Cm(III). Для незамещенного экстрагента Et-EtPh-DAPhen (Рисунок 4а) $\alpha(\text{Am}/\text{Cm})=2,2-2,8$ в зависимости от концентрации HNO_3 . Введение хлора в 4,7 положения и увеличение длины алифатического фрагмента в n -положении ароматического фрагмента при амидном атоме азота на гексил (N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексилфенил)-диамид 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты – Et-HexPh-DAPhenCl) приводило к увеличению коэффициента разделения примерно в 1,5 раза в растворителе F-3: $\alpha(\text{Am}/\text{Cm})=3,3-6,5$ [32]. Ранее продемонстрировано, что изменение заместителей при амидных группах, а именно в алифатических фрагментах, не сильно влияет на степень разделения МА. Следовательно, именно введение атомов хлора в фенантролиновый фрагмент оказывало влияние на селективное извлечение Am(III) в присутствии Cm(III).

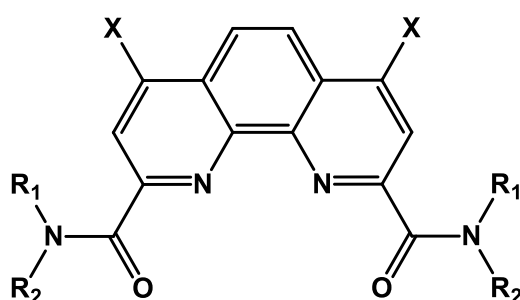


Рисунок 5. Структурная формула 4,7-замещённых экстрагентов $\text{R}_1\text{-R}_2\text{-DAPhenX}$.

Ранее в нашей научной группе исследованы экстракционные свойства экстрагента Et-HexPh-DAPhenCN ($\text{X}=\text{CN}$), в котором в отличие от Et-HexPh-DAEt-HexPh-DAPhenCl, атомы хлора заменены на цианогруппу. Радиационная и гидролитическая стойкости данного соединения сильно выше (до 500 кГр), чем у хлорсодержащего аналога, для которого потерю экстракционных свойств наблюдали при дозах менее 50 кГр. Данный экстрагент показал высокую селективность к Am(III) в присутствии Cm(III): $\alpha(\text{Am}/\text{Cm}) \approx 6$. При этом $\alpha(\text{Am}/\text{Eu}) \approx 40$ из раствора 3,0М HNO_3 в органическом растворителе F-3. Экстракционная система на основе данного экстрагента испытана в динамическом режиме на индикаторных количествах Am(III) и Cm(III) на базе ФГУП «ПО Маяк». Как результат, выделен Am(III) с чистотой 99,5% по Cm(III) с выходом 99,0-99,5% [51]. Дальнейшие противоточ-

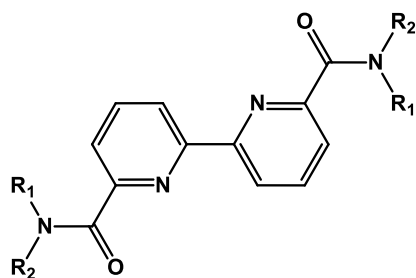
ные испытания с реальными рафинатами PUREX-процесса ОЯТ ВВЭР-1000 подтвердили надежность и эффективность экстракционной системы. Am(III) извлечен из раствора (>99%) с чистотой по Cm(III) > 99,9% [60]. Недостатком данного экстрагента является совместная экстракция Am(III) и начала ряда Ln(III). Таким образом, необходимо предварительное удаление легких РЗЭ, либо увеличение селективности экстрагента к Am(III) в присутствии Ln(III) для использования Et-HexPh-DAPhenCN.

Таким образом, замещенные диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты представляют из себя перспективный класс экстрагентов для селективного извлечения Am(III) из азотнокислых растворов ВАО. Также стоит отметить, что эти соединения полярны и требуют использования растворителей с высокими значениями диэлектрической проницаемости, таких как F-3, нитробензол или ионные жидкости, для более эффективного разделения Am(III), Cm(III) и Ln(III). Поиск оптимальной структурной модификации экстрагента на основе фенантролина и подбор подходящего растворителя для данных соединений продолжают до сих пор, как и с точки зрения расчетных методов [24,31], так и эмпирических подходов.

1.2.2. Влияние растворителя на параметры экстракционных систем с диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновых кислот

Другим представителем тетрадентатных N,O-донорных экстрагентов являются диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновых кислот (DABiPy) (Рисунок 6а). В отличие от фенантролинового остова бипиридиновый фрагмент может вращаться вокруг С-С связи, соединяющей гетероциклы. Важным является то, что более энергетически выгодной конформацией является *анти*-, в которой атомы азота пиридинов расположены по разные стороны С-С связи и для связывания иона металла, необходим разворот молекулы в *син*-конформацию (Рисунок 6б) [61]. В работах [62,63] показано, что смена конформации для комплексообразования увеличивает время установления экстракционного равновесия. Действительно, для DABiPy время необходимое для достижения равновесного состояния системы составляет 10 минут, когда для DAPhen необходимо меньше 5 минут [33]. Переход из *анти*- в *син*-конформацию может происходить и при протонировании лиганда, что можно осуществить в технологической практике с помощью предварительного контакта органической фазы с раствором азотной кислоты.

а)



б)

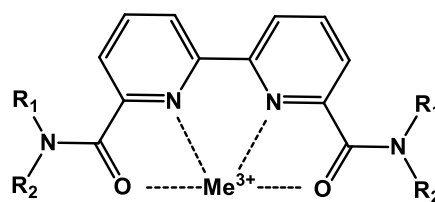


Рисунок 6. Структурная формула R_1 - R_2 -DABiPy в свободном состоянии (а) и в комплексе (б), где Me^{3+} – трехвалентный f -элемент [61].

В работе [64] проведено сравнение экстрагентов DAPhen и DABiPy с метильными заместителями при амидных атомах азота (Me-DAPhen и Me-DABiPy) с точки зрения устойчивости и стехиометрии образующихся комплексов с $Ln(III)$. Показано, что данные соединения могут образовывать комплексы с соотношением металла к лиганду 1:1 и 1:2. Константы устойчивости соответствующих комплексов уменьшались в следующих рядах: Me-DAPhen > Me-DABiPy и Nd(III) > Eu(III). Ступенчатые реакции для комплексов 1:1 и комплексов Nd(III) 1:2 обусловлены как энтальпией, так и энтропией, тогда как для комплексов Eu(III) 1:2 обусловлены только энтропией.

Замена метильных групп на октильные [65] в DABiPy приводила к интересным результатам: с ростом концентрации HNO_3 повышались коэффициенты распределения Eu(III) и Am(III). Стоит отметить, что экстракционные системы с алифатическими группами более селективны к Eu(III) (Таблица 3). Спектрофотометрией показано что в данной системе присутствуют два типа комплексов ML и ML_2 .

Таблица 3. Экстракционные параметры для Oct-DABiPy ($C=0,01M$) в дихлорэтано из азотнокислых растворов [65]

$[HNO_3], M$	$D(Am)$	$D(Eu)$	$\alpha(Am/Eu)$
0,1	0,16	0	0
1	1,08	4,07	0,27
2	0,09	11,11	0,01
3	0,35	2,65	0,13
4	0,71	5	0,14
5	2,13	4,92	0,43
10	4,36	39,35	0,11

В предыдущих исследованиях выявлено, что селективностью к An(III) в присутствии Ln(III) обладают производные DABiPy, в которых присутствуют два типа заместителей – арильный и алкильный. Также по аналогии с экстрагентами на основе DAPhen предпочтительными растворителями являются высокополярные соединения, такие как F-3 или нит-

робензол [23,24,32,33,35,61,66,67]. Показано, что для данного типа экстрагентов с увеличением концентрации азотной кислоты коэффициенты распределения f -элементов симбатно увеличиваются. Следовательно, производные DABiPy перспективные экстрагенты для разделения Am(III), Cm(III) и Ln(III) из сильноокислых растворов азотной кислоты, например, в рамках GANEX-процесса [68,69].

В работах [33,35] исследовано влияние структуры ароматических заместителей при амидных атомах азота на экстракционные свойства тринадцати производных DABiPy. В качестве алифатического заместителя выбраны этильные группы. Показано, что заместители в n -положении фенильного кольца арильного фрагмента влияют на растворимость экстрагента в F-3. Для соединения Et-Ph-DABiPy ($R_1=C_2H_5$, $R_2=C_6H_5$) максимальная растворимость составила 0,03 М. Добавление алифатических групп, таких как этил (Et-EtPh-DABiPy), гексил (Et-HexPh-DABiPy) в ароматический фрагмент заместителя, повышало растворимость до 0,1 М. При этом также значительно улучшались параметры разделения Am(III) и Eu(III) из 5М растворов HNO_3 . При этом длина введенного алкильного заместителя не оказывала сильного влияния на экстракционные параметры (Рисунок 7).

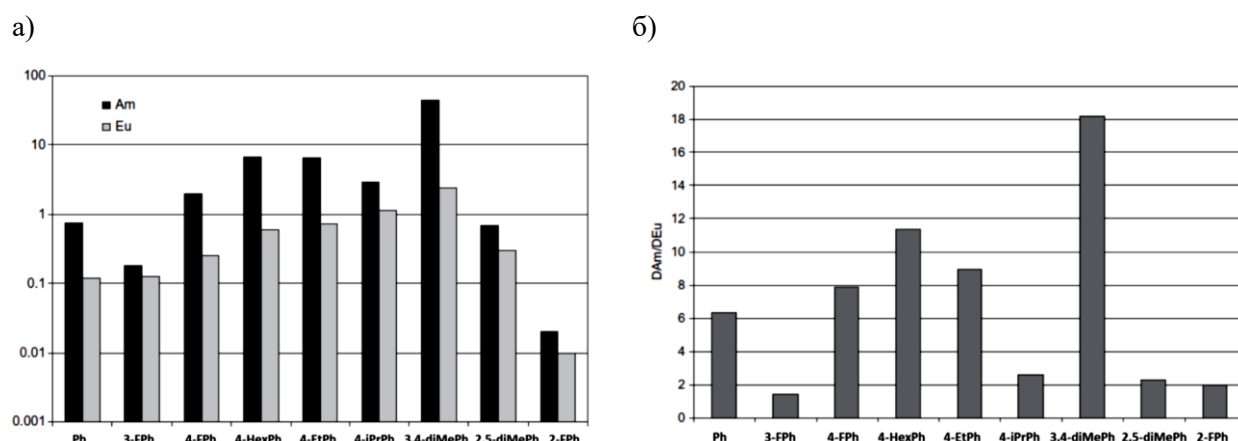


Рисунок 7. $D(Am)$, $D(Eu)$ (а) и $\alpha(Am/Eu)$ (б) для различных производных R_1 - R_2 -DABiPy ($R_1=C_2H_5$, R_2 =значение на оси абсцисс) из 5М HNO_3 с изменениями. Органический растворитель – F-3. Концентрация экстрагента – 0,05 М² [33,35].

Рассмотрено влияние электроноакцепторной группы, а именно фтора, введенного в разные положения фенильного фрагмента ароматического заместителя [33]. Наибольшую селективность к Am(III) в присутствии Eu(III) проявляло соединение, которым фтор находился в n -положении (4-FPh) – $\alpha(Am/Eu)=8$, что больше, чем у аналогичной молекулы без

² для экстрагента Et-Ph-DABiPy $C=0,03M$

атома галогена в структуре. При этом введение фтора в *м*- и *о*-положения значительно уменьшали коэффициент разделения Am(III) и Eu(III) (Рисунок 7).

Следовательно, введение алкильных заместителей в арильный фрагмент более предпочтительно с точки зрения эффективности разделения *f*-элементов. Влияние этих групп не совсем однозначно: добавление двух метильных групп в фенильное кольцо оказывало различное влияние на экстракционные свойства. Замещение в *м*- и *п*-положениях (3,4-diMePh) усиливало селективность к Am ($\alpha(\text{Am}/\text{Eu}) \approx 18$). При введении групп в *о*- и *м*-положения (2,5-diMePh) селективность практически исчезала ($\alpha(\text{Am}/\text{Eu}) \approx 2$) из-за возникновения стерических затруднений.

Следующая работа посвящена влиянию растворителя на экстракционное разделение *f*-элементов соединением Et-HexPh-DABiPy [35]. Рассмотренные растворители – F-3, FS-13, 1,2-дихлорэтан и хлороформ ($\epsilon=22,3$; 29,0; 10,4 и 4,8, соответственно). Исходя из данных, представленных на Рисунке 8, можно заметить, что в основном с ростом диэлектрической проницаемости растворителя экстракционные параметры возрастают. Увеличение коэффициентов разделения может быть связано со структурой растворителя, так как наилучшее разделение наблюдается в ароматических растворителях, в котором возможны супрамолекулярные взаимодействия с ароматической частью экстрагента, например, π - π стэкинг.

Дополнительно проводили экстракцию ряда лантаноидов в различных растворителях (Рисунок 9). Коэффициенты разделения $\alpha(\text{Am}/\text{Ln})$ возрастали от La(III) к Lu(III). Стоит отметить, что экстракционные свойства Et-HexPh-DABiPy в 1,2-дихлорэтано хуже, чем в растворителях FS-13 и F-3.

Для Am(III) и Ln(III) определены значения кажущихся сольватных чисел в 3М растворе HNO₃. Показано, что при переходе к растворителям с большим значением диэлектрической проницаемости (FS-13) сольватные числа возрастают. Также стоит отметить, что полученные СЧ для La(III) и Ce(III) выше, чем для Am(III).

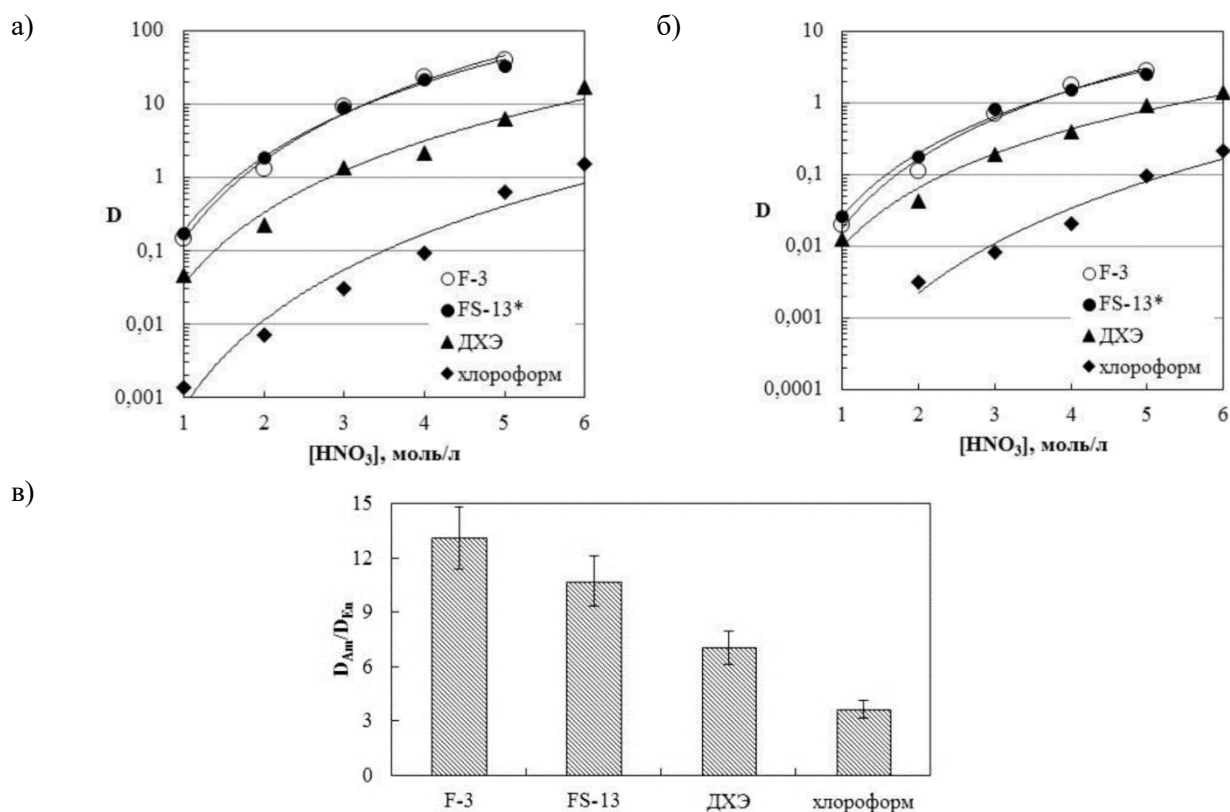


Рисунок 8. $D(Am)$ (а), $D(Eu)$ (б) и $\alpha(Am/Eu)$ для 0,1М раствора Et-НexPh-DABiPy в различных растворителях³ [35].

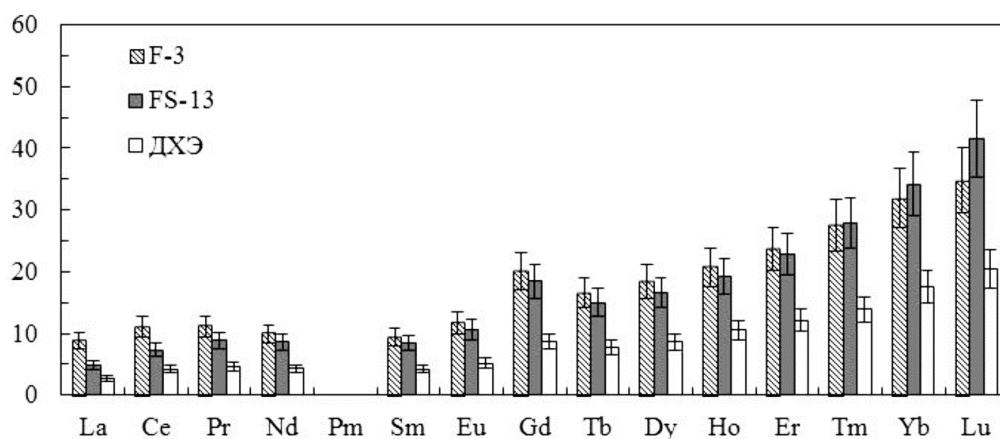


Рисунок 9. Коэффициент разделения Am(III) и Ln(III) для 0,07М раствора Et-НexPh-DABiPy из 3М HNO₃ [35].

Важным является возможность извлечения Am(III) в присутствии Cm(III). Для экстрагента Et-НexPh-DABiPy из азотнокислых растворов – $\alpha(Am/Cm) \approx 2$, что схоже со значениями, полученными для алкил-арильных производных DAPhen. Дополнительно показано, что при повышении концентрации азотной кислоты в водной фазе возрастают коэффициенты распределения An(III) (Таблица 4).

³ для FS-13 концентрация Et-НexPh-DABiPy 0,07 М ввиду максимальной растворимости

Таблица 4. Экстракционные параметры для Am(III), Cm(III) в зависимости от концентрации HNO₃. Органическая фаза: 0,1М раствор Et-HexPh-DABiPy в F-3 [35]

[HNO ₃], М	D(Am)	D(Cm)	α(Am/Cm)
0,5	0,04	0,02	1,5
1	0,2	0,1	2,1
2	1,3	0,7	1,8
3	8,2	3,9	2,1
5	29	15	1,9

Для алкил-арильных производных DABiPy проведены исследования радиационной и термической стойкостей [58,59]. Для Et-EtPh-DABiPy и Et-HexPh-DABiPy во фторированных растворителях F-3 и FS-13 показано повышение плотности и вязкости органической фазы при дозе 500 кГр. Что связано с образованием продуктов димеризации и рекомбинации фрагментов молекул растворителя и экстрагента или радикалов продуктов деградации. Показано, что экстрагент Et-EtPh-DABiPy в растворителе FS-13 демонстрирует наименьшую радиационную стойкость (разрушение 85,6% экстрагента). При переходе к F-3 данный параметр равен 55,7%. Следовательно, растворитель играет влияние на радиационную стойкость экстрагента в органической фазе [58]. Показано, что при атмосферном давлении и 150 °С органическая фаза, состоящая из F-3 или FS-13 и алкил-арильных производных DABiPy, при контакте с 14М раствором HNO₃ практически не меняется, следовательно, данные системы обладают приемлемой для практических целей термической стабильностью. Однако, выявлена низкая фазовая устойчивость в экстракционных системах на основе DABiPy [13,69].

Несмотря на описанные выше недостатки, экстрагенты на основе DABiPy рассматривали как перспективные для разделения An(III) и Ln(III). На ПО «Маяк» проведены динамические испытания для Et-HexPh-DABiPy в F-3 на модельном растворе рафината PUREX-процесса, с включением ²⁴¹Am(III). Технологическая схема включала 20 экстракторов типа «смеситель-отстойник». В результате система показала гидродинамическую неустойчивость: образование осадка во втором блоке (смывка МА) примерно через 10 часов после запуска установки. Следовательно, для практического применения экстракционных систем на основе DABiPy необходима дополнительная модификация: изменение структуры экстрагента, смена растворителя или использование стабилизирующих добавок, препятствующих образованию третьих фаз [13,69].

1.2.3. Заключение по разделу 1.2.

Во всех исследуемых работах показано, что экстракционная способность N,O-донорных соединений в разных растворителях может значительно отличаться. В экстракционных системах с более полярными растворителями, т.е. с большим значением диэлек-

трической проницаемости и поляризуемости, наблюдали увеличение степени разделения МА и Lp(III). Дополнительно, не стоит забывать, что большую часть органической фазы составляет органический растворитель. К нему предъявляется ряд требований – нетоксичность, соответствие CHON-принципу, высокая термическая, гидролитическая и радиационная стойкость (за один рабочий цикл доза составляет единицы кГр, соответственно, для долгого использования компонентов система должна выдерживать дозовые нагрузки до 1 МГр [5,66,70]). Также экстракционная система должна обладать высокой фазовой устойчивостью, что также определяется растворителем, так как данный параметр зависит от количества экстрагента в органической фазе, а растворимость определяется параметрами растворителя и экстрагента. Совокупность этих факторов показывает необходимость ответственного подхода к выбору состава органической фазы, а именно органического растворителя.

Перспективными являются фторорганические растворители [66]. В случае N,O-донорных экстрагентов предпочтительным является высокополярный ароматический растворитель F-3. Вопрос его использования до сих пор остается дискуссионным. Этот растворитель успешно использовали на ПО «Маяк» в рамках UNEX процесса. Недостаток F-3 его растворимость в азотнокислых средах: в диапазоне от 4 до 10М HNO₃ растворимость возрастало от 1,5 до 7,6 г/л, соответственно. Это приводило к существенным потерям растворителя и требовало его добавления во время технологического процесса [66,70].

Другим классом органических растворителей являются ионные жидкости. Показано, что эти соединения обладают меньшей токсичностью, по сравнению с F-3, а также демонстрируют лучшие параметры разделения An(III) и Lp(III) по сравнению с молекулярными растворителями. Несмотря на термическую стабильность ионных жидкостей, радиационная стабильность этих соединений до сих пор вызывает вопросы, ввиду возможностей деградации как катионной, так и анионных частей. При дозах 400 кГр наблюдали небольшую деградацию растворителя, а именно катионной части. Следовательно, может уменьшаться дозовая нагрузка на экстрагент [71–74]. Однако, это может приводить к образованию аддуктов взаимодействия продуктов радиолиза компонентов экстракционной системы, следовательно, к изменению экстракционных свойств системы. Анионная часть более устойчива к радиолизу, но ее деградация в случае NTf₂⁻ может приводить к образованию фторид-анионов, что может негативно сказываться на конструкционных материалах. Ионные жидкости относят к «зеленым» растворителям (что является спорным моментом [55,56]) и активно изучают уже несколько лет с целью применения в радиохимической практике [43,45,46,53,75–79], но дальше лабораторных экспериментов исследования не продвинулись [66].

Также ключевым моментом является вопрос утилизации фторсодержащих соединений (F_3 и ионных жидкостей с анионом NTf_2^- , BF_4^- или PF_6^-), так как они не соответствуют CHON принципу. Основные варианты утилизации фторсодержащих жидкостей – сжигание в плазменном реакторе с добавлением солей кальция (образуются фторид кальция, сульфат кальция, углекислый газ и вода) и переработка в пластиковую матрицу. Первый подход универсальный, но требует высоких энергозатрат, второй – с низким энергопотреблением, но не подходит для переработки ароматических соединений [80]. Другой проблемой является возможное вымывание F^- , образующегося в результате радиолиза растворителя, что может приводить к коррозии оборудования. Однако, при проведении динамических испытаний влияния фторид-аниона на элементы технологической схемы замечено не было [66,70].

1.3. Синергетические добавки

Использование синергетических смесей, т.е. дающих неаддитивное увеличение коэффициентов распределения ионов металлов, является перспективной заменой подхода модификации структуры экстрагента для увеличения селективности к $Am(III)$ в присутствии $Cm(III)$ и $Ln(III)$. Соединения со слабокоординирующими анионами в составе являются наиболее интересными ввиду возможности замещения воды или NO_3^- в экстрагируемом комплексе N,O-донорного лиганда с f -элементом. Что может приводить к образованию более устойчивого и гидрофобного соединения в органической фазе. В данном разделе будут рассмотрены две перспективные добавки – ионные жидкости и CsXДК. Вторая гидрофобная добавка имеет обширный опыт применения в технологической практике.

1.3.1. Ионные жидкости

В предыдущем разделе показано, что применение N,O-донорных экстрагентов подразумевает использование высокополярных растворителей, к которым можно отнести ионные жидкости. Для производных DAPhen при использовании ионных жидкостей на основе катиона имидазолия с алифатическими радикалами с анионом NTf_2^- в качестве растворителя наблюдали лучшее разделение $An(III)$ и $Ln(III)$ [45,46,77,81]. Применение этих растворителей ограничено ввиду высокой вязкости, медленного достижения экстракционного равновесия и низких экстракционных параметров в концентрированных растворах азотной кислоты. Помимо этого, недостатком является их высокая растворимость в воде [76–78,82,83]. Например, для ионной жидкости $C_4mimNTf_2$, являющейся наиболее коммерчески доступной, растворимость в воде составляет 15,7 мМ [83]. Однако, вопрос радиационной стойкости данного типа растворителей полностью не изучен [71–74].

Преимуществом ионных жидкостей является возможность образования синергетических систем, даже при использовании в роли растворителя [84,85]. Например, в работе [85] исследовали экстракцию РЗЭ из растворов HNO_3 с помощью ТБФ и ТОДГА в ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$. Показано, что добавление ТБФ усиливает степень извлечения металлов и повышает селективность к некоторым Ln(III) – $\alpha(\text{Lu/La})=1622$, что выше, чем в экстракционных системах «ТОДГА – 1,2-дихлорэтан» ($\alpha(\text{Lu/La})\approx 200$) и «ТОДГА – $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ » ($\alpha(\text{Lu/La})\approx 0,9$). Установлено, что механизм комплексообразования в случае ионных жидкостей катионообменный [83]. Содержание азотной кислоты влияло на экстракционные параметры: для ТОДГА в ИЖ наблюдали уменьшение коэффициентов распределения в диапазоне концентраций от 1 до 4М HNO_3 , а затем их увеличение при повышении концентрации азотной кислоты до 7М. В присутствии ТБФ зависимость выглядела иначе, наблюдали падение экстракционных параметров с повышением кислотности среды.

Важным является оценка перехода компонентов экстракционной системы между фазами при их контакте. Показано, что в случае $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ и TOAHNTf_2 анионная часть переходит в водную фазу с повышением кислотности среды (Рисунок 10). Предположительно, происходил анионный обмен NTf_2^- на NO_3^- . Повышение концентрации аниона в водной фазе может быть причиной повышения степени извлечения f -элементов из азотнокислых растворов, за счет более выгодного перехода этих анионов обратно в органическую фазу по сравнению с NO_3^- [86]. Анион предположительно расположен во внешней координационной сфере комплекса [83,87].

Ионную жидкость C_6mimPF_6 в сочетании с фосфорорганическими экстрагентами, а именно с ТБФ, ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и Суапех 272, тестировали для разделения Sm(III) и Gd(III) из растворов HNO_3 [88]. Одиночный контакт фаз позволил добиться степени извлечения Gd равной 97,1%, что намного лучше традиционной экстракционной системы на основе керосина в качестве растворителя.

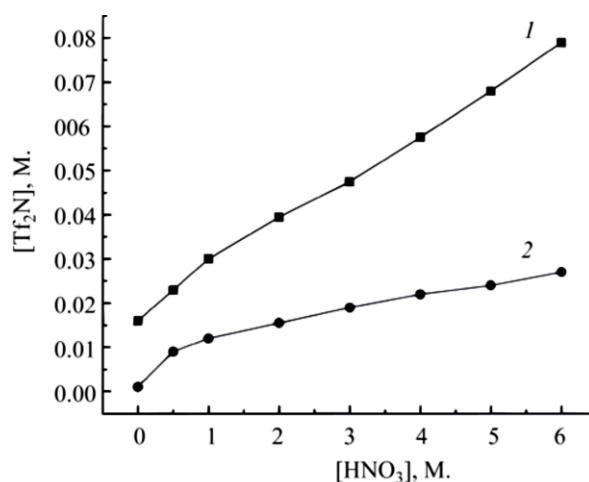
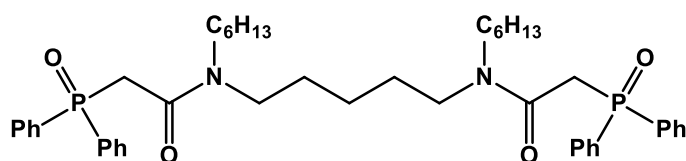


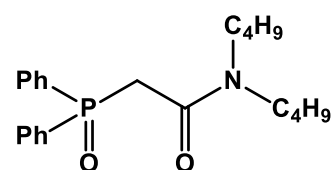
Рисунок 10. Влияние концентрации HNO_3 в водной фазе на концентрацию ионов NTf_2^- в водной фазе при контакте ионных жидкостей $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ (1) и TOAHNTf_2 (2) с водными растворами HNO_3 [86].

Существует подход, в котором используется смесь молекулярных и ионных растворителей, т.е. ионная жидкость рассматривается как добавка. Например, в работе [83] использовали смесь экстрагентов (Рисунок 11а,б) в 1,2-дихлорэтаноле с добавками ионных жидкостей $[\text{ImP}][\text{NTf}_2]_2$ или $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ (Рисунок 11в,г). В данных системах наблюдали синергетический эффект при извлечении Ln(III) из растворов 3М HNO_3 . В случае добавки $[\text{ImP}][\text{NTf}_2]_2$ влияние сильнее, чем при использовании $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$. Общим у всех изучаемых систем является то, что коэффициенты распределения уменьшались от La(III) к Lu(III) и что повышение концентрации HNO_3 в водной фазе снижались $D(\text{Ln})$ для всего ряда.

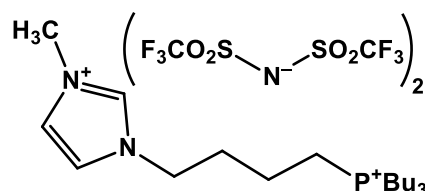
а)



б)



в)



г)

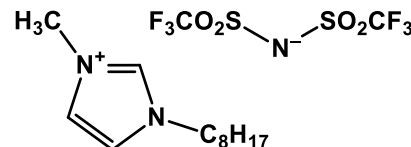


Рисунок 11. Структурные формулы 1,5-N,N'-бис[(дифенилфосфинил)ацетил(гексил)амино]пентана (а), дифенил(дибутилкарбамоилметил) фосфиноксида (б), $[\text{ImP}][\text{NTf}_2]_2$ (в) и $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ (г).

Похожая зависимость от концентрации азотной кислоты наблюдали для производных фосфорилмочевины в 1,2-дихлорэтано, хлороформе и нитробензоле с добавками ионной жидкости $C_4mimNTf_2$. Важным, является то, что в случае использования смеси нитробензола и ИЖ, которая является более полярной, коэффициенты распределения $Ln(III)$ сильно ниже, чем в случае смесей хлороформа или 1,2-дихлорэтана с ИЖ. Следовательно, применение более полярной смеси растворителей приводит к подавлению экстракции $Ln(III)$, что может быть использовано для селективного извлечения $An(III)$. В рамках работы [89] рассмотрена экстракция $U(VI)$, $Th(IV)$ и $Ln(III)$. Предположительно, экстракционное извлечение f -элементов в присутствии ионной жидкости происходит по следующему механизму (1), где L – экстрагент. Нижний индекс (вод.) и (орг.) указывает на то, в какой фазе находится компонент экстракционной системы, водной или органической, соответственно [45,46,83,89–91]:

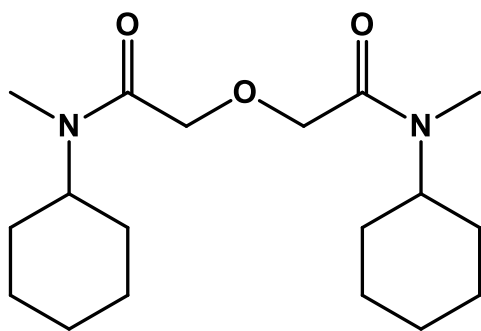


Помимо фосфорсодержащих экстрагентов, синергетический эффект от добавки ионной жидкости выявлен для различных дигликольамидов [91]. Показано, что использование смеси растворителей для DMDCHDGA (Рисунок 12а) позволяет получить более высокие $D(Ln)$ по сравнению с индивидуальными растворителями (Рисунок 12б). Для изученных систем добавка ионной жидкости меняла зависимость экстракционных параметров от концентрации HNO_3 – во всех случаях происходило уменьшение $D(Ln)$ с ростом концентрации кислоты. Вероятно, в присутствии ионных жидкостей образуется молекула $LN^+NTf_2^-$, где L – молекула экстрагента, которая уже участвует в комплексообразовании [87].

Использование смесей ионных жидкостей $C_2mimNTf_2$ и $A336^+$ (четвертичное аммониевое основание) в качестве экстрагента приводило к синергетическому эффекту и позволяло более селективно извлекать $Pr(III)$ и $Dy(III)$ из раствора $Ln(III)$ [92].

Замена анионной части ИЖ с NTf_2^- на ди-2-этилгексилсульфосукцинат в смеси с 1,2-дихлорэтаном [93] приводило к увеличению коэффициентов распределения $Ln(III)$ из растворов 3М азотной кислоты. Обнаружено, что повышение липофильности катионной части ИЖ за счет замены бутильной группы на более длинную алифатическую группу приводит к уменьшению экстракционных параметров, что коррелирует с предложенным механизмом в присутствии ИЖ (1), так как повышение липофильности органического катиона препятствует его переходу в водную фазу.

а)



б)

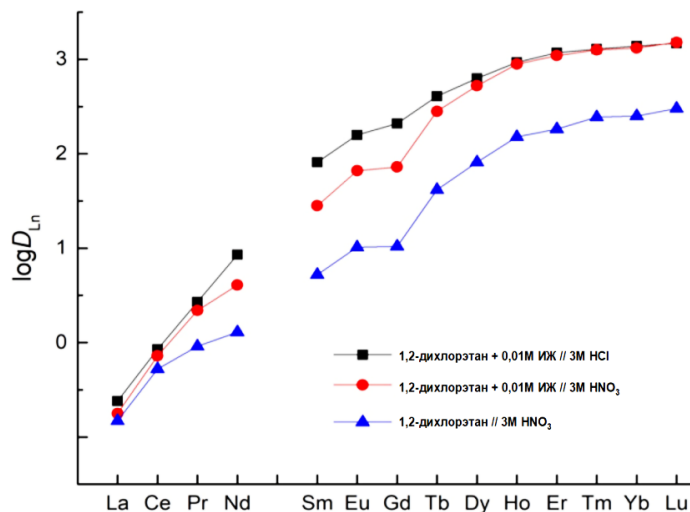


Рисунок 12. Структурная формула N,N'-диметил-N,N'-дициклогексилдигликольамид (DMDCHDGA) (а) и $\log D(Ln)$ для 0,01М DMDCHDGA в различных растворителях с изменениями (б)⁴ [91].

Ионная жидкость состоит из катионной и анионной части, что увеличивает число компонентов экстракционной системы, за счет диссоциации растворителя и возможности взаимодействия между растворителем, экстрагентом или продуктами их деградации. В связи с этим, еще одним подходом модификации экстракционной системы является объединение преимуществ ионных жидкостей, как растворителя, и экстрагентов, а именно синтез новых соединений TSIL (Task-specific ionic liquid) [43,94–104]. Несмотря на то, что данный подход только начинает развиваться, полученные на данный момент соединения демонстрируют значительные преимущества их использования вместо традиционных нейтральных экстрагентов. Также вариативность обеих частей ионной жидкости позволяет контролировать свойства полученных соединений, такие как гидрофобность, вязкость, радиационная стойкость (Таблица 5). Очевидно, что здесь речь идёт о синтезе нового экстрагента.

⁴ Для $C_4mimNTf_2$ как растворителя данные не представлены, так как значения $D(Ln) < 10^{-2}$

Таблица 5. Структура TSIL, преимущества и недостатки экстракционных систем на их основе и механизм связывания металлов

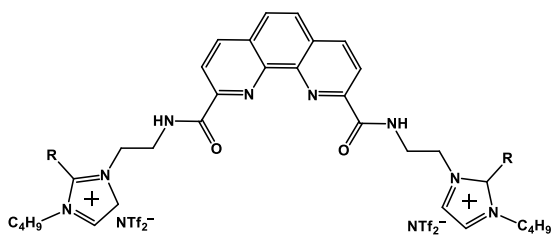
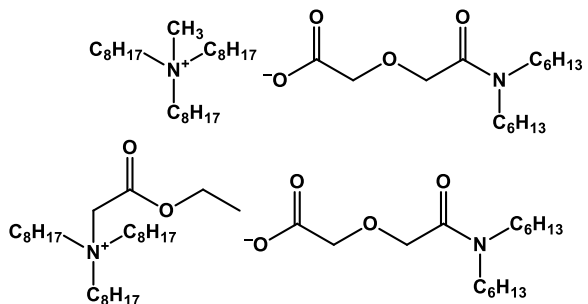
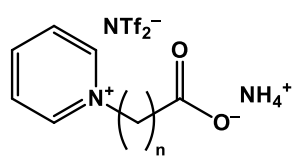
Структура экстрагента и используемый растворитель	Механизм связывания <i>f</i> -элементов	Преимущества и недостатки	Ссылка
 H-IMC-DAPhen – R=H Me-IMC-DAPhen – R=CH₃ C_nmimNTf₂, где n=4, 6, 8	Катионный обмен	Селективность к началу ряда Ln(III); $\alpha(\text{Am/Eu}) > 50$ для R=CH₃ наблюдается в 1М HNO₃; Необходимо использование органического растворителя; Экстракция подавляется с ростом концентрации HNO₃	[43]
 гексан	Ионная ассоциация	Время установления равновесия – 5 мин; Эффективность извлечения Eu³⁺ > 90% Высокая емкость; Экстракция подавляется с ростом концентрации HNO₃; Использование растворителя – гексана повышает эффективность извлечения	[96]
 n=3, 5, 7 C₄mimNTf₂	Катионный обмен	Время установления равновесия – 5 мин; $\alpha(\text{Ho/Y}) = 2,14$; $\alpha(\text{Er/Y}) = 2,03$; Легкость проведения реэкстракции за счет повышения pH; эффективность извлечения Y³⁺ 98% после 8 актов экстракции-реэкстракции	[97]

Таблица 5. Продолжение. Структура TSIL, преимущества и недостатки экстракционных систем на их основе и механизм связывания металлов

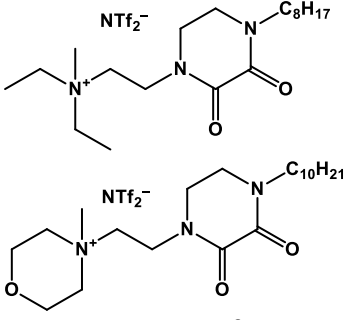
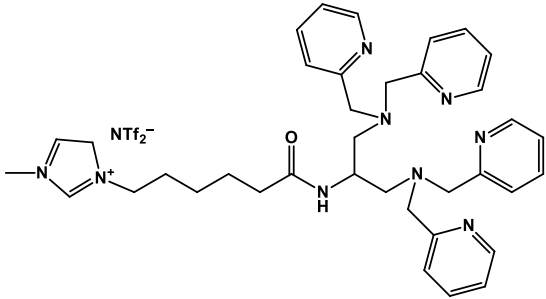
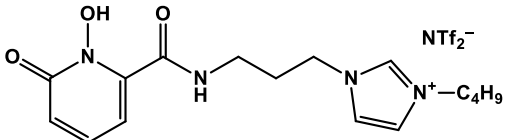
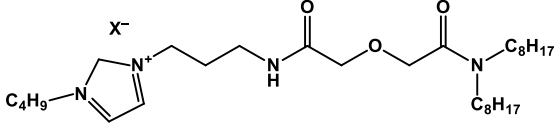
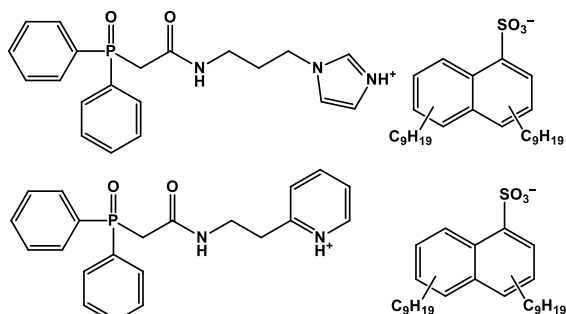
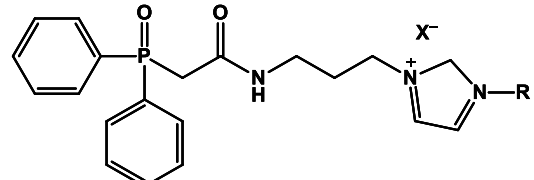
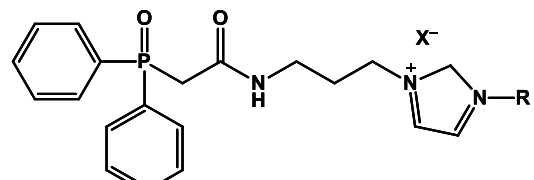
Структура экстрагента и используемый растворитель	Механизм связывания f -элементов	Преимущества и недостатки	Ссылка
 P_{6,6,6,14}NTf₂	Катионный обмен	Селективность к Ln(III) в присутствии Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ и Ca ²⁺ из растворов HCl; Необходимо использование органического растворителя; Экстракция подавляется с ростом концентрации HCl	[98]
 C₆mimNTf₂	Катионный обмен	Время установления равновесия – 1 час; Экстракция подавляется с ростом концентрации HNO ₃ ; Необходимо использование органического растворителя; Селективность к концу ряда Ln(III) – $\alpha(\text{Lu/La}) \approx 10$ при pH=4	[99]
 n-октанол, C_nmimNTf₂, где n=4, 6, 8, 10	Катионный обмен	Селективность к середине и концу ряда Ln(III); Эффективность извлечения резко снижалась после повышения концентрации HNO ₃ до 0,01 М	[100]
 X=PF₆, NTf₂ C_nmimNTf₂, где n=4, 6, 8	Катионный обмен	Время установления равновесия – 2 часа; Экстракция подавляется с ростом концентрации HNO ₃ ; $\alpha(\text{Am/Eu})=8,9$ для X=PF ₆ (для ТОДГА в C ₄ mimPF ₆); $\alpha(\text{Eu/Am})=1,65$; Радиационная стойкость – при поглощенной дозе 100Мрад D(Am) уменьшается на 30%	[101]

Таблица. 5. Продолжение. Структура TSIL, преимущества и недостатки экстракционных систем на их основе и механизм связывания металлов

Структура экстрагента и используемый растворитель	Механизм связывания <i>f</i> -элементов	Преимущества и недостатки	Ссылка
 1,2-дихлорэтан	Катионный обмен	Простой синтез; $\alpha(\text{La/Lu}) \approx 20\text{-}25$, что выше, чем для нейтрального экстрагента $\alpha(\text{La/Lu}) \approx 6,5$; Экстракция подавляется с ростом концентрации HNO_3	[102]
 $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ $\text{X}=\text{PF}_6, \text{NTf}_2$ $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$, где $n=4, 6, 8$	Катионный обмен	Полученное соединение – твердое и требует дополнительного растворителя; Полученный $\alpha(\text{Am/Eu})$ ниже, чем для КМФО в ИЖ, но выше, чем у КМФО в <i>n</i> -додекане (1,4, 2,1 и 1,2, соответственно) ⁵ ; Экстракция подавляется с ростом концентрации HNO_3	[103]
 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{14}\text{H}_{29}, \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}, \text{PF}_6$	Катионный обмен	Разделение Pu(IV) , Am(III) , Eu(III) и U(VI) ; Перспективные функциональные агенты для твердофазных сорбентов на основе углеродных нанотрубок	[104]

К преимуществам систем на основе TSIL можно отнести повышение эффективности экстракционного разделения по сравнению с нейтральными экстрагентами. У данных соединений на текущем этапе исследований больше недостатков, чем преимуществ: экстракционные параметры сильно зависят от кислотности водного раствора, длительное время установления экстракционного равновесия и необходимость использования дополнительного растворителя (ИЖ или неполярные алифатические растворители такие как

⁵ данные представлены для ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ из растворов 3М HNO_3

гексан, керосин) (Таблица 5). Что же касается механизма связывания металлов этими соединениями, во всех случаях преимущественно происходил катионный обмен, с образованием комплексов с максимально возможным соотношением экстрагента к металлу.

Показано, что введение имидазольного фрагмента в DAPhen повышает коэффициенты разделения Am(III) и Eu(III) по сравнению с экстрагентом с октильными группами в ионных жидкостях (Таблица 6). Установлено, что длина алифатического фрагмента катионной части ионной жидкости влияет на экстракционную способность исследуемых экстрагентов, причем зависимость обратно-пропорциональная. Подобно [45,46] в изучаемых экстракционных системах с ростом концентрации азотной кислоты коэффициенты разделения Am(III) и Eu(III) уменьшались. Это может быть связано с протонированием N,O-донорного экстрагента или замещением аниона NTf₂⁻ на нитрат-анион в образующемся комплексной соединении в органической фазе. В данной экстракционной системе, несмотря на высокие параметры извлечения и разделения, число недостатков превалировало над преимуществами. Таким образом, подход с использованием TSIL требует дополнительных исследований и потребуется время для его реализации в практике.

Таблица 5. Экстракционные параметры для экстрагентов H-IMC-DAPhen, Me-MIMC-DAPhen и Oct-DAPhen (R₁=R₂=C₈H₁₇) из 1М раствора азотной кислоты. С(экстрагента)=4 мМ [43]

Экстрагент	n для C _n mimNTf ₂	D(Am)	D(Eu)	α(Am/Eu)
Oct-DAPhen	4	0,17	0,0065	26,2
	6	0,11	0,011	10,0
	8	0,053	0,0023	23,0
H-IMC-DAPhen	4	28,2	0,64	44,0
	6	5,9	0,12	48,9
	8	2,8	0,10	28,3
Me-MIMC-DAPhen	4	8,3	0,53	15,7
	6	2,7	0,053	50,9
	8	1,7	0,034	48,8

Во всех работах показано, что анион NTf₂⁻ включается в состав экстрагируемых комплексов, заменяя нитрат-анионы, тем самым повышая липофильность экстрагируемого комплекса. Это может быть основным фактором, влияющим на увеличение параметров разделения *f*-элементов. Выявлено, что эффективность извлечения зависит от концентрации NTf₂⁻ в водной фазе и что параметры разделения и концентрация добавки имеют прямо пропорциональную зависимость. При повышении кислотности водной фазы, коэффициенты распределения *f*-элементов уменьшались, что связано с несколькими процессами: конкуренцией анионов NO₃⁻ и NTf₂⁻ в комплексе и подавлением диссоциации HNTf₂ в кислой среде [87].

1.3.2. Хлорированный дикарболлид кобальта

Добавка соединений, включающих в состав слабокоординирующие анионы, как в случае ионных жидкостей, приводило к повышению параметров разделения МА и Ln(III). Это связано с повышением гидрофобности экстрагируемого соединения за счет замещения нитрат-аниона в составе комплекса. В радиохимической практике широко известен объемный слабокоординирующий анион, который также способен образовывать синергетические смеси с нейтральными экстрагентами различного строения – хлорированный дикарболлид кобальта (Рисунок 13а). Это соединение обладает рядом преимуществ: высокой радиационной стойкостью, гидролитической стабильностью, низкой растворимостью в воде. Дополнительно стоит отметить, что изначально F-3 подбирали как растворитель для данного соединения [66]. ХДК⁻ селективно извлекает Cs⁺ из азотнокислых растворов. При этом данная добавка не экстрагирует *f*-элементы, но ее присутствие в органической фазе значительно усиливает экстракционные способности нейтральных экстрагентов, при этом величина синергетного эффекта антибатна собственной экстракционной способности лиганда.

Для H⁺ХДК⁻ наработан большой опыт промышленного применения в качестве компонента UNEX-процесса, направленного на экстракцию Cs⁺, Sr²⁺, РЗЭ и ТПЭ. Экстракционная смесь состояла из ХДК, КМФО и ПЭГ (5:1:1) в полярном растворителе F-3. С помощью данной экстракционной схемы, включающей экстракцию Cs⁺, Sr²⁺, РЗЭ, ТПЭ и оксалатное осаждение из полученных рафинатов ТПЭ и РЗЭ, в период с 1996–2003 гг. на ПО «Маяк» переработано более 1600 м³ жидких ВАО с параметрами извлечения 99,6% Cs, 99,995% Sr, 99,96% An(III) и Ln(III). Это позволило за один цикл получить рафинат, который является низкоактивным отходом. Реэкстракцию компонентов проводили 9-10М раствором HNO₃ с добавлением нитрата гидразина [70].

Работы по улучшению UNEX-процесса продолжили. В одном из вариантов модификации технологической схемы для глубокого фракционирования ВАО (UNEX-T-процесс) в качестве экстрагента предложена смесь ХДК-АТР в F-3. Показано, что растворы 2,6-бис(1-арил-1Н-тетразол-5-ил) пиридинов (АТР) (Рисунок 13б) в F-3 в присутствии ХДК⁻ селективно экстрагируют америций $D(\text{Am}) \leq 50$ ($\alpha(\text{Am}/\text{Eu}) \leq 100$). Стоит отметить, что по отдельности каждый компонент системы трехвалентные *f*-элементы не экстрагирует. Технологическая схема UNEX-T-процесса предусматривала селективное выделение америция [13]. Динамические испытания, проведенные на ПО «Маяк», можно назвать успешными: из модельных растворов ВАО выделено 99,5% Am(III) и больше 98% Cs⁺ и Sr²⁺. В реэкстракт при этом перешло только 3% от исходной концентрации РЗЭ. Установка включала 5 блоков центробежных экстракторов, общее число – 31. В течение 25 часов переработано

15 л модельного раствора ВАО. Проведение экспериментов на экстракторах типа «смеситель–отстойник» (51 шт.) позволило при непрерывной работе в течение 70 часов извлечь >99,9% МА из раствора-имитатора рафината PUREX-процесса [13].

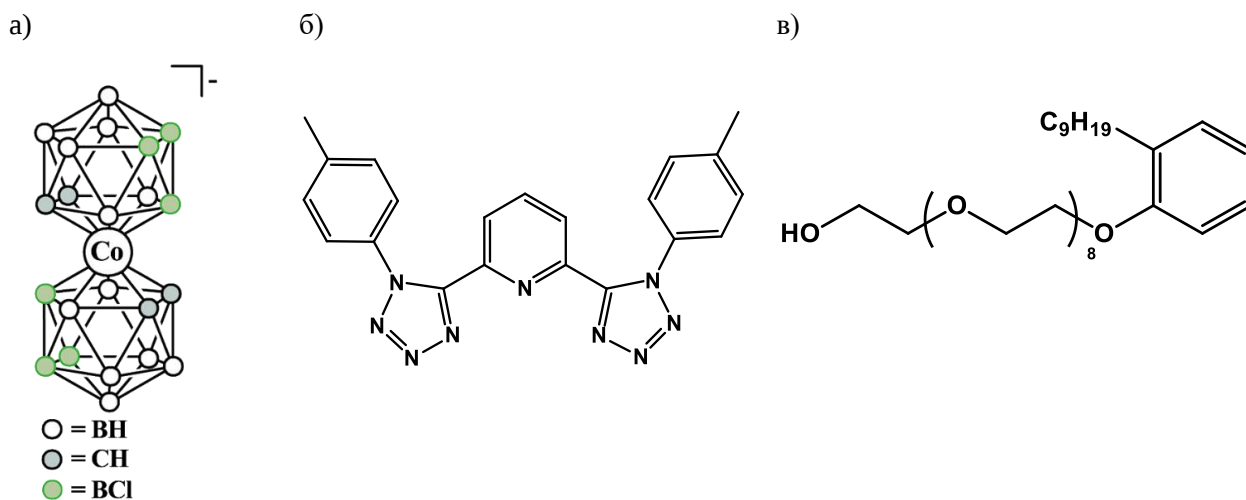
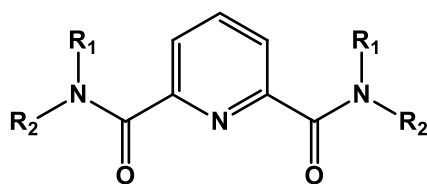


Рисунок 13. Структурные формулы XDK⁻ (а), ATP (б) и Slovafol-909 (в).

Работы с экстрагентами, образующими синергетические смеси с XDK⁻ продолжают-ся до сих пор [40,69,105–110]. Огромную работу в этом направлении проделала научная группа из Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Синергетический эффект при использо-вании XDK⁻ наблюдали для различных тетраалкилами́дов дипиколиновой кислот (Bu-DPA, R₁=R₂=C₄H₉ на Рисунке 14а), обладающих низкой экстракционной способностью, особенно из кислых растворов. Так для N,N,N',N'-тетрабутилдиамида дипиколиновой кис-лоты исследована экстракционная способность в зависимости от соотношения гидрофоб-ной добавки и экстрагента в растворителе F-3. Водная фаза: 3М раствор HNO₃, содержа-щий Cs⁺, Sr²⁺, РЗЭ и ТПЭ. Коэффициент распределения Eu(III) принимал максимальное значение равное 170 при соотношении XDK⁻/экстрагент=2. При этом Am(III) извлекался количественно: D(Am)>1000. Снижение концентрации XDK⁻ приводило к понижению D(Eu), но D(Am)>1000, а α(Am/Eu)>10. Установлен оптимальный состав компонентов ор-ганической фазы: [XDK⁻]+[Bu-DPA]=0,1М, [XDK⁻]=0,03М. Продемонстрировано, что Sr²⁺ практически не экстрагируется при любом соотношении компонентов. Также стоит отме-тить, что для всех тетраалкильных производных замещенных диами́дов дипиколиновой кислоты экстракция подавлялась с ростом кислотности водной фазы, что может быть свя-зано с подавлением диссоциации H⁺XDK⁻ [23]. Это схоже с эффектом, который наблюда-ли для ИЖ, где концентрация HNO₃ подобным образом влияла на экстракционные пара-метры системы.

а)



б)

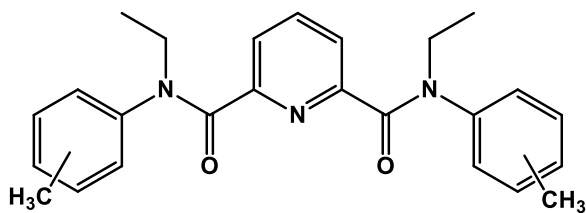


Рисунок 14. Структурная формула экстрагентов R₁-R₂-DPA (а) и Et-Tol-DPA.

Для совместного извлечения Cs⁺, Sr²⁺, РЗЭ в экстракционную систему необходимо ввести дополнительный компонент для экстракции Sr²⁺. Исходя из опыта UNEX процесса, таким соединением является ПЭГ [13,23,70]. В полученной экстракционной системе Cs⁺ извлекался за счет ХДК⁻, Sr²⁺ за счет ПЭГ, а РЗЭ – алифатических DPA, при этом оптимальное соотношение компонентов 8:1:2. Показано, что при таком соотношении D(Cs)=4, D(Sr)>100, D(Eu)>100 из раствора 3М HNO₃ для экстрагента с этильными заместителями при амидных атомах азота [23]. При этом добавление ПЭГ немного снижало извлечение Cs⁺, но слабо влияло на экстракцию Am(III).

Растворитель оказывает влияние на экстракционные параметры изучаемых систем. Показано, что в растворителе F-3 параметры разделения *f*-элементов лучше, чем в FS-13 [23]. Проведение экспериментов на модельных растворах рафината PUREX-процесса показало, что замена ПЭГ на Slovafol-909 (Рисунок 13в) улучшает параметры экстракционной системы и её емкость, что особенно важно для переработки отходов с высоким содержанием РЗЭ. Оптимальное соотношение компонентов в этом случае: 0,08 М ХДК⁻ + 0,05 М Bu-DPA + 0,013 М Slovafol-909 в растворителе F-3. Полученные экстракционные параметры в этом случае: D(Cs)=4,3, D(Sr)=5,4 и D(Am)>100.

В работе [23] показано, что экстракционные параметры зависят от способа приготовления органической фазы в случае систем «ХДК–тетраалкильный N,O-донорный экстрагент». Проведен ряд экспериментов, в котором использовали следующие растворы: приготовленные непосредственно перед контактом с водной фазой, выдержанные при комнатной температуре в течение 1-2 дней и прогретые при 70 °С в течение 3 часов. В случае использования органических фаз, приготовленных по последним двум способам, коэффициенты распределения металлов оказались выше в 2-3 раза. Это явление объясняли присутствием несвязанной воды в случае свежеприготовленной органической фазы, и ее отсутствием в случае использования растворов после выдержки. Наблюдаемый эффект может быть вызван образованием ионных пар между протонированным экстрагентом и анионом ХДК⁻. Следовательно, требуется более детальное изучение роли ХДК⁻ в процессе комплексообразования в присутствии N,O-донорных экстрагентов.

Использование алкил-арильных заместителей в диамидах дипиколиновой кислоты Et-Tol-DPA с разными положениями метильной группы в арильном фрагменте приводило к повышению экстракционных параметров [110]. Показано, что существует влияние положения заместителя в ароматической группе на экстракционную способность соединения. Причем *o*-замещение являлось наиболее оптимальным с точки зрения задачи разделения *f*-элементов ввиду умеренной экстракции начала и конца ряда Ln(III). Экстракционные данные представлены в Таблице 7. Можно заметить, что во всех случаях с ростом концентрации HNO₃ коэффициенты разделения Am(III) и Ln(III) уменьшались, в отличие от систем без добавки ХДК⁻ [108]. В данной работе обсуждали роль ХДК⁻ как межфазного агента, так как он является сильной кислотой и обладает высокой гидрофобностью.

Таблица 7. α (Am/Ln) для различных DPA в FS-13 из растворов HNO₃. C(ХДК⁻)=0,02М, C(DPA)=0,01М. Индексы (о), (м) и (п) обозначают положение метильной группы в арильном заместителе (*орто*-, *мета*- и *пара*-, соответственно) [110]

Экстрагент	C(HNO ₃), М	Am/La	Am/Ce	Am/Pm	Am/Nd	Am/Sm	Am/Eu	Am/Gd
BuDPA	1	>1000	160	55	23	5,6	4,8	12
	3	300	80	25	14	6,3	6,2	8,6
	5	120	44	41	14	2,8	1,6	1,7
Et-Tol-DPA (о)	1	700	59	18	8,1	1,8	1,6	4,4
	3	530	120	19	8,6	2,8	2,3	3,4
	5	185	93	43	18	2,0	1,0	1,5
Et-Tol-DPA (м)	1	>1000	190	48	15	1,8	1,1	5,0
	3	210	80	33	11	2,5	1,8	2,5
	5	34	27	20	14	2,0	0,9	0,7
Et-Tol-DPA (п)	1	>1000	130	33	10	1,2	0,8	3,6
	3	115	80	24	10	2,0	1,7	2,5
	5	45	29	23	13	1,9	0,8	0,7

Слабокоординирующий анион ХДК⁻ способен образовывать синергетические смеси с производными DAPhen. В работах [40,109] исследовали экстракционные свойства алкил-арильного экстрагента Et-EtPh-DAPhen и Et-Ph-DAPhen в сочетании с H⁺ХДК⁻ в нитробензоле. Время установления равновесия составило 15 минут и 1 час, соответственно. Это дольше по сравнению с системами на основе индивидуальных экстрагентов (5 мин). Коэффициенты разделения α (Am/Eu) варьировались от 19 до 99 (Et-EtPh-DAPhen) и от 29 до 71 (Et-Ph-DAPhen) в зависимости от соотношения компонентов при экстракции из 0,5М раствора HNO₃. Максимальное значение получено при соотношении ХДК⁻ к экстрагенту равном 1. Замена ароматических групп при амидных атомах азота на бутильные Bu-DAPhen приводило к следующим изменениям в экстракционной системе: время установления равновесия уменьшается до 5 минут [111]. Коэффициенты разделения Am(III) и

Eu(III) уменьшились и находились в диапазоне от 12 до 38 из 0,5М раствора HNO₃. При этом максимальное значение коэффициента разделения наблюдали при соотношении ХДК⁻/L=3/2. Это соответствует экстракции формы MeL₂XДК₃, в которой все NO₃⁻ замещены. Показано, что экстракция происходит с участием следующих форм, присутствующих в органической фазе – HL⁺, H₂L²⁺, HL₂⁺, MeL₂³⁺, MeL₃³⁺, где Me=Eu(III), Am(III), L – DAPhen. В данных работах высказано предположение, что главная роль ХДК⁻ в данной смеси стабилизация катионной части комплекса органического экстрагента с f-элементом, при этом ХДК⁻ выступает в качестве объемного противоиона.

Изучены системы, сочетающие производные DABiPy с добавкой ХДК⁻ во фторированных растворителях F-3 и FS-13. В связи с малой растворимостью производных DABiPy в данных растворителях, использование синергетических добавок актуально для данного типа экстрагентов, ввиду невозможности использования их напрямую для экстракции An(III) и Ln(III) из азотнокислых растворов [105]. Получены экстракционные параметры для алифатических и алкиларильных производных DABiPy (Таблица 8). Время установления равновесия составило 5-10 минут. Для изученных систем наблюдали уменьшение коэффициентов разделения Am(III) и Eu(III) с ростом кислотности водной фазы, также стоит отметить, что алкил-арильные экстрагенты показали лучшие параметры разделения (эффект аномального арильного упрочнения комплексов) [107].

Таблица 8. D(Am) и D(Eu) для DABiPy в F-3 из растворов HNO₃. C(DABiPy)=0,03 М, C(ХДК⁻)=0,01 М [107]

Экстрагент	[HNO ₃], М	D(Am)	D(Eu)	α(Am/Eu)
Et-Ph-DABiPy	0,2	85	2,1	40
Et-Ph-DABiPy	0,3	24	1,1	22
Bu-DABiPy		1,9	0,10	19
Et-Ph-DABiPy	0,5	8,5	0,46	18
Bu-DABiPy		0,76	0,03	25
Et-Ph-DABiPy	1,0	2,1	0,24	8,8

Для системы «Bu-DABiPy–ХДК⁻» зависимость коэффициента распределения металлов от мольной доли гидрофобной добавки имела традиционный вид, характерный для всех систем на основе данного аниона (Рисунок 15а). Максимальное извлечение компонентов наблюдали при соотношении ХДК⁻/Bu-DABiPy=1. При дальнейшем увеличении концентрации добавки значения коэффициентов распределения металлов уменьшались. Для системы на основе алкил-арильного DABiPy с ХДК⁻ отмечен весьма интересный эффект. Экстракционная способность системы резко снижалась при соотношении экстрагента к добавке 1:1 (Рисунок 15б). Данный тип зависимости наблюдали и для других раство-

рителей – 1,2-дихлорэтана и FS-13. Избыток одного из компонентов в данной системе приводил к увеличению коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III). Предложена гипотеза, что для данной экстракционной системы комплекс металл-лиганд, образующийся при соотношении Et-Ph-DABiPy: $\text{XDK}^- = 1:1$, стабилизирован избытком одного из компонентов [112].

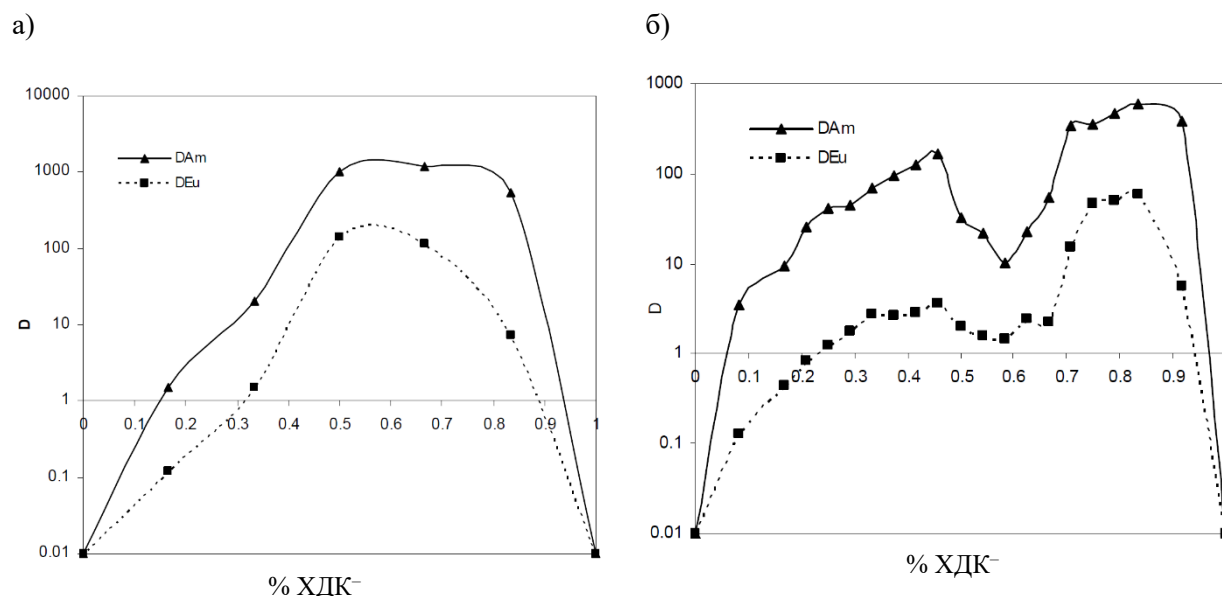


Рисунок 15. Зависимость $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu})$ от мольной фракции XDK^- из 0,3М HNO_3 для Bu-DABiPy (a) и Et-Ph-DABiPy в F-3. $[\text{DABiPy}] + \text{XDK}^- = 0,06\text{M}$ [112].

В работе [113] рассмотрено влияние аниона XDK^- с точки зрения поверхностных эффектов. Проведено молекулярное моделирование системы с каликсаренами, модифицированными группами на основе карбамоилметилфосфиноксидов, в среде вода-хлороформ. Показано, что XDK^- концентрируется на границе раздела фаз, что приводит к повышению отрицательного заряда на поверхности и, следовательно, к повышению концентрации Eu(III) около границы раздела, где связывание металла экстрагентом происходит проще. Этот эффект также объясняет уменьшение экстракционных параметров при повышении концентрации азотной кислоты в водной фазе – нейтрализация анионов XDK^- и переход в протонированную форму H^+XDK^- . Подобные расчеты проводили и для систем октанол-вода [114] и нитробензол-вода [115].

Таким образом, влияние CsXDK на связывание f -элементов требует дополнительных исследований для полного понимания изменений в процессах, происходящих в экстракционных системах в присутствии этой добавки.

1.4. Заключение из обзора литературы

Экстракционная система – это сложная многопараметрическая система и для эффективного разделения f -элементов необходимо уделять внимание каждому компоненту. Структура экстрагента, его синтетическая доступность и растворимость в обеих фазах, органический растворитель, кислотность исходного раствора ВАО – являются основными параметрами, которые стоит учитывать при разработке экстракционной системы. В большинстве исследовательских работ, выбору растворителя отводится второстепенное место и модифицируется структура экстрагента несмотря на то, что растворитель также влияет на экстракционную способность соединений, и дополнительно определяет возможность использования экстракционной системы в реальных условиях.

Показано, что DAPhen являются перспективными экстрагентами для селективного извлечения Am(III) из ВАО, ввиду высокой селективности, хорошей растворимости, быстрого времени достижения экстракционного равновесия, а также фазовой устойчивости органических фаз с данными соединениями. Введение ароматических заместителей при амидных атомах азота и электроноакцепторных групп в 4,7-положения фенантролинового остова позволяют достичь высоких коэффициентов разделения $\alpha(\text{Am/Cm})$. При этом, данный тип экстрагентов имеет существенный недостаток – соэкстракция Ln(III) начала ряда вместе с An(III). По этой причине, для достижения одной из задач данной работы, а именно установление роли растворителя и его влияния на свойства экстрагента в изучаемых системах, проведены эксперименты на модельном соединении Et-HexPh-DAPhenCl в различных растворителях (Раздел 3.1).

Для производных DAPhen и DABiPy предпочтительными являются высокополярные растворители, например, FS-13, F-3, нитробензол и ионные жидкости. Именно в этих растворителях продемонстрированы наилучшие параметры разделения MA и Ln(III) изучаемыми соединениями. С точки зрения радиационной и гидролитической стойкостей, а также опыта промышленного применения следует использовать F-3. С точки зрения, токсичности и давления паров – ионные жидкости являются более предпочтительными растворителями. Также стоит отметить, что в случае ИЖ параметры разделения выше, чем в F-3, что может быть связано с влиянием анионной части данного класса соединений, но этот вопрос не исследован до конца. В связи с этим, второй задачей данной работы стало исследование возможностей сочетания F-3 и ионных жидкостей с N,O-донорными экстрагентами для разделения Am(III), Cm(III) и Ln(III).

Другой важной темой является возможность замещения NO_3^- с помощью различных добавок гидрофобных анионов. Предполагается, что смена анионной части комплекса повысит гидрофобность экстрагируемого соединения, следовательно, повлияет на экстрак-

ционную способность системы. Предлагаемые добавки – ионная жидкость $C_4mimNTf_2$ и CsXДК. Хлорированный дикарболлид кобальта имеет большой опыт промышленного применения. В обоих случаях наблюдали синергетический эффект.

Таким образом, следующей задачей стало детальное изучение влияния гидрофобных добавок на экстракционные параметры. Исследование проводили для алкил-арильных производных Et-EtPh-DAPhen и Et-EtPh-DABiPy, так как показано, что введение ароматических заместителей улучшает экстракционные параметры. Этильные заместители выбраны для уменьшения влияния стерических факторов. Установление роли гидрофобных добавок в механизме связывания f -элементов изучаемыми соединениями и прочих процессах, происходящих в экстракционной системе после введения новых компонентов в органическую фазу, является важной частью исследования. Необходимо установить входит ли добавка в состав извлекаемых соединений, стабилизирует катионную часть комплекса, работает как агент, повышающий полярность органической фазы или концентрацию определенных соединений (H_3O^+) в каждой из фаз. Данный вопрос исследован с помощью современных физико-химических методов (Раздел 3.2). Также важной задачей является оценка практического применения предложенных модификаций (смена растворителя и введение гидрофобных добавок) органической фазы: расчет экстракционного противоточного каскада, а именно числа теоретических ступеней экстракционного и промывного блоков, а также расходов органической фазы и промывного раствора.

2. Экспериментальная часть

2.1. Реагенты и материалы

Исследованные в данной работе диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислот и диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (Таблица 9) синтезированы по методикам, описанным в [116,117] и охарактеризованы в лабораториях радиофармацевтической химии под руководством Борисовой Н.Е. и органического синтеза под руководством Ненайденко В.Г. Химического факультета МГУ. Цезиевая соль CsXДК предоставлена ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС».

Таблица 9. Структурные формулы, названия и условные обозначения соединений, исследуемых в работе

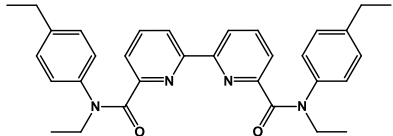
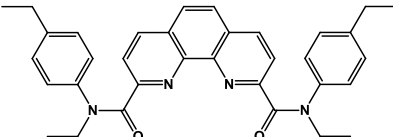
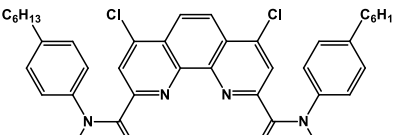
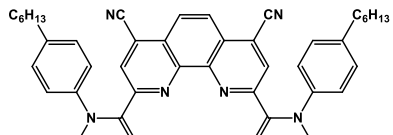
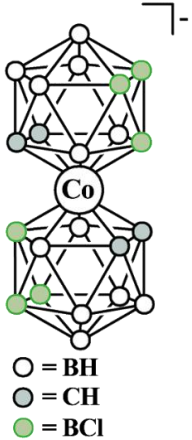
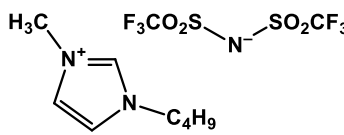
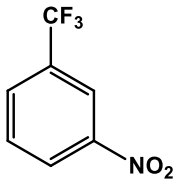
Шифр	Структурная формула	Брутто-формула и молярная масса, г/моль	Название
Et-EtPh-DABiPy		$C_{32}H_{34}N_4O_2$ M=506,6	N,N'-диэтил-N,N'-бис(4-этилфенил)-диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты
Et-EtPh-DAPhen		$C_{34}H_{34}N_4O_2$ M=530,6	N,N'-диэтил-N,N'-бис(4-этилфенил)-диамида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты
Et-HexPh-DAPhenCl		$C_{42}H_{48}Cl_2N_4O_2$ M=711,8	N,N'-ди(пара-гексилфенил)-N,N'-диэтил-диамида 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты
Et-HexPh-DAPhenCN		$C_{44}H_{48}N_6O_2$ M=692,8	N,N'-ди(пара-гексилфенил)-N,N'-диэтил-диамида 4,7-дициано-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Таблица 9. Продолжение. Структурные формулы, названия и условные обозначения соединений, исследуемых в работе

Шифр	Структурная формула	Брутто-формула и молярная масса, г/моль	Название
ХДК ⁻		$[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{Cl}_3)_2]^-$ $M=530,4$	Хлорированный дикарболлид кобальта
C ₄ mimNTf ₂		$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ $M=419,4$	1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имид
F-3		$\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}_2$ $M=191,1$	1-нитро-3-(трифторметил)бензол

Растворители, которые использовали в данной работе: F-3 (Таблица 9) (ОАО «ПИМ-ИНВЕСТ»), ацетонитрил (ACROS, осч), хлороформ (Реахим, 97%), 1,2-дихлорэтан, нитробензол, толуол, метанол, октанол-1, бутанол-1, гексанол-1, додеканол-1, тетрагидрофуран (ACROS, осч), C₄mimNTf₂ (Merck, >99%), этанол (ACROS, осч), ацетонитрил-d₃ (Sigma-Aldrich, >99,8% атомных % D), плавиковая кислота (Группа компаний «Химмед», осч), диэтиловый эфир. Неорганические соединения: кристаллогидраты нитратов лантаноидов (кроме Pm) (Sigma-Aldrich, 99,9%); радионуклиды ¹⁵²Eu, ²⁴¹Am, ²⁴³Am, ²⁴⁴Cm (ЗАО «Изотоп»). Водные растворы готовили на основе деионизированной воды с удельным сопротивлением 18,2 МОм×см (MilliPore Simplicity) и концентрированной азотной кислоты (Группа компаний «Химмед», осч).

2.2. Методы

2.2.1. Получение комплексных соединений и оценка растворимости

Комплексные соединения синтезировали путем добавления раствора нитрата лантаноида (0,5 ммоль) в сухом ацетонитриле к раствору экстрагента (0,5 ммоль) в хлороформе

(V=1 мл) при перемешивании в определенном соотношении компонентов. Затем реакционную смесь концентрировали упариванием растворителя под вакуумом (при ~20 Торр), обрабатывали 2-3 мл диэтилового эфира. Полученный осадок комплекса отфильтровывали и промывали свежей порцией эфира. После комплекс высушивали на воздухе до постоянной массы. Для подтверждения комплексной природы полученных соединений использовали метод ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Scientific, США), оснащенном прибором полного ослабленного отражения с алмазным оптическим элементом (разрешение 4 см^{-1} , число сканирований 32). Кроме того, определяли температуры плавления полученных соединений (Büchi melting point apparatus Model B-545). Спектры ЯМР регистрировали с использованием стандартных пробирок диаметром 5 мм на спектрометре Agilent 400-MR (Agilent, США) с рабочей частотой 400,1 МГц (^1H).

Растворимость экстрагентов и их комплексов с лантаноидами в различных органических растворителях оценивали следующим образом: взвешенный образец с известной массой (5 мг) помещали в полипропиленовую пробирку и небольшими порциями добавляли органический растворитель. После каждого добавления растворителя образец помещали на вортекс-шейкер на 10 мин. Процесс повторяли до визуального растворения вещества. Затем измеряли объем полученного раствора.

2.2.2. Экстракция Am(III), Cm(III) и Ln(III)

В качестве водных фаз использовали азотнокислые растворы, содержащие ^{241}Am ($E_\gamma=59,5\text{ кэВ}$) и ^{152}Eu ($E_\gamma=121,8\text{ кэВ}$); ^{241}Am ($E_\alpha=5485,6\text{ кэВ}$), ^{243}Am ($E_\alpha=5275,3\text{ кэВ}$) и ^{244}Cm ($E_\alpha=5804,8\text{ кэВ}$); весь ряд лантаноидов (кроме Pm). Содержание каждого радионуклида в исходной водной фазе составляло ~2 кБк/мл.

Эксперименты по экстракции проводили в полипропиленовых пробирках типа «Эппендорф» объемом 1,5 мл. Органическую фазу (0,5 мл) и водную фазу (0,5 мл) интенсивно перемешивали на вортекс-шейкере в термостате ($T=25\pm1\text{ }^\circ\text{C}$). После этого образцы центрифугировали (5 мин, 9000 об/мин) и отбирали аликвоты каждой фазы по 0,4 мл для дальнейшего анализа. Для экспериментов по рекстракции органическую фазу контактировали с равным объемом 0,05М или 8М HNO_3 . Все экстракционные эксперименты повторяли три раза.

Содержание ^{241}Am и ^{152}Eu определяли методом γ -спектрометрии (радиометрический комплекс ORTEC DSPEC50 с коаксиальным гамма-детектором, Ametek, США).

Содержание ^{241}Am , ^{243}Am и ^{244}Cm определяли с помощью α -спектрометра модели 7401 с кремниевым детектором (Canberra Ind.). К отобранной аликвоте водной фазы (0,4 мл) добавляли 100 мкл 0,1М раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и 3 мл концентрированной плавиковой

кислоты. Полученную смесь встряхивали и оставляли на 1 час для отстаивания. Подготовленную пробу фильтровали (с использованием фильтра Resolve 0,1 мкм, диаметр 25 мм) с помощью системы твердофазной экстракции. Пинцетом фильтр извлекали и помещали на чашку Петри. Полученный тонкослойный образец высушивали на воздухе.

Количественное определение лантаноидов в исходной водной фазе (C_0) и в водной фазе после экстракции (C) проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (Analytic Jena Plasma Quant MS Elite, Analytik Jena, Германия). Концентрация каждого лантаноида составляла 1 мкМ.

С помощью полученных содержаний рассчитаны основные экстракционные параметры. Коэффициент распределения D равен отношению концентраций элементов в органической и водной фазах, соответственно. Коэффициент разделения $\alpha(M_1/M_2)$ равен отношению коэффициентов распределения двух различных элементов. Относительная погрешность полученных экстракционных параметров не превышала 10% в случае γ -спектрометрии, 15% для α -спектрометрии и 5% в случае метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

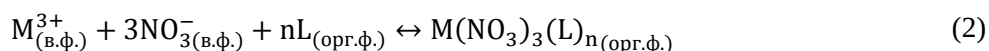
Измерения концентраций методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и радиометрические исследования выполнены на оборудовании, предоставленном в рамках федерального проекта «Развитие инфраструктуры научных исследований и подготовки кадров» национального проекта «Наука и университеты» от 29 декабря 2021 г. № 15/34.

2.2.3. Определение стехиометрии комплексов

2.2.3.1. Сольватные числа

Кажущееся сольватное число определяли как тангенс угла наклона зависимости $\lg D$ от $\log[L]$. Концентрации экстрагентов варьировали от 0,1 мМ до 0,5 М в зависимости от исследуемой системы, содержание азотной кислоты в равновесных водных фазах – 3М.

Экстракционное равновесие можно записать следующим образом (2), где M^{3+} – ион металла, L – экстрагент, n – количество молекул лиганда на один ион металла (СЧ). Нижний индекс (в.ф.) и (орг.ф.) указывает на то, в какой фазе находится компонент экстракционной системы, водной или органической, соответственно.:



Константа экстракционного равновесия (K_{ex}):

$$K_{ex} = \frac{[M(NO_3)_3(L)_{n(орг.ф.)}]}{[M_{(в.ф.)}^{3+}][NO_{3(в.ф.)}^{-}]^3[L_{(орг.ф.)}]^n} = \frac{D}{[NO_{3(в.ф.)}^{-}]^3[L_{(орг.ф.)}]^n} \quad (3)$$

Логарифмируя значение константы, получаем следующее выражение:

$$\lg D = \text{nl}g[L_{(\text{орг.ф.})}] + \lg K_{\text{ex}} + 3 \lg[\text{NO}_3^-(\text{в.ф.})] = \text{nl}g[L_{(\text{орг.ф.})}] + \text{const} \quad (4)$$

Концентрация азотной кислоты постоянна, поэтому $\text{const} = \lg K_{\text{ex}} + 3 \lg[\text{NO}_3^-(\text{в.ф.})]$.

2.2.3.2. Спектрофотометрическое титрование

Спектры регистрировали при $20,0 \pm 0,1$ °С в диапазоне длин волн 200–500 нм с использованием спектрофотометра (Shimadzu UV 1900i), оснащенного термостатической приставкой (Shimadzu TCC-100). Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 10 мм. Рабочие растворы металла и экстрагента готовили путем растворения навесок в осушенном ацетонитриле с концентрациями 10^{-5} М и 10^{-4} М, соответственно. Для титрования брали 2 мл рабочего раствора экстрагента и добавляли по 10 мкл рабочего раствора катиона металла до прекращения изменений в спектре поглощения. Титрование повторяли трижды для подтверждения воспроизводимости результатов. Данные спектрофотометрического титрования обрабатывали с помощью программы HypSpec [118].

2.2.4. Анализ монокристаллов

Данные PCA получали на дифрактометрах Bruker D8 Venture с использованием CuK α -излучения ($\lambda = 1,54178$ Å) или MoK α -излучением ($\lambda = 0,71073$ Å) в режиме ω -сканирования, Bruker Smart Photon II с MoK α -излучением ($\lambda = 0,71073$ Å) в режиме ω -сканирования. Температура измерений составляла 100 или 150 К. Обработку данных проводили с помощью программы SAINT V8.38A (Bruker 2018). Коррекцию на поглощение проводили на основе измерений эквивалентных отражений (SADABS-2016/2, Bruker 2016/2). Структуры решали прямыми методами (SHELXT 2018/2) и уточняли методом наименьших квадратов по F² с анизотропными температурными параметрами для всех неводородных атомов (SHELXL 2018/3). Атомы водорода размещали в расчетных позициях и уточняли с использованием riding-модели. Для учета вклада сильно разупорядоченных молекул хлороформа в некоторых структурах использовали процедуру PLATON SQUEEZE. Для визуализации молекул применяли программу Olex2 1.5 [119–122]. Рентгеноструктурные исследования выполнены в Центре коллективного пользования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

2.2.5. ¹¹B-ЯМР спектроскопия

Спектры ¹¹B ЯМР (192.5 МГц) регистрировали на спектрометрах Bruker AVANCE-600 при $25,0 \pm 0,1$ °С и NMReady 60Pro в ампулах диаметром 5 мм с вкладышем диаметром 1 мм, содержащим ДМСО-*d*6 с использованием Na₂B₄O₇ в качестве стандарта. Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения Bruker TopSpin. Для деконволюции пиков использовали функцию Лоренца. Измерения ЯМР проводили на оборудо-

вании, предоставленном в рамках федерального проекта «Развитие инфраструктуры научных исследований и подготовки кадров» национального проекта «Наука и университеты» от 20 июля 2023 г. № 322.

2.2.6. Спектроскопия КР

Для спектроскопии КР готовили растворы экстрагента или смеси экстрагента с гидрофобной добавкой в различных растворителях. Исследования спектроскопии КР проводили с помощью микроскопа («Энспектр», Россия) с использованием полупроводникового диода (785 нм, 160 мВт) в спектральном диапазоне 0–2000 см⁻¹. Калибровку проводили с использованием монокристаллической кремниевой пластины в качестве стандарта. Все спектры записаны с использованием 20-кратного объектива. Размер пятна лазера на объекте составлял 5 мкм. Удельная мощность лазера установлена на уровне 12 мВт, а время накопления составляло 8 с при пяти накоплениях.

2.2.7. DFT-расчеты

Оптимизация и расчет структур проводили с использованием мета-GGA гибридного функционала TPSSh (10% обмен по Хартри-Фоку) [123] вместе с поправкой на дисперсионное взаимодействие между парами атомов по схеме Бекке-Джонсона (D3BJ) [124,125]. Влияние растворителей учитывали на уровне CPCM, причем в качестве наиболее подходящего органического растворителя использовали ацетон ($\epsilon=20,7$) и воду ($\epsilon=80,4$). Ни одна из оптимизированных структур не имела мнимых частот. Для атома Nd использовал базисный набор Штутгарта с эффективным квазирелятивистским потенциалом для описания внутренних электронов, разработанный группой Штутгарт/Кельн [126,127], который включает 49 электронов в ядре (ECP49MWB). Для атома Nd использовали сопряженный базисный набор ECP49MWB-II [128,129], а для всех остальных атомов - поляризованный базисный набор Ahlrichs def2-TZVP [130] тройного ζ -качества [131]. Все расчеты проводили в программах ORCA 5.03 [132,133].

Для проведения базового конформационного поиска исследуемых систем оценивали различные начальные геометрии. Для соединений изучали различные повороты углеводородных цепей. В случае комплексов оптимизировали разнообразные начальные структуры с экстрагента, расположенными в различных положениях – вблизи атомов Nd, во внешней координационной сфере и на промежуточных расстояниях, что позволило оценить широкий спектр потенциальных мест взаимодействия.

2.2.9. Масс-спектрометрия

Масс-спектры HRMS ESI получены на приборах MicroToF Bruker Daltonics и Orbitrap Elite (Bruker, Billerica, США). Система жидкосного хроматографа состояла из двух насо-

сов LC-20AD (Shimadzu, Токио, Япония), автосэмплера и масс-спектрометра LCMS-IT-TOF, оснащенного источником ионизации электрораспылением (Shimadzu, Токио, Япония). Анализ проводили без хроматографической колонки. Время анализа составляло 1 мин. Подвижная фаза состояла из ацетонитрила класса ВЭЖХ со скоростью потока 0,3 мл/мин. Масс-спектры получены в двух диапазонах m/z от 200 до 800 и от 800 до 1300 Да. В ходе анализа использовали следующие параметры: температура нагревательного блока составляла 548 К; поток распыляющего газа 1,5 мл/мин; Режим положительных ионов, напряжение интерфейса 4,5 кВ; время накопления ионов 30 мс.

3. Обсуждение результатов

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

1. Gerasimov M.A., Combination of chlorinated cobalt dicarbollide with N,O-donor ligands in extraction systems for separating *f*-elements / Gerasimov M.A., Koifman M.I., Lanin L.O., Prizhilevskaya V.R., Kalle P., Yarenkov N.R., Zhuravleva V.A., Konopkina E.A., Gopin A.V., Evsiunina M.V., Borisova N.E., Matveev P.I. // Dalton Transactions. - 2025. -V. 54. - № 26. - P. 10327-10342. DOI: 10.1039/D5DT01136A (Импакт-фактор 3,3 (JIF); **Q2**, 1,0 п.л. / 70%).
2. Gerasimov M.A., Influence of Diluent on Extraction Parameters of Systems for Separation Am(III) and Ln(III) Based on 1,10-Phenanthroline-2,9-Diamide / Gerasimov M.A., Matveev P.I., Evsiunina M.V., Khult E.K., Kalle P., Petrov V.S., Lemport P.S., Petrov V.G., Kostikova G.V., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. // Molecules. - 2024. - V. 29. - № 15. - article number 3548. DOI: 10.3390/molecules29153548. EDN: UZHKA V (Импакт-фактор 4,6 (JIF); **Q1**, 1,1 п.л. / 70%).
3. Gerasimov M.A., Ionic Liquid as a N,O-Donor Ligand-Based Extraction System Modifier: Establishing the Mechanism of Am(III)-Selectivity Increasing / Gerasimov M.A., Pozdeev A.V., Evsiunina M.V., Kalle P., Yarenkov N.R., Borisova N.E., Matveev P.I. // Inorganic Chemistry. - 2024. -V. 63. - № 4. - P. 2109-2121. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c03944. EDN: JNWCXG (Импакт-фактор 4,7 (JIF); **Q1**, 0,8 п.л. / 60%).

3.1. Влияние растворителя на экстракционную способность Et-HexPh-DAPhenCl

Растворитель – важный компонент экстракционной системы и его выбору нужно уделять особое внимание. Применение эффективного растворителя позволит использовать меньшие концентрации экстрагента, что будет способствовать его экономии, что особенно важно в случае дорогих и сложносинтезируемых соединений. В предыдущих исследованиях отсутствовал комплексный подход к объяснению причины изменения экстракционной способности соединений при смене органического растворителя. В рамках данной работы рассмотрены основные физико-химические параметры молекулярных и ионных растворителей и их влияние на экстракционную способность Et-HexPh-DAPhenCl. Данное соединение выбрано в качестве объекта изучения ввиду высокой селективности к Am(III) в присутствии Cm(III). Этот шаг необходим для определения влияния растворителя на экстракционную способность N,O-донорных соединений.

Рассмотрен ряд растворителей в большом диапазоне значений диэлектрической проницаемости, которые отличаются по своей природе. Перечень соединений и их свойства представлены в Таблице 10. С точки зрения дальнейшей переработки принципу CHON

соответствуют алифатические спирты, толуол и нитробензол. Рассмотренные растворители можно сгруппировать по их структуре следующим образом:

- Растворители, содержащие ароматические фрагменты в структуре (возможен π - π стэкинг с молекулами лигандов) – толуол, F-3, нитробензол;
- Хлорсодержащие органические соединения (галоген-галогенные взаимодействия между молекулами лиганда и растворителя за счет перекрывания р-орбиталей атомов хлора) – хлороформ и 1,2-дихлорэтан;
- Алифатические спирты (водородные связи) – октанол-1 и додеканол-1;
- Ионная жидкость – $C_4mimNTf_2$.

Таблица 10. Свойства растворителей ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=0,1\text{ МПа}$) и оценка растворимости (s) Et-HexPh-DAPhenCl [66,82,134–137]. π^* – Поляризуемость по Камлету-Тафту; η – вязкость

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость (ϵ)	ρ , г/мл	η , мПа $\times$ с	Молярность, М	π^*	s , М
толуол	2,3	0,87	0,59	9,41	0,51	0,68
хлороформ	4,8	1,49	0,57	12,48	0,40	1,18
додеканол-1	6,5	0,83	16,62	4,46	0,45	0,14
октанол-1	10,2	0,82	7,29	6,38	0,73	0,15
1,2-дихлорэтан	10,4	1,25	0,83	12,63	0,58	1,05
$C_4mimNTf_2$	14,0	1,43	51,7	3,41	0,99	0,03
F-3	22,3	1,44	2,35	7,51	–	0,30
нитробензол	35	1,20	2,03	9,75	0,86	0,60

В большинстве работ в качестве единственного параметра растворителя, оказывающего влияние на экстракционную способность системы, рассмотрена диэлектрическая проницаемость [35,47,66,138]. Вязкость, поляризуемость (π^*) и молярность, также могут оказывать влияние на характеристики экстракционных систем.

Диэлектрическая проницаемость, согласно формуле Ланжевена-Дебая для полярных диэлектриков, обладающих дипольным моментом, включает в себя поляризуемость и дипольный момент (μ) всех молекул, входящих в состав. Концепция заключалась в том, что в случае близких значений диэлектрических проницаемостей, влияние растворителя на экстракционные параметры может быть различно, и в таком случае, можно рассмотреть влияние отдельных характеристик растворителя (например, π^* или μ), определяющих данный параметр. Если π^* определена для большинства органических соединений, то в случае значений μ для многих органических соединений, особенно алифатических спиртов, равен 0 [137,139]. Следовательно, μ не подходил как параметр для оценки применимости растворителя в исследуемых системах, в отличие от π^* . Наибольшими значениями поляризуемости обладают ИЖ и нитробензол, для которых во всех предыдущих исследо-

ваниях наблюдали высокие параметры разделения f -элементов. Поляризуемость растворителя может оказывать влияние на координационные центры экстрагента. Так в растворителях с высокими значениями π^* , вероятно, происходило усиление ковалентности связей An-N, что приводило к повышению $\alpha(\text{An/Ln})$.

Если говорить про вязкость исследуемых соединений, самое высокое значение этого параметра наблюдали у додеканола-1 и ИЖ, что приводило к увеличению времени установления экстракционного равновесия [45,46]. Данное свойство растворителя оказывало влияние преимущественно на кинетические параметры экстракционной системы.

Растворимость экстрагента в молекулярном растворителе – важный параметр, поскольку он влияет на емкость органической фазы по отношению к извлекаемому компоненту. Это связано с тем, что количество экстрагируемого металла напрямую зависит от исходной концентрации экстрагента, участвующего в образовании липофильного комплекса для переноса ионов f -элементов в органическую фазу. Кроме того, высокая растворимость экстрагента в растворителе облегчает подбор оптимальных условий для разделения металлов из-за минимизации поправок в составе исходного водного раствора, содержащего разделяемые компоненты. Согласно Таблице 10 экстрагент обладал более высокой растворимостью в 1,2-дихлорэтаноле и хлороформе. Данные растворители имеют самые высокие значения молярности. Это может быть связано с возможными галоген-галогенными взаимодействиями между атомами хлора растворителей и экстрагента. Наименьшее значение растворимости имели в ИЖ, октаноле-1 и додеканоле-1, что коррелировало со значениями молярности растворителей.

Таким образом, показано, что каждое свойство растворителя оказывает влияние на определенные параметры системы: диэлектрическая проницаемость и поляризуемость оказывали наибольшее влияние на экстракционные свойства соединений, от значений вязкости зависело время достижения равновесия (кинетический фактор), молярность определяла растворимость экстрагента, т.е. максимальную емкость органической фазы.

3.1.1. Экстракционное разделение Am(III) и Ln(III)

Для первичной оценки экстракционной эффективности и селективности экстрагента Et-HexPh-DAPhenCl проведена экстракция модельной пары Am(III) и Eu(III) в различных растворителях из 3М HNO₃. Как видно из данных, представленных на Рисунке 16а, существовало определенная закономерность: в большинстве случаев для молекулярных растворителей диэлектрическая проницаемость и коэффициент распределения увеличивались симбатно. Значения коэффициентов разделения $\alpha(\text{Am/Eu})$ не коррелировали с данными параметрами растворителя. Выявлено, что из общего вида зависимости отличаются значе-

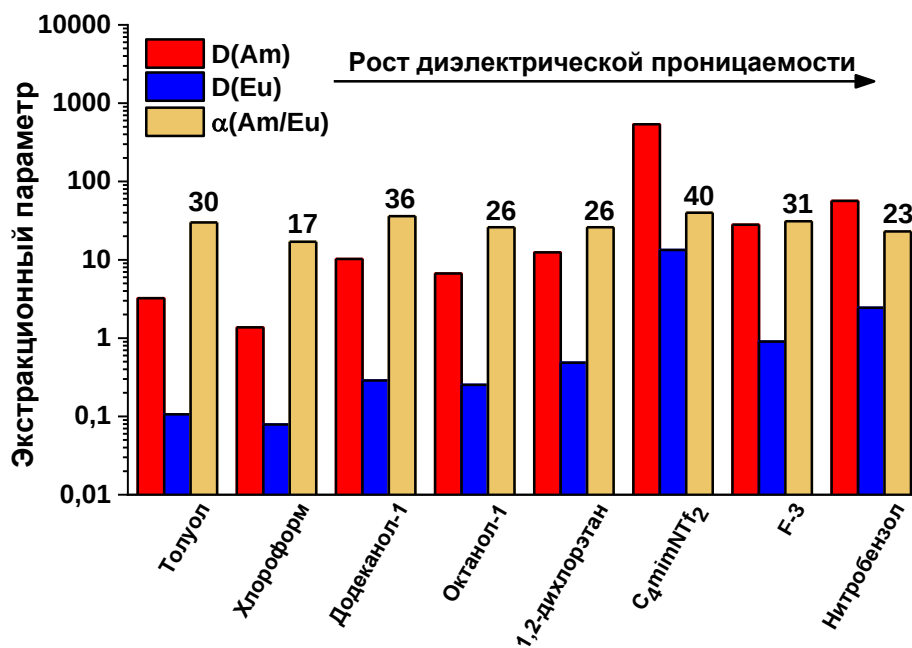
ния $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu})$ и $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ для ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$, для которой эти параметры значительно выше, чем для молекулярных растворителей. Это может быть связано с взаимодействием между экстрагентом и растворителем с образованием аддуктов, которые обладают лучшей экстракционной способностью или синергетическим эффектом в присутствии аниона ИЖ [83,85–87,89–93,102,140–142].

Стоит отметить, что 1,2-дихлорэтан и октанол-1 имеют близкие значения диэлектрической проницаемости, но коэффициенты распределения f -элементов различались, а коэффициенты разделения $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ в обоих случаях равны 26 (Рисунок 16а). Применение поляризуемости, как дополнительного параметра, в данном случае приводило к интересным результатам: для 1,2-дихлорэтана, для которого данный параметр ниже, $D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu})$ выше, чем в октаноле-1. Это противоречило гипотезе о том, что поляризуемость также как и диэлектрическая проницаемость, напрямую влияет на экстракционные параметры системы. Вероятно, данное различие в параметрах системы обусловлено неспецифическими взаимодействиями между экстрагентом и молекулами растворителя.

Наибольшие значения коэффициентов разделения наблюдали в случае $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$, додеканола-1, F-3 и толуола: $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})=40, 36, 31$ и 30 , соответственно (Рисунок 16а). Что необычно, так как данные растворители разной природы и обладают разными физико-химическими свойствами.

Показано, что значения $D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu})$ для ионного растворителя существенно выше, чем в молекулярных растворителях: $D(\text{Am})=537$ и $D(\text{Eu})=13,4$. Несмотря на высокие параметры извлечения и разделения, основной проблемой данной системы являлась низкая фазовая устойчивость и длительное время установления экстракционного равновесия (2 ч). Предположено, что увеличение коэффициентов распределения и разделения $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Lp}(\text{III})$ связано с химическим взаимодействием между экстрагентом и ионной жидкостью. На спектре HRMS ESI, полученном после контакта органической фазы, состоящей из ИЖ и Et-HexPh-DAPhenCl с раствором 3М HNO_3 (Рисунок 17) не обнаружено аддуктов взаимодействия: масс-спектр содержал только сигналы катиона ионной жидкости ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2^+$, $m/z=139,1229$, Рисунок 17а) и Et-HexPh-DAPhenCl ($\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{N}_4^{35}\text{Cl}_2^+$, $m/z=711,3221$, Рисунок 17б) в токе положительных ионов и аниона ионной жидкости ($\text{C}_2\text{O}_4\text{NF}_6^{32}\text{S}_2^-$, $m/z=279,9176$, Рисунок 17в) в случае отрицательных ионов. Таким образом, явного взаимодействия этих веществ не наблюдали, но это не исключена возможность участия катионной или анионной части в механизме связывания f -элементов изучаемым экстрагентом, а также агрегации Et-HexPh-DAPhenCl в данном растворителе.

а)



б)

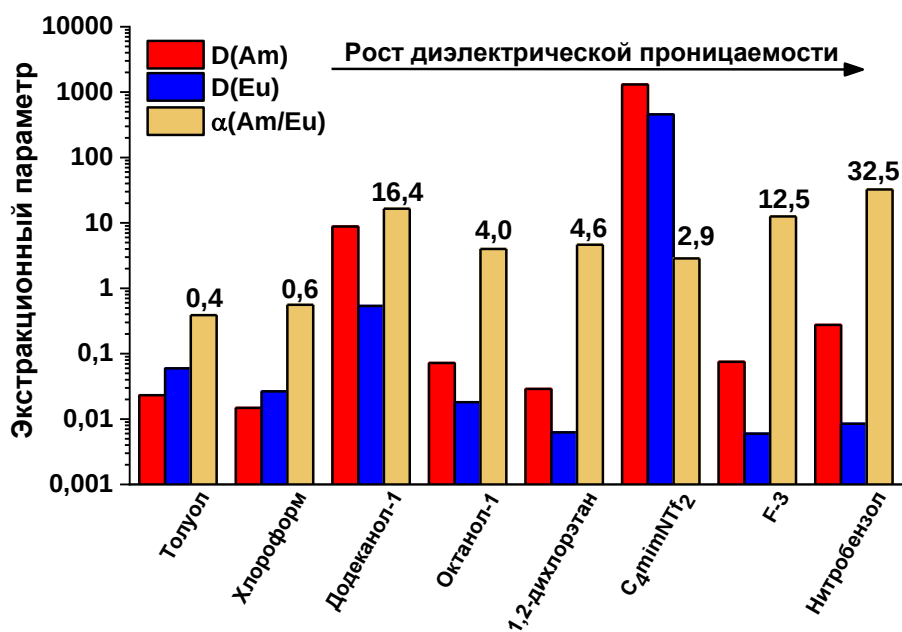
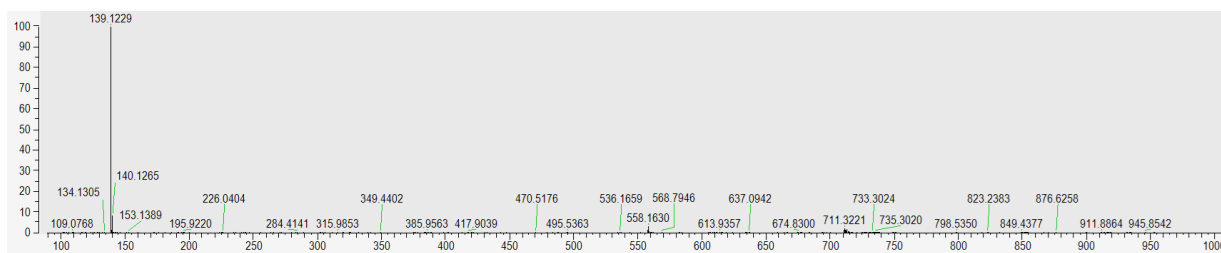
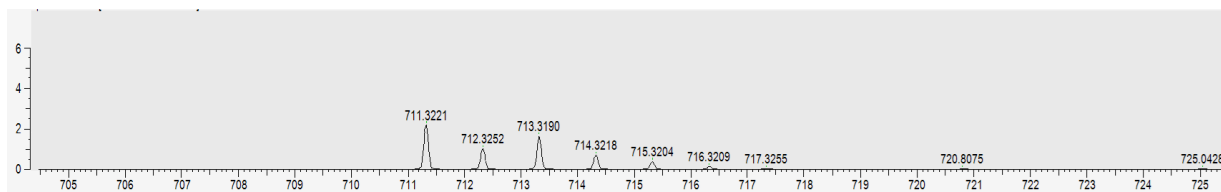


Рисунок 16. $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu})$ и $\alpha(\text{Am/Eu})$ при экстракции (а) и реэкстракции (б). Водная фаза: 3М HNO_3 для экстракции и 0,5М HNO_3 для реэкстракции. Органическая фаза: 0,025М Et-HexPh-DAPhenCl в различных молекулярных и ионных растворителях. $t=10$ мин. (для ионной жидкости $t=2$ ч), $T=25\pm 1$ °C ($p=0,95$; $n=3$; СКО<10%).

а)



б)



в)

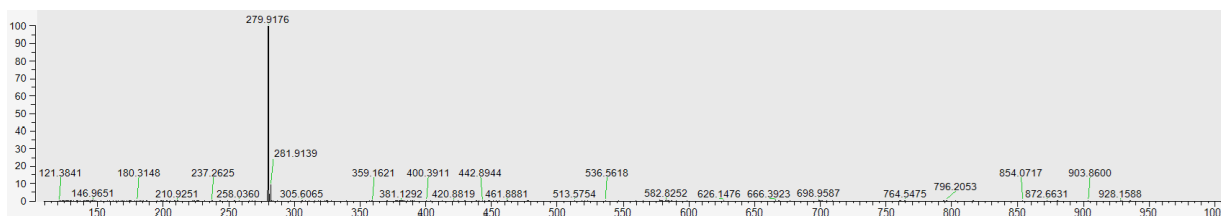


Рисунок 17. Масс-спектры HRMS ESI для тока положительных ионов в области от 100 до 1000 Да (а), от 700 до 730 Да (б) и для тока отрицательных ионов в области от 100 до 1000 Да (в).

Изучена реэкстракция Am(III) и Eu(III), являющаяся важным этапом технологического процесса с точки зрения регенерации растворителя для повторного использования и выделения целевого компонента (Рисунок 16б). Для большинства молекулярных растворителей коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III), полученные после контакта органических фаз с 0,5 М HNO₃, меньше 0,1. Следовательно, эти элементы практически полностью перешли в водную фазу. В случае додеканола-1 при реэкстракции раствором 0,5М HNO₃: D(Am)=8,8 и D(Eu)=0,54. В случае ионных жидкостей в данных условиях реэкстракция отсутствовала, что связано со стабилизацией экстрагируемого комплекса в органической фазе. Альтернативой реэкстракции является отгонка растворителя, что также не представляется возможным для ИЖ, так как они плавятся при более высоких температурах.

Помимо Am(III) в ВАО содержится большое количество Ln(III), особенно начала ряда. Важно определить влияние растворителя на их экстракционное извлечение. Для экстрагентов DAPhen легкие Ln(III) (лантан, церий) обычно экстрагируются лучше, чем Am(III), что ограничивает возможность их применения для переработки ВАО. Но воз-

можно смена растворителя окажет на это влияние и появится возможность селективно отделить Am(III) от Ln(III). Изучена экстракция всех Ln(III) (кроме Pm) из 3М раствора HNO₃. Во всех случаях наблюдали одну и ту же тенденция: коэффициенты распределения уменьшались от La к Lu (Рисунок 18). Также можно отметить, что в большинстве случаев D(Ln) и диэлектрическая проницаемость растворителя изменялись симбатно. Показано, что в случае ионной жидкости D(Ln) выше, чем во всех молекулярных растворителях. Дополнительно стоит подчеркнуть, что общая закономерность по ряду Ln(III) осталась прежней (минимум в области Tb(III) и Dy(III)). Однако, для ионной жидкости C₄mimNTf₂ наблюдали подъем от Er(III) с максимумом в области Yb(III).

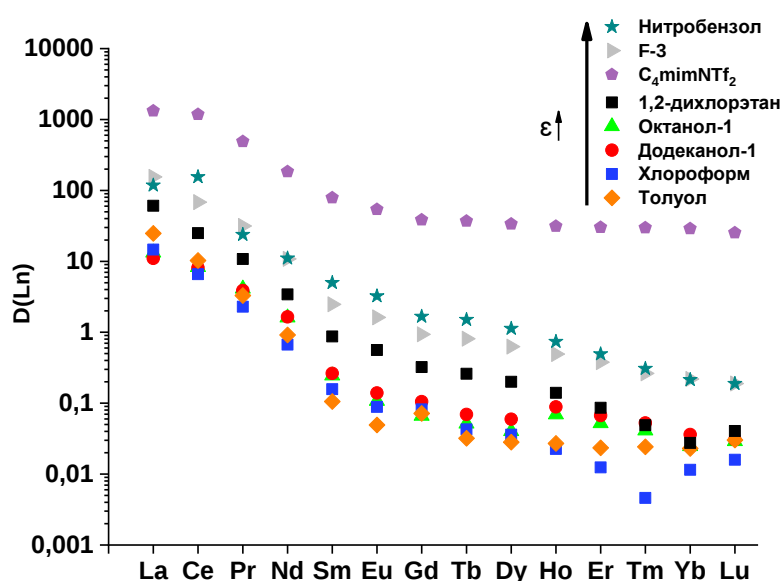


Рисунок 18. D(Ln) в различных растворителях. Водная фаза: 3М HNO₃. Органическая фаза: 0,025М Et-HexPh-PhenCl в различных молекулярных и ионных растворителях. t=10 мин. (для ионной жидкости t=2 ч), T=25±1 °C (p=0,95; n=5; число сканирований=10, число повторностей=10, СКО<5%).

Таким образом, использование молекулярных растворителей с высокими значениями диэлектрической проницаемости способствовало увеличению степени извлечения An(III) и Ln(III) в органическую фазу, но сопровождалось снижением селективности экстрагента к An(III). Показано, что поляризуемость не может использоваться как дополнительный параметр при равных значениях диэлектрических проницаемостей растворителей. Применение ионных растворителей приводило к увеличению коэффициентов распределения и разделения An(III) и Ln(III), но сопровождалось появлением большого количества трудностей: низкой фазовой устойчивости, сложности с повторным использованием растворителя и длительным установлением экстракционного равновесия.

3.1.2. Экстракционное разделение Am(III) и Cm(III)

Разделение Am(III) и Cm(III) важная задача ввиду возможности использования только Am(III) в качестве топлива в реакторах на быстрых нейтронах. Получены экстракционные параметры для пары Am(III)/Cm(III) в различных молекулярных растворителях (Таблица 11). В таблице отсутствуют данные для ИЖ, ввиду слишком высоких $D(\text{Am})$, $D(\text{Cm})$ даже при низких концентрациях экстрагента ($<0,005 \text{ M}$) в органической фазе. В нитробензоле при концентрации экстрагента $0,05 \text{ M}$ Am(III) количественно переходят в органическую фазу, что накладывает сложности для измерений.

Выявлено, что с ростом диэлектрической проницаемости используемого растворителя повышается $D(\text{Am})$ и $D(\text{Cm})$, тогда как селективность $\alpha(\text{Am/Cm})$ снижается. Данная зависимость схожа с той, что наблюдали для Ln(III) (Рисунок 18): повышение значения ϵ приводило к потере селективности экстрагента, но увеличивало степень извлечения f -элементов.

Таблица 11. $D(\text{Am})$, $D(\text{Cm})$ и $\alpha(\text{Am/Cm})$ для Et-HexPh-DAPhenCl в различных молекулярных растворителях. Водная фаза: 3 M HNO_3 . $T=25 \pm 1^\circ \text{C}$ ($p=0,95$; $n=3$; количество измерений каждого образца=10; $\text{SKO}<10\%$)

Растворитель	ϵ	$D(\text{Am})$	$D(\text{Cm})$	$\alpha(\text{Am/Cm})$	$C(\text{Et-HexPh-DAPhenCl}), \text{ M}$
толуол	2,3	$6,0 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,3$	0,05
хлороформ	4,8	$6,8 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,4$	
додеканол-1	6,5	$15,9 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$	
октанол-1	10,2	$14,7 \pm 0,8$	$3,7 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,3$	
1,2-дихлорэтан	10,4	$35,8 \pm 1,2$	$11,9 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,2$	
F-3	22,3	$48,6 \pm 1,3$	$21,0 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,1$	0,005
нитробензол	35	$8,0 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	

Наблюдаемые различия в экстракционной способности Et-HexPh-DAPhenCl могут быть связаны со специфическими взаимодействиями экстрагента и растворителя. Растворитель может образовывать супрамолекулярные комплексы или ионные пары (в случае ионных жидкостей) с молекулами экстрагента. Следовательно, важно изучить механизм образования комплексов между экстрагентом и f -элементом в каждом из рассматриваемых растворителей.

3.1.3. Исследование механизма комплексообразования

3.1.3.1. Сольватные числа для Am(III) и Eu(III)

Для определения соотношения металла к экстрагенту в органической фазе получены СЧ для Am(III) и Eu(III). Нецелые значения СЧ связаны с образованием нескольких типов комплексов в органической фазе. Как видно из Таблицы 12, для Et-HexPh-DAPhenCl во всех молекулярных растворителях сольватные числа Eu(III) находились в диапазоне от 1,0

до 1,4, а Am(III) – от 1,3 до 2,0. С учетом предыдущих исследований [32,33,37–50,64,67,109,111], наиболее вероятно присутствие в органической фазе двух форм комплексов ML^{3+} и ML_2^{3+} (L – Et-HexPh-DAPhenCl). Причем для Eu(III) в большинстве случаев преобладал комплекс с соотношением металл:лиганд 1:1, а для Am(III) – 1:2. В случае ионной жидкости для Am(III) и Eu(III) преимущественно наблюдали соотношение металла к лиганду 1:2. Увеличение коэффициентов распределения и разделения Am(III) и Eu(III) в случае ИЖ может быть связано с участием двух молекул экстрагента в связывании катионов *f*-элементов [45,46].

Таблица 12. СЧ(Am) и СЧ(Eu) для Et-HexPh-DAPhenCl в различных растворителях. Водная фаза: 3М HNO₃. Органическая фаза: 6,25мМ – 0,1М Et-HexPh-DAPhenCl (* для ионной жидкости С(Et-HexPh-DAPhenCl): 1,5мМ – 0,025М), число точек=5, R²=0,99, t=10 мин. (для ионной жидкости t=2 ч), T=25±1 °С (p=0,95; n=3; СКО<10%)

Растворитель	Диэлектрическая постоянная (ε)	СЧ (Am)	СЧ (Eu)
Толуол	2,3	2,0 ± 0,2	1,4 ± 0,1
Хлороформ	4,8	2,0 ± 0,2	1,2 ± 0,1
Додеканол-1	6,5	1,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Октанол-1	10,2	1,3 ± 0,1	1,0 ± 0,1
1,2-дихлорэтан	10,4	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1
C ₄ mimNTf ₂ *	14,0	2,0 ± 0,2	2,0 ± 0,1
F-3	22,3	1,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Нитробензол	35	1,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1

3.1.3.2. Насыщение органических фаз

Фазовая устойчивость и емкость экстракционной системы являются важными параметрами, ввиду высокого содержания Ln(III) в растворах [2,5]. Определены емкости экстракционной системы в различных растворителях. Для этого органические фазы контактировали с растворами, содержащими 0,1 или 0,5 М стабильного Eu(III) с добавлением ¹⁵²Eu(III) в 3М HNO₃ (Рисунок 19). Показано, что при двухкратном избытке Eu(III) по отношению к концентрации экстрагента для растворителей с низкими значениями диэлектрической проницаемости (ε<15) во всех случаях, кроме 1,2-дихлорэтана, преимущественно образуются комплексы состава EuL₂³⁺. Для растворителей с ε>15 и 1,2-дихлорэтана равновесие смещено в сторону образования комплексов EuL³⁺. При десятикратном избытке Eu(III) в случае толуола, хлороформа и 1,2-дихлорэтана (ε<15) наблюдали преимущественное образование комплексов EuL³⁺, где L – Et-HexPh-DAPhenCl. В экстракционных системах с алифатическими спиртами при контакте с раствором Eu(III) с концентрацией 0,5М образовывалась третья фаза.

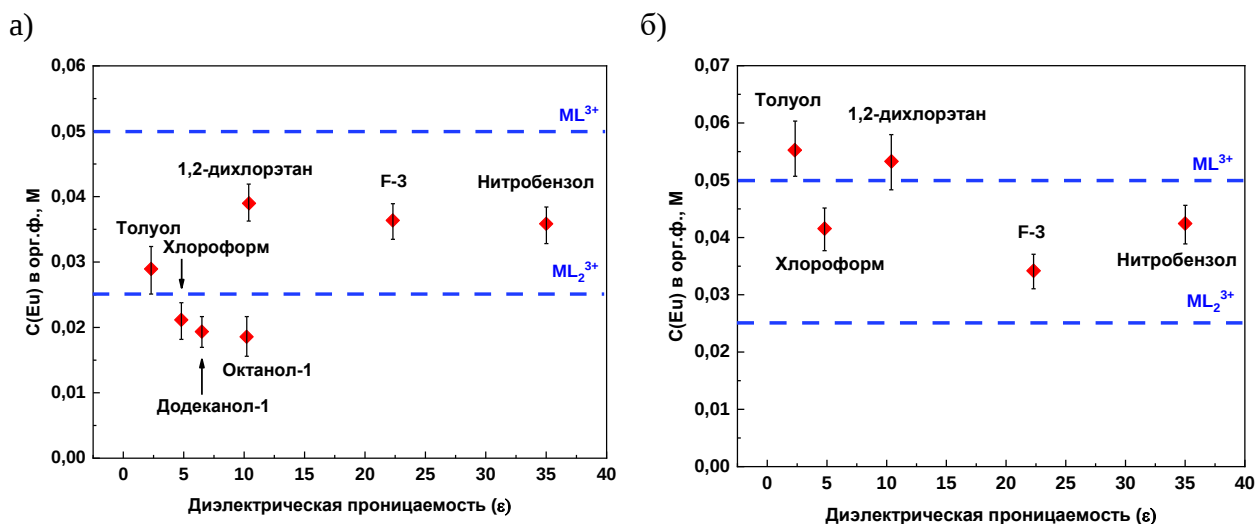


Рисунок 19. Насыщение органических фаз. Водная фаза: Раствор Eu(III) в 3M HNO_3 ; а) $C(\text{Eu})=0,1\text{ M}$; б) $C(\text{Eu})=0,5\text{ M}$. Органическая фаза: $0,05\text{M Et-HexPh-DAPhenCl}$ в различных растворителях; $T=25\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ($p=0,95$; $n=3$; $\text{СКО}<10\%$).

Те же эксперименты проведены с ионной жидкостью ($C(\text{Et-HexPh-DAPhenCl})=0,025\text{ M}$). Эта система продемонстрировала низкую фазовую стабильность: осадок образовывался при контакте с $0,1$ и $0,5\text{M}$ растворами Eu(III) . По данным γ -спектрометрии установлено, что осадки содержат радиоактивный Eu(III) .

Таким образом, стехиометрия комплекса может быть изменена в присутствии большого избытка f -элемента в системе. Фазовой устойчивостью обладали экстракционные системы с толуолом, хлороформом, 1,2-дихлорэтаном, F-3 и нитробензолом.

3.1.3.3. Спектрофотометрическое титрование

Для установления влияния растворителя на стехиометрию комплекса европия с Et-HexPh-DAPhenCl и определения констант устойчивости проведено спектрофотометрическое титрование в различных молекулярных растворителях. Все растворители были предварительно осушены для минимизации влияния воды. На всех спектрах поглощения отчетливо видны изобестические точки (Рисунок 20а). Максимумы поглощения свободного экстрагента и комплекса с Eu(III) наблюдали при длине волны 273 и 330 нм , соответственно.

Во всех случаях образовывались комплексы состава $1:1$ и $1:2$ (металл:лиганд), что подтверждено полученными кривыми титрования (Рисунок 20б). Выявлено, что наиболее устойчивые комплексы образуются в ацетонитриле с наибольшим значением ϵ , наименее стабильные – в октаноле-1, у которого значение ϵ наименьшее в выборке (Таблица 13). Константы устойчивости, полученные в ацетонитриле совпали с существующими данными [143].

Таблица 13. Константы устойчивости комплексов Eu(III) с Et-HexPh-DAPhenCl (L) в различных растворителях

Растворитель	ϵ	Константа устойчивости, $\lg\beta_1$	Константа устойчивости, $\lg\beta_2$
Октанол-1	10,2	$4,66 \pm 0,04$	$9,83 \pm 0,04$
Бутанол-1	17,8	$5,86 \pm 0,02$	$11,08 \pm 0,05$
Ацетонитрил	37,5	$7,88 \pm 0,08$	$13,70 \pm 0,16$

Проведено спектрофотометрическое титрование в метаноле ($\epsilon=33,1$ при 20°C), тетрагидрофуране ($\epsilon=7,6$ при 20°C), диметоксиэтаноле ($\epsilon=7,2$ при 20°C) и гексанол-1 ($\epsilon=13,3$ при 25°C) [137]. В случае гексанола-1 при проведении титрования спектр поглощения экстрагента не менялся, следовательно, образования комплекса не происходило. В случае остальных молекулярных растворителей спектр поглощения экстрагента менялся при добавлении аликвоты, содержащей Eu(III), что означает образование комплекса лиганда с f -элементом. Значения констант устойчивости и стехиометрию комплексных соединений в этих растворителях установить не удалось. Кривые титрования для данных растворителей имели нетипичный вид: в случае тетрагидрофурана значение оптической плотности увеличивалось с каждой новой добавкой металла в систему; в случае метанола образовывался комплекс EuL^{3+} , но после соотношения 2:1 (металл:лиганд) происходило увеличение оптической плотности при добавлении Eu(III); в случае диметоксиэтанола соотношение металла к лиганду составило 3 к 2, что необычно для данного класса экстрагентов. В метаноле, предположительно, зависимость имела подобный вид из-за долгого установления равновесия, что связано с сольватацией компонентов системы молекулами растворителя.

Таким образом, показано, что растворитель влияет на устойчивость образующихся липофильных комплексов. Установлено, что существует прямая корреляция между значениями полученных констант устойчивости и диэлектрической проницаемостью растворителя. Однако, для полноценной оценки влияния растворителя стоит учитывать и возможные неспецифические взаимодействия между молекулами растворителя и экстрагентом, так как они могут влиять на механизм связывания f -элементов N,O-донорными соединениями.

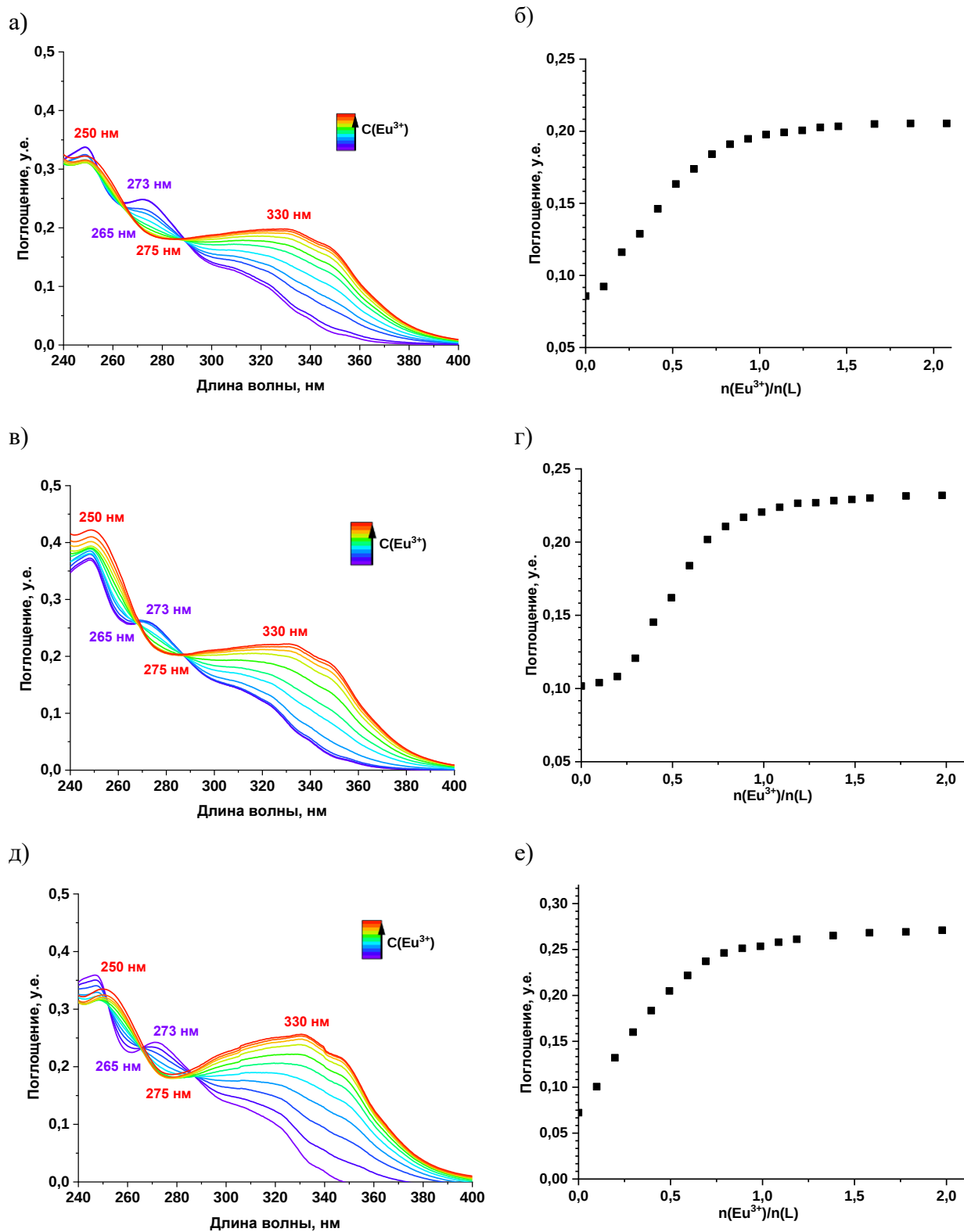


Рисунок 20. Спектры поглощения и кривые титрования ($\lambda=330$ нм) для Et-HexPh-DAPhenCl (L) в октаноле-1 (а,б), бутаноле-1 (в,г) и ацетонитриле (д,е).

3.1.3.4. Структура комплексных соединений Et-HexPh-PhenCl с Ln(III)

Для изучения устойчивости комплексных соединений, с точки зрения возможной диссоциации на отдельные компоненты, в различных растворителях синтезированы комплексные соединения $ML(NO_3)_3$, где $M=La(III)$, $Eu(III)$, $Nd(III)$, $Lu(III)$, $L=Et-HexPh-DAPhenCl$ (Приложение П1).

Первым этапом проводили оценку растворимости данных соединений в исследуемых растворителях. Максимальная концентрация насыщенных растворов всех этих комплексов составила $\approx 0,2M$ для хлороформа, 1,2-дихлорэтана и нитробензола, обладающих высокими значениями молярности. В случае толуола, додеканола-1, октанола-1, F-3 и ионной жидкости навески комплексов ($m=5$ мг) не растворялись при порционном добавлении растворителя, а после добавления 200 мкл растворителя во всех случаях выпал осадок. Далее к образцам, содержащим третью фазу, добавили раствор $3M$ HNO_3 (50 мкл). Добавление кислоты повлияло на систему с растворителем F-3 – осадок растворился. В остальных случаях третья фаза осталась неизменной.

В связи со сложностью исследования комплексных соединений в растворах следующим этапом исследования стало получение кристаллических структур: смешиванием компонентов в стехиометрических соотношениях и растворением синтезированных порошков комплексов. Для получения монокристаллов комплексных соединений использовали смесь растворителей, для выявления возможных включений молекул растворителя в структуру комплекса.

Монокристаллы $NdL(NO_3)_3$ и $LuL(NO_3)_3$ получены из смеси хлороформа/ацетонитрила/толуола в различных соотношениях. Кристаллические структуры не включали молекулы растворителей. Оба комплекса кристаллизовались в нецентросимметричной пространственной группе $Pca2_1$ и являлись изоструктурными по отношению к комплексу $Eu(III)$ с Et-HexPh-DAPhenCl [67]. В асимметричной ячейке присутствовали две независимые нейтральные молекулы со сходным строением. Катион металла координирован тетрадентатным лигандом и тремя бидентатными нитрат-анионами (Рисунок 21). В комплексе лютеция группа NO_3^- , противоположная фенантролиновому мотиву, координирована асимметрично, причем одна связь $Lu-O$ составляет $2,399(5)$ Å, а другая – $2,515(5)$ Å, а остальные расстояния $Lu-O_{нитрат}$ находились в диапазоне $2,423(4)–2,455(4)$ Å. Во втором независимом комплексе лютеция эта нитратная группа разупорядочена по двум позициям, причем основная составляющая (75%) является монодентатной. Комплекс неодима, как и опубликованный комплекс европия, не обладал асимметрией в нитратном окружении. Разупорядочение нитрат-анионов имело другой характер и включало только

бидентатные нитратные группы. Различия в структурах обусловлены стерическими деформациями, возникающими при уменьшении ионного радиуса лантаноида.

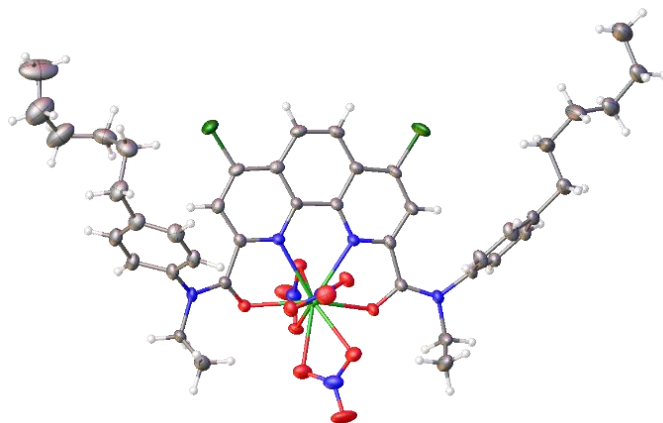


Рисунок 21. Структура $\text{LuL}(\text{NO}_3)_3$ (изоструктурная с $\text{NdL}(\text{NO}_3)_3$). Эллипсоиды смещений показаны на уровне вероятности 50%.

В случае $\text{La}(\text{III})$ комплекс получен при смешивании компонентов. Склонность лантана к более высоким координационным числам привело к формированию в комплексе $\text{La}(\text{III})$ совершенно иной упаковки, чем в комплексах с $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$ и $\text{Lu}(\text{III})$. Добавление этанола в смесь растворителей для кристаллизации повлияло на кристаллическую структуру комплекса $\text{La}(\text{III})$. Триклинная ($p1$) структура содержала свободные молекулы воды и этанола. В асимметричной ячейке расположены три независимых комплекса, образующих в целом нейтральный агрегат. Два комплекса (La1 , La2) являлись анионами и имели состав $[\text{LaL}(\text{NO}_3)_4]^-$, а третий (La3) комплекс представлял собой катион, включающий координированные молекулы воды $[\text{LaL}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (Рисунок 22). Два 12-координированных иона лантана расположены в искаженном икосаэдрическом окружении. Геометрию третьего иона лантана трудно отнести к какому-либо регулярному многограннику.

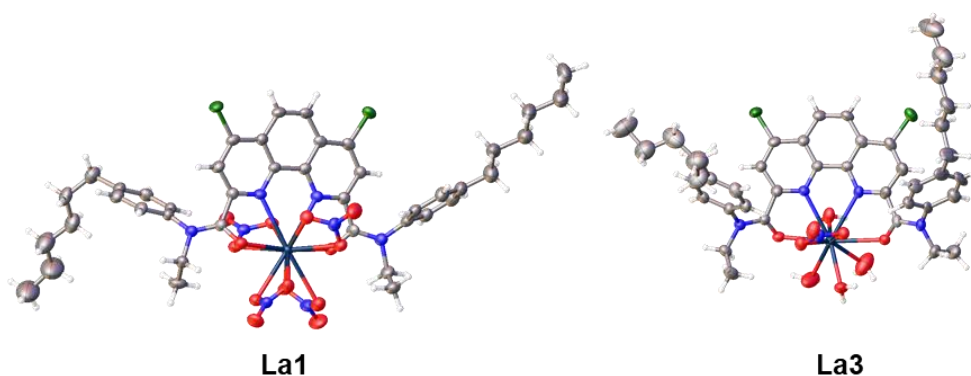


Рисунок 22. Структуры комплексов $\text{La}(\text{III})$ с Et-HexPh-DAPhenCl . Эллипсоиды смещения показаны на уровне вероятности 50%.

Кристаллическая упаковка комплекса La(III) определялась сетью водородных связей с участием координированных молекул воды, атомов кислорода нитрат-анионов и молекул свободного растворителя (Рисунок 23). Кроме того, различные типы π - π взаимодействий между фенантролиновыми фрагментами стабилизировали структуру. Комплексы La1 и La3 складывались в centrosymmetric tetramers с расстояниями между центроидами 3,798(4) и 3,755(3) Å. Комплекс La2 и его симметричный эквивалент образовывали димерные стопки с расстоянием между центроидами плоскостей 3,845(5) Å (Рисунок 24).

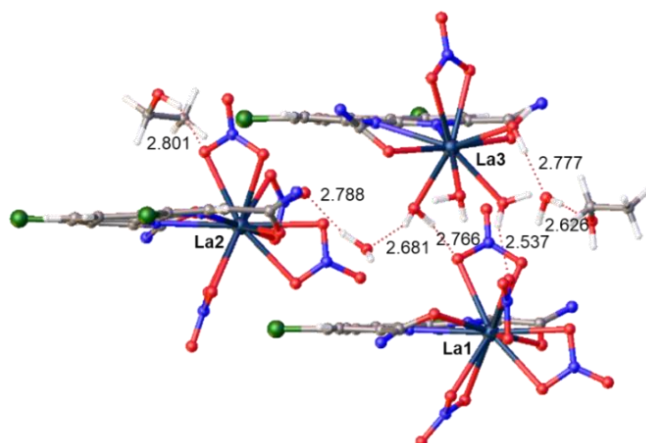


Рисунок 23. Водородные связи в асимметричной единице комплекса La(III) с Et-HexPh-DAPhenCl. Донорно-акцепторные расстояния указаны в Å. Амидные заместители опущены для наглядности.

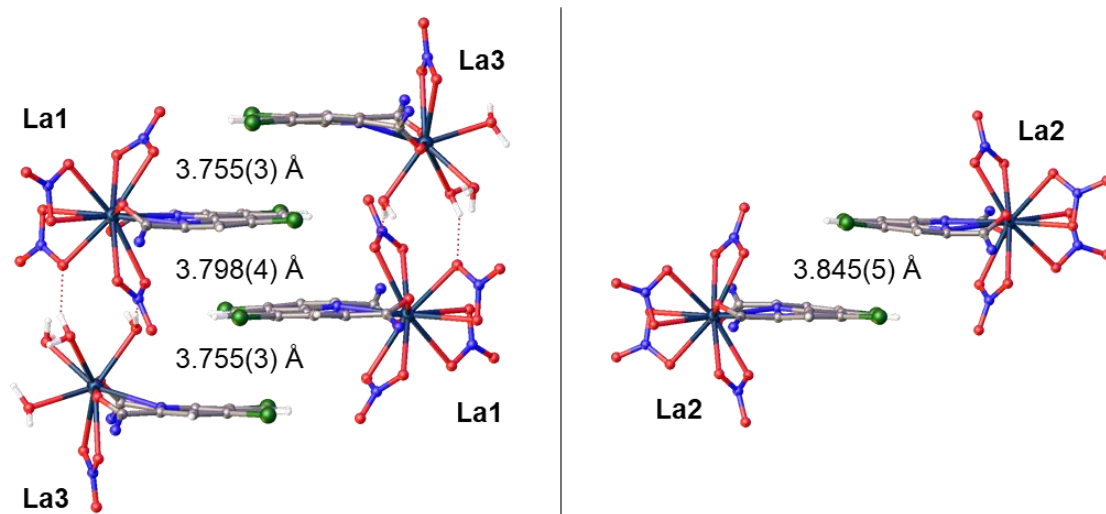


Рисунок 24. Стэкинг в кристаллической упаковке комплекса La(III) с Et-HexPh-DAPhenCl. Центральные фрагменты комплексов показаны для наглядности. Указаны расстояния между центроидами.

3.1.4. Вывод по разделу о влиянии растворителя

Исследовано влияние природы растворителя на параметры разделения Am(III), Cm(III) и Ln(III) в экстракционных системах на основе N,O-донорного лиганда Et-HexPh-DAPhenCl. Определены $D(\text{Am})$, $D(\text{Cm})$, $D(\text{Ln})$ в хлороформе, 1,2-дихлорэтаноле, толуоле, нитробензоле, октаноле-1, додеканоле-1, F-3 и C₄mimNTf₂. Полученные значения $D(\text{Am})$ увеличивались от 1,4 до 537, а $D(\text{Eu})$ – от 0,08 до 13,4, что в основном коррелировало с диэлектрической проницаемостью используемого растворителя. При этом зависимость не являлась линейной. Продemonстрировано, что коэффициенты разделения $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ находятся в области от 17 до 40 и не коррелируют с диэлектрической проницаемостью используемого растворителя.

Показано, что в высокополярных растворителях образуются более устойчивые комплексные соединения. Предположено, что при близких значениях диэлектрической проницаемости данного параметра растворителя необходимо рассматривать дополнительные свойства. Однако, поляризуемость и дипольный момент растворителя не может быть использован ввиду отсутствия прямой взаимосвязи данных параметров с экстракционной способностью N,O-донорных соединений.

Выявлено, что недостатком подхода к модификации органической фазы, основанного на замене растворителя является то, что в подобных сложных системах необходимо учитывать не только ориентационную поляризацию молекул растворителя, но и вклад ионной проводимости (согласно закону Дебая-Фалькенхагена), что является сложной задачей. В качестве первоначальной оценки применимости молекулярного растворителя можно использовать диэлектрическую проницаемость индивидуального соединения.

Исследован механизм комплексообразования: определены сольватные числа для Eu(III) и Am(III) с Et-HexPh-DAPhenCl и измерены константы устойчивости комплексов в каждом растворителе. Показано, что в зависимости от используемого органического растворителя стехиометрия комплексов f -элементов с лигандом Et-HexPh-DAPhenCl различна. Стоит отметить, что состав комплекса также зависел от радиуса f -элемента, поскольку в случае La(III) наблюдали комплексное соединение, состоящее из катионной и анионной частей, в отличие от комплексов Eu(III), Nd(III) и Lu(III).

Важным параметром является фазовая стабильность экстракционной системы – в системах с алифатическими спиртами и ионной жидкостью наблюдали образование третьей фазы в случае избытка металла. Это связано с молярностью растворителя, а также с возможными неспецифичными взаимодействиями между компонентами экстракционной системы.

Таблица 14. Преимущества и недостатки молекулярных и ионных растворителей

Растворитель	Преимущества	Недостатки
толуол	Растворимость экстрагента; Фазовая стабильность; Возможность реэкстракции компонентов; Низкая растворимость в воде (0,5 г в 1 л); Стоимость	Летучесть; Токсичность; Легковоспламеняющийся
хлороформ	Растворимость экстрагента; Фазовая стабильность; Возможность реэкстракции компонентов; Стоимость	Летучесть; Токсичность; Радиолиз; Растворимость в воде (8 г в 1 л); Коррозионная активность
додеканол-1	Нетоксичный; Низкая растворимость в воде (<0,1 г в 1 л)	Вязкость; Низкая растворимость N,O-донорных экстрагентов; Низкая фазовая устойчивость; Затрудненная реэкстракция компонентов
октанол-1	Нетоксичный; Возможность реэкстракции компонентов; Низкая растворимость в воде (0,05 г в 1 л)	Вязкость; Низкая растворимость N,O-донорных экстрагентов; Низкая фазовая устойчивость;
1,2-дихлорэтан	Высокая растворимость N,O-донорных экстрагентов; Фазовая устойчивость; Возможность реэкстракции компонентов; Низкая растворимость в воде (0,8 г в 1 л); Стоимость	Летучесть; Токсичность; Радиолиз
C ₄ mimNTf ₂	Нетоксичный; Термическая стойкость; Высокие экстракционные параметры	Высокая стоимость; Вязкость; Низкая фазовая устойчивость; Отсутствие реэкстракции компонентов; Растворимость в воде (8 г в 1 л); Радиолиз
F-3	Низкая летучесть; Радиационная и химическая стойкости; Высокие экстракционные параметры; Возможность реэкстракции компонентов; Опыт промышленного применения	Высокая стоимость; Токсичность; Растворимость в воде; Вымывание F ⁻ аниона

Таблица 14. Продолжение. Преимущества и недостатки молекулярных и ионных растворителей

нитробензол	Высокие экстракционные параметры; Возможность реэкстракции компонентов	Токсичность; Воспламеняющийся; Растворимость в воде (1,9 г в 1 л); Радиолиз
-------------	---	--

Таким образом, модификация состава органической фазы, а именно замена растворителя, является сложной задачей ввиду необходимости учета вклада многих факторов: изменения физико-химических характеристик органической фазы сложного состава и возможные взаимодействия между компонентами. При этом для первоначальной оценки применимости растворителя для эффективного разделения f -элементами N,O-донорными экстрагентами стоит рассматривать значение диэлектрической проницаемости индивидуального растворителя. В Таблице 14 представлен итог обсуждения по этому разделу. Показано, что наиболее эффективными растворителями для исследуемых систем являются высокополярные растворители: нитробензол, F-3 и ионная жидкость $C_4mimNTf_2$. Их использование позволит применять меньшие концентрации экстрагента, следовательно, будет способствовать его экономии. При этом нитробензол не может рассматриваться как полноценная альтернатива F-3 из-за его высокой растворимости в воде и токсичности. Применение ионных жидкостей ограничено вследствие их высокой вязкости, что приводит к замедленному установлению экстракционного равновесия и затрудняет процесс реэкстракции. Для решения этих проблем ионная жидкость $C_4mimNTf_2$ рассмотрена как гидрофобная добавка.

3.2. Гидрофобные добавки

Рафинат PUREX-процесса представляет собой азотнокислый раствор, следовательно, главным противоионом в данной системе является NO_3^- . Добавка слабокоординирующих анионов может влиять на коэффициенты распределения и разделения $An(III)$ и $Ln(III)$ за счёт замещения NO_3^- в комплексах, образующихся в органической фазе, и увеличения их стабильности благодаря росту гидрофобности экстрагируемого соединения [144]. При этом может изменяться стехиометрия экстрагируемого комплекса f -элемента с N,O-донорным соединением. В данном разделе рассмотрены экстрагенты – Et-EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen в сочетании с гидрофобными добавками $C_4mimNTf_2$ и CsXДК в молекулярном растворителе F-3. Дополнительно, исследована возможность модификации органической фазы гидрофобными добавками в экстракционной системе с Et-HexPh-DAPhenCN в F-3 для решения проблемы соэкстракции $Ln(III)$ начала ряда с $Am(III)$.

3.2.1. Стехиометрия комплексных соединений со слабокоординирующими анионами

Для оценки влияния гидрофобных добавок на состав и строение комплексов *f*-элементов с N,O-донорными экстрагентами первоначально синтезировали комплексы с целью получения монокристаллов этих соединений с присутствием XDK^- и NTf_2^- . Несмотря на то, что не удалось получить монокристаллы соединений с гидрофобными добавками для проведения рентгеноструктурного анализа, получены структуры CsXDK и ионная пара $[\text{Et-EtPh-DABiPy-H}]^+\text{XDK}^-$, а также $\text{ML}(\text{NO}_3)_3$, где M – Eu(III) или Nd(III), L – Et-EtPh-DABiPy или Et-EtPh-DAPhen.

Согласно лиотропным рядам Гофмейстера, ClO_4^- гидрофобнее, чем NO_3^- . Также, по существующим данным, перхлорат-анион является слабокоординирующим в подобных системах. Следовательно, его влияние на состав комплексного соединения предположительно будет схоже с XDK^- и NTf_2^- [144,145].

3.2.1.1. Комплексные соединения с Et-EtPh-DAPhen

Получены монокристаллы комплексных соединений с нитратом и перхлоратом Eu(III). Комплекс Eu(III) с NO_3^- для Et-EtPh-DAPhen получен после насыщения органической фазы *f*-элементом (Рисунок 25). Молекула растворителя F-3 не имела специфических взаимодействий с полученным комплексом и поэтому разупорядочена. Структура $\text{EuL}(\text{NO}_3)_3$ схожа с комплексами Nd(III) и Gd(III) с этим лигандом, полученными ранее [146]. Аналогично им, Eu(III) связан с одним лигандом и тремя нитратными группами. Металл расположен в плоскости фенантролинового остова. Атом O2 отклонился от плоскости сильнее, чем атом O1 (0,562(5) и 0,075(5) Å).

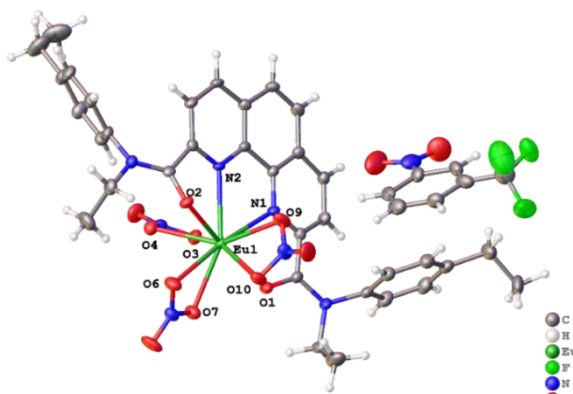


Рисунок 25. Асимметричная структура $[\text{Eu}(\text{Et-EtPh-DAPhen})](\text{NO}_3)_3$. Эллипсоиды смещения показаны с вероятностью 50% для всех неводородных атомов. Беспорядок в F-3 опущен для ясности.

Ситуация изменилась при замене NO_3^- на ClO_4^- . Получен монокристалл $[\text{Eu}(\text{Et-EtPh-DAPhen})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_3$ (Рисунок 26). Перхлорат-анионы расположены во внешней координационной сфере металла, а внутренняя содержала пять молекул воды, дополняющих

КЧ центрального атома металла. Показано, что расстояния Eu-O и Eu-N в комплексах Eu(III) с Et-EtPh-DAPhen практически не меняются при замене аниона в системе.

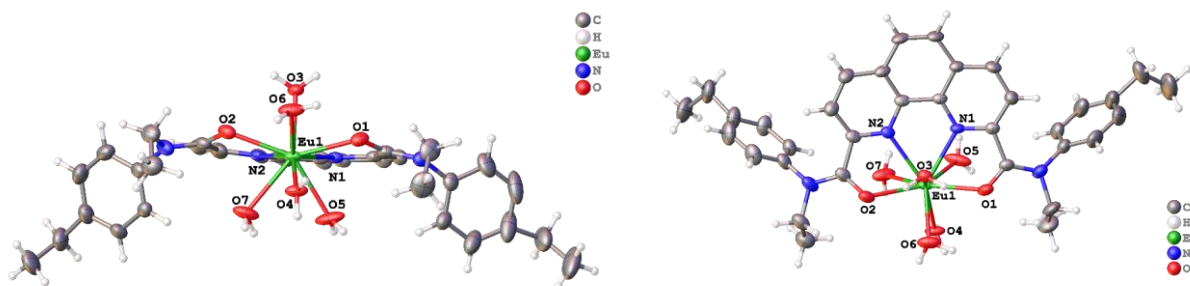


Рисунок 26. Структура $[\text{Eu}(\text{Et-EtPh-DAPhen})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ в двух проекциях. Эллипсоиды смещения показаны с 50%-ной вероятностью для неводородных атомов. Молекулы анионов не показаны для ясности.

В полученной структуре $[\text{Eu}(\text{Et-EtPh-DAPhen})_2](\text{ClO}_4)_3$ не представлялось возможным провести полное уточнение положения всех атомов, но на качественном уровне можно заметить, что все перхлорат-анионы расположены во внешней координационной сфере металла (Рисунок 27).

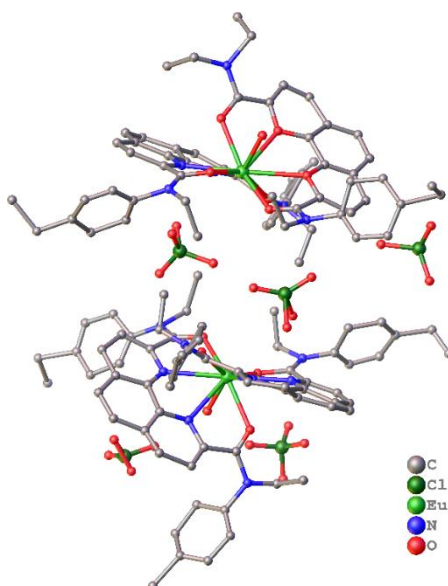


Рисунок 27. Структура $[\text{Eu}(\text{Et-EtPh-DAPhen})_2](\text{ClO}_4)_3$. Эллипсоиды смещения показаны с 50%-ной вероятностью для неводородных атомов.

3.2.1.2. Комплексные соединения с Et-EtPh-DABiPy

Получены кристаллические структуры для Eu(III) и Nd(III) с Et-EtPh-DABiPy с NO_3^- в качестве противоиона. Пространственная группа симметрии C_2 . В асимметричной ячейке расположены две независимые молекулы. Каждый ион металла координирован одним тетрадентатным лигандом на основе бипиридина и тремя нитратами, выступающими в качестве противоионов (Рисунок 28). Выявлено, что некоторые расстояния Me-O с

неупорядоченными нитратами вытянуты и превышают средние значения для таких комплексов (2,563 Å для Nd и 2,514 Å для Eu), что указывало на ослабление связей. Геометрия органического лиганда в комплексах с Nd1 и Eu1 не совсем плоская: плоскости пиридиновых колец искривлены более чем на 15°. Более того, как минимум один торсионный угол N_{Phen}-C_{Phen}-C_{amide}-O_{amide} близок к ±30°.

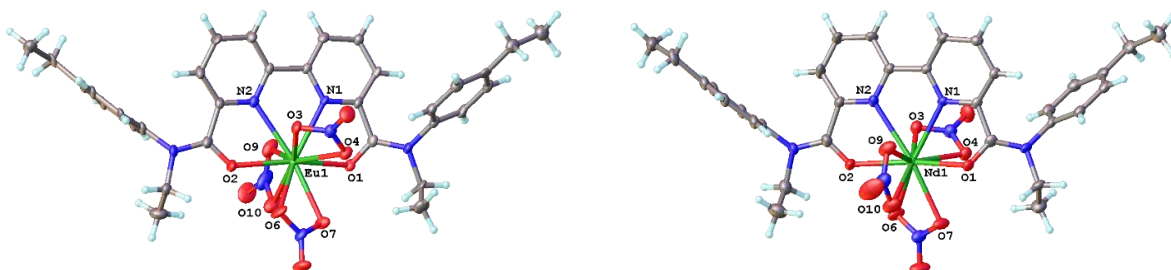


Рисунок 28. Структуры [Eu(Et-EtPh-DABiPy)](NO₃)₃ (а) и [Nd(Et-EtPh-DABiPy)](NO₃)₃ (б). Вторые компоненты неупорядоченных групп для наглядности опущены. Тепловые эллипсоиды показаны на уровне вероятности 50%.

Получены две структуры для Nd(III) с Et-EtPh-DABiPy с ClO₄⁻ в качестве противоиона – [Nd(Et-EtPh-DABiPy)](ClO₄)₃ (Рисунок 29) и [Nd(Et-EtPh-DABiPy)₂(H₂O)₂](ClO₄)₃ (Рисунок 30). В случае структуры с соотношением металл:лиганд равным 1:1 центральный атом координирован тремя бидентатными перхлорат-анионами и одной молекулой лиганда (Рисунок 29). Подобная структура получена впервые. Часто перхлорат-анион расположен во втором координационном окружении комплекса [147] или, как показано в недавних работах, может быть монодентатным [148]. Плоскость пиридиновых колец в данном комплексе практически не искажена, хотя атомы кислорода амидной группы (O1) выходили из плоскости по разные стороны на 0,612(2) Å.

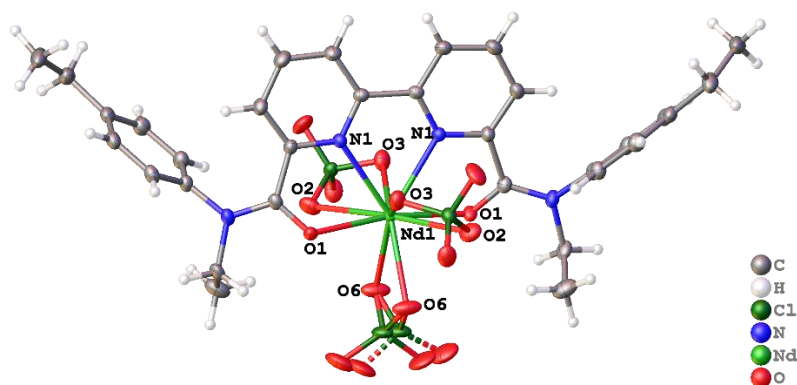


Рисунок 29. Структура [Nd(Et-EtPh-DABiPy)](ClO₄)₃. Эллипсоиды смещения показаны с вероятностью 50% для неводородных атомов. Одна перхлоратная группа разупорядочена по симметрии (показана пунктирными линиями).

В случае второго комплексного соединения (Рисунок 30) в координации Nd(III) участвовали две молекулы экстрагента и две молекулы воды (на расстоянии 2,455(5) и

2,462(5) Å от атома Nd(III)). КЧ(Nd) неодима равно десяти. Три перхлорат-аниона расположены во внешней координационной сфере и связаны с молекулами воды водородными связями. в комплексе лиганд Et-EtPh-DABiPy имел искаженную геометрию из-за стерических напряжений: пиридиновые кольца в двух бипиридиновых фрагментах развернуты друг относительно друга на 14,66(13)° и 5,2(3)°. Более того, атомы металла и кислорода амидной группы не лежали в плоскости пиридиновых колец. Показано, что все расстояния Nd-O и Nd-N существенно больше, чем в комплексах состава 1 к 1 (металл к лиганду) (Таблица 15).

Таблица 15. Расстояния Nd-O и Nd-N (в Å) в комплексах Nd(III) с Et-EtPh-DABiPy

	NdLNO ₃) ₃ (Nd1)	NdL(NO ₃) ₃ (Nd2)	NdL(ClO ₄) ₃	NdL ₂ (H ₂ O) ₂] ³⁺ (1)	[NdL ₂ (H ₂ O) ₂] ³⁺ (2)
Nd-O _{ам} (1)	2,482(6)	2,460(6)	2,383(2)	2,518(5)	2,532(5)
Nd-O _{ам} (2)	2,409(6)	2,350(19)	2,383(2)	2,478(5)	2,505(5)
Nd-N _{py} (1)	2,606(6)	2,593(6)	2,518(3)	2,710(6)	2,749(6)
Nd-N _{py} (2)	2,685(6)	2,643(6)	2,518(3)	2,718(7)	2,752(8)

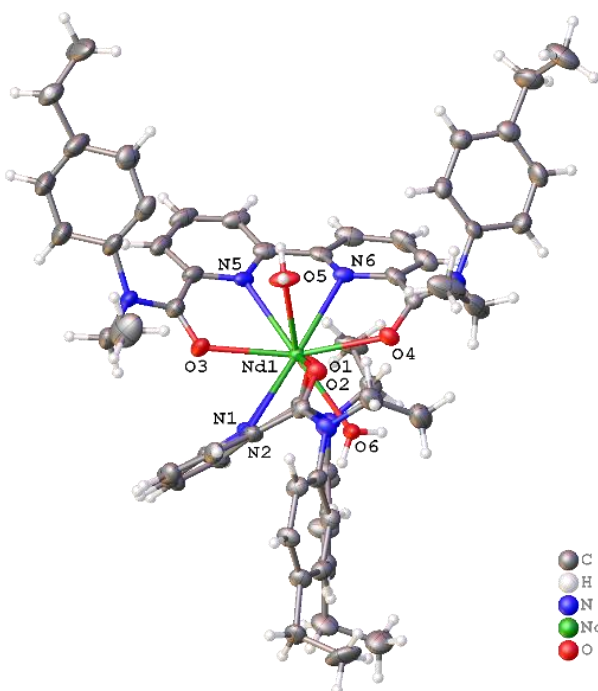


Рисунок 30. Структура [Nd(Et-EtPh-DABiPy)₂(H₂O)₂]³⁺

Эллипсоиды смещения показаны с вероятностью 50% для всех неводородных атомов. Молекулы растворителя и аниона не показаны для ясности.

Таким образом, показано, что при нахождении противоиона во внешней координационной сфере металла возможно образование комплексных соединений с соотношением металла к лиганду равном 1:2. Выявлено, что при этом во внутреннюю координационную сферу могут входить молекулы воды. Координация двумя молекулами экстрагента может

приводить к образованию более устойчивых и гидрофобных комплексных соединений [144], что, вероятно, и происходило в органической фазе экстракционных систем на основе N,O-донорных экстрагентов в присутствии дополнительных слабокоординирующих анионов.

3.2.2. Ионные жидкости как растворитель и гидрофобная добавка

3.2.2.1. Экстракционное разделение Am(III), Cm(III) и Ln(III)

Экстракционные системы на основе DAPhen или DABiPy с ионными жидкостями в качестве растворителей демонстрировали высокие параметры разделения An(III) и Ln(III). Их использование ограничено высокой вязкостью данных соединений по сравнению с молекулярными растворителями и длительным временем установления экстракционного равновесия. Для исследуемых соединений Et-EtPh-DAPhen, Et-EtPh-DABiPy и Et-HexPh-DAPhenCN в C₄mimNTf₂ равновесие наступало после 2 часов контакта фаз, что значительно дольше, чем для систем, где в качестве растворителя использовали F-3 (<10 минут).

Параметры разделения пары Am(III)/Eu(III) для изучаемых систем представлены в Таблице 16. Можно заметить, что в случае C₄mimNTf₂ и Et-EtPh-DAPhen экстракционные параметры D(Am), D(Eu) меньше, чем в случае использования F-3. При этом α (Am/Eu) практически не изменялся.

Стоит отметить, что в случае экстрагентов на основе DAPhen, особенно Et-HexPh-DAPhenCN, который предложен для экстракционного разделения Am(III) от Cm(III), наиболее актуально применение различных модификаций органической фазы без изменения структуры экстрагента. Это необходимо для решения проблемы созэкстракции An(III) и Ln(III) начала ряда [60]. Данная проблема не решалась при использовании ИЖ как растворителя: коэффициенты распределения как Am(III), так и Eu(III) >100. Дополнительно установлено, что растворимость экстрагента Et-HexPh-DAPhenCN в C₄mimNTf₂ около 0,03 М. Это схоже со значением, полученным для экстрагента Et-HexPh-DAPhenCl в ионной жидкости рассмотренного в разделе 3.1. Таким образом, использование ионных жидкостей как растворителя является нецелесообразным ввиду усугубления проблемы созэкстракции Am(III) и Ln(III).

В предыдущих исследованиях показано, что использование смесей ионных жидкостей с молекулярными растворителями, приводит к увеличению коэффициентов разделения An(III) и Ln(III) по сравнению с индивидуальными растворителями [83,89–91]. Вероятно, это связано с влиянием анионной части ионной жидкости. Действительно, при смене катионной части ионной жидкости (Таблица 16) D(Am), D(Eu) и α (Am/Eu) не сильно раз-

личались для экстрагента на основе бипиридина, но оказались выше чем в молекулярном растворителе F-3. По этой причине, следующим шагом стало исследование экстракционных систем «F-3 – C₄mimNTf₂ – Et-EtPh-DABiPy», в которых концентрация экстрагента постоянна и варьировали количество ионной жидкости в органической фазе (Рисунок 31).

Таблица 16. D(Am), D(Eu) и α (Am/Eu) для Et-EtPh-DAPhen (C=0,005 M) и Et-EtPh-DABiPy (C=0,05 M) в различных растворителях. Водная фаза: 3M HNO₃. T=25±1 °C (p=0,95; n=3; СКО<10%)

Экстрагент	Растворитель	D(Am)	D(Eu)	α (Am/Eu)
Et-EtPh-DAPhen	F-3	8,1 ± 0,4	0,30 ± 0,03	28 ± 3
	C ₄ mimNTf ₂	1,5 ± 0,1	0,10 ± 0,01	30 ± 3
Et-HexPh-DAPhenCN	F-3	3,7 ± 0,2	0,08 ± 0,01	46 ± 4
	C ₄ mimNTf ₂	>100	>100	–
Et-EtPh-DABiPy	F-3	1,6 ± 0,1	0,17 ± 0,01	10 ± 1
	C ₄ mimNTf ₂	5,0 ± 0,3	0,29 ± 0,02	17 ± 2
	C ₆ mimNTf ₂	3,9 ± 0,3	0,27 ± 0,02	14 ± 1
	BMPNTf ₂	5,9 ± 0,5	0,39 ± 0,03	15 ± 1

Показано, что в случае смеси F-3 и ионной жидкости C₄mimNTf₂ эффективность извлечения f-элементов выше, чем в индивидуальных растворителях. Увеличение селективности к Am(III) наблюдали при небольшом содержании ИЖ в органической фазе (<10 об. %). При таком соотношении компонентов вязкость определялась в основном F-3, что нивелирует недостаток, характерный для ионных жидкостей как растворителей. Дополнительно, при использовании смеси растворителей в таком соотношении достижение экстракционного равновесия происходило за 10 минут.

Значения D(Am) и D(Eu) имели максимум при концентрации ИЖ C₄mimNTf₂ равной 0,1 M, а максимальное значение α (Am/Eu), которое в 2,5 раза выше, чем для индивидуального F-3, достигалось при 0,25M ИЖ в F-3. Дальнейшее увеличение концентрации ИЖ приводило к уменьшению коэффициентов распределения Am(III) и Eu(III) (Рисунок 31).

Предположено, что использование смеси растворителей C₄mimNTf₂ и F-3 в случае экстрагента Et-HexPh-DAPhenCN решит проблему соэкстракции An(III) и Ln(III) начала ряда и растворимости экстрагента в органической фазе. Растворимость в органической фазе данного соединения увеличилась за счет присутствия F-3. Но в присутствии добавки ИЖ (0,25 M): D(Am)>100, D(Eu)=14 ± 1, т.е. наличие ионной жидкости в органической фазе уменьшало селективность экстрагента к An(III) в присутствии Ln(III). Следовательно, данная модификация органической фазы неприменима для экстрагента Et-HexPh-DAPhenCN.

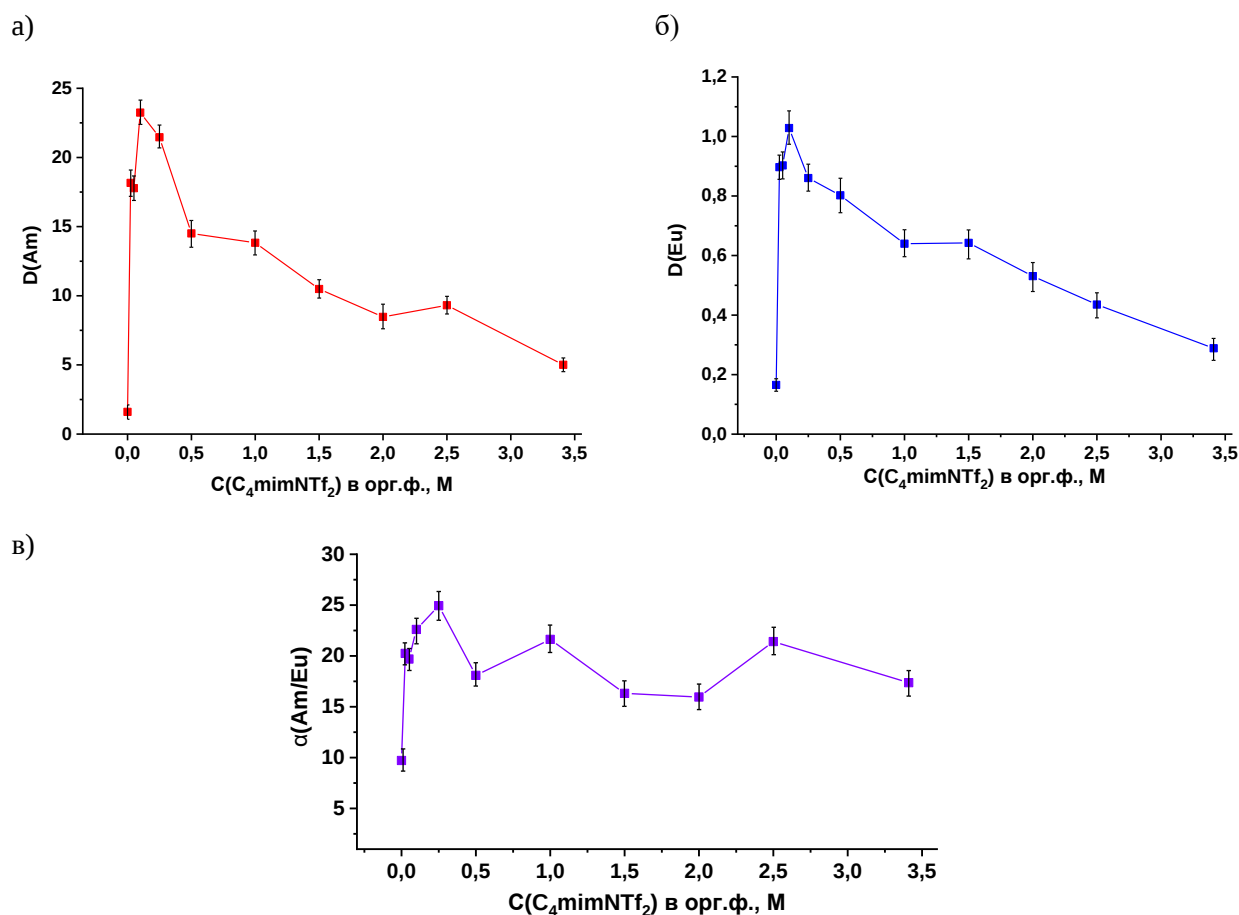


Рисунок 31. $D(Am)$ (а), $D(Eu)$ (б) и $\alpha(Am/Eu)$ (в) для Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05$ М) в зависимости от концентрации $C_4mimNTf_2$ в F-3. Водная фаза: 3М HNO_3 . $T=25\pm 1$ °С ($p=0,95$; $n=3$; СКО<10% для D , СКО<15% для α).

Изучена совместная экстракция Am(III) и Ln(III). В качестве органической фазы использовали экстрагент Et-EtPh-DABiPy в F-3, $C_4mimNTf_2$ и их смеси. Для смеси растворителей использовали концентрацию $C_4mimNTf_2$ равную 0,25 М, при которой наблюдали максимальный $\alpha(Am/Eu)$. При использовании $C_4mimNTf_2$ в качестве растворителя $D(Am)$ выше в 3 раза, чем в случае F-3. В смеси растворителей $D(Am)$ увеличивался примерно в 3 и 10 раз по сравнению с ИЖ и F-3, соответственно. При этом увеличивалась и эффективность извлечения Ln(III) (Рисунок 32).

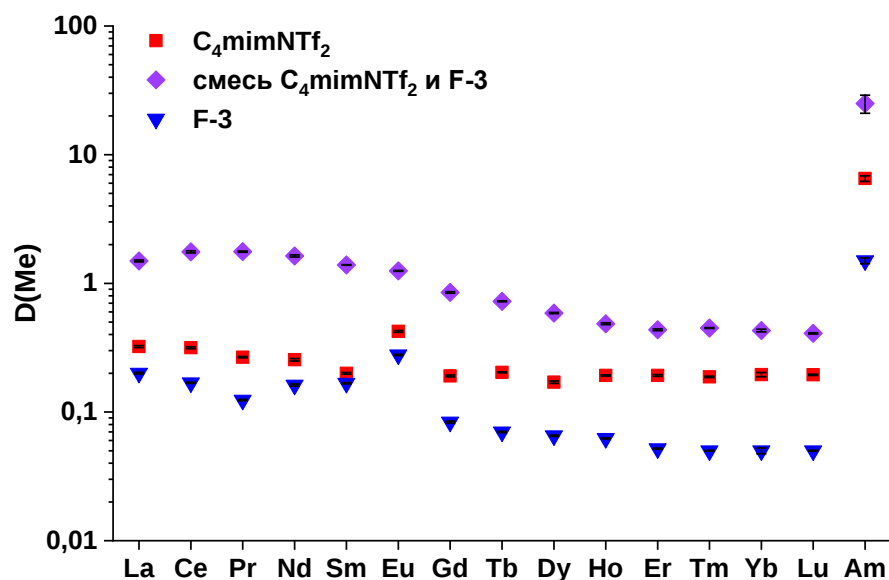


Рисунок 32. $D(Ln)$ и $D(Am)$ в разных растворителях. Водная фаза: 3М HNO_3 , Органическая фаза: 0,05М Et-EtPh-DABiPy в F-3, $C_4mimNTf_2$ и их смеси. $T=25\pm 1$ °C ($p=0,95$; $n=5$; число сканирований=10, число повторностей=10, СКО<5% для Ln(III), СКО<10% для Am(III)).

Важным результатом работы является повышение $\alpha(Am/Ln)$ при переходе к $C_4mimNTf_2$ или смеси F-3 с $C_4mimNTf_2$. В данных растворителях наблюдали лучшее разделение Am(III) и Ln(III) по сравнению с F-3 (Таблица 17).

Таблица 17. $\alpha(Am/Ln)$ в различных растворителях для Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05M$). * $C(C_4mimNTf_2)=0,25M$

	F-3	$C_4mimNTf_2$	F-3 и $C_4mimNTf_2^*$
La	$7,5 \pm 0,4$	20 ± 1	17 ± 1
Ce	$8,9 \pm 0,5$	21 ± 1	14 ± 1
Pr	$12,1 \pm 0,6$	24 ± 1	14 ± 1
Nd	$9,3 \pm 0,5$	26 ± 1	15 ± 1
Sm	$9,0 \pm 0,5$	33 ± 2	18 ± 1
Eu	$5,4 \pm 0,3$	15 ± 1	20 ± 2
Gd	$18,0 \pm 0,9$	34 ± 2	29 ± 2
Tb	21 ± 1	32 ± 1	34 ± 3
Dy	23 ± 1	38 ± 2	43 ± 3
Ho	24 ± 1	34 ± 2	52 ± 4
Er	29 ± 2	34 ± 2	57 ± 5
Tm	30 ± 2	35 ± 2	56 ± 4
Yb	30 ± 2	33 ± 2	58 ± 5
Lu	30 ± 2	34 ± 2	61 ± 5

Еще одной важной задачей являлось установление влияния ионных жидкостей, как растворителя и добавки, на разделение Am(III) и Cm(III). Показано, что добавление ион-

ной жидкости в органическую фазу с F-3 приводит к повышению эффективности извлечения Am(III) , при этом не меняя $\alpha(\text{Am/Cm})$ (Таблица 18).

Таблица 18. $D(\text{Am})$, $D(\text{Cm})$ и $\alpha(\text{Am/Cm})$ для Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05\text{M}$) в различных растворителях. Водная фаза: 3M HNO_3 . $T=25\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ($n=3$, количество измерений каждого образца=10; $\text{CKO}<10\%$). $*C(\text{C}_4\text{mimNTf}_2)=0,25\text{ M}$

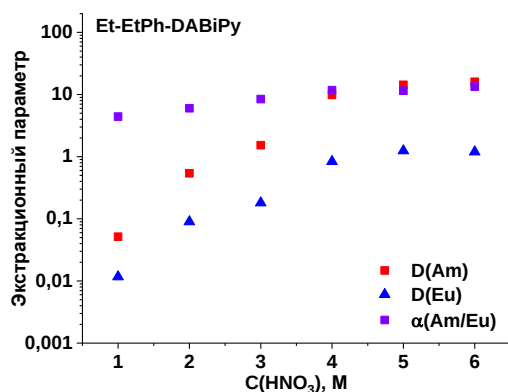
Растворитель	$D(\text{Am})$	$D(\text{Cm})$	$\alpha(\text{Am/Cm})$
F-3	$3,4 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
Смесь F-3 и $\text{C}_4\text{mimNTf}_2^*$	38 ± 3	26 ± 2	$1,5 \pm 0,2$
$\text{C}_4\text{mimNTf}_2$	$5,9 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$

Таким образом, в случае экстрагентов на основе DAPhen использование ионной жидкости как модификатора нецелесообразно, ввиду уменьшения селективности экстрагентов к Am(III) в присутствии Ln(III) . Использование смеси ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ ($C=0,25\text{ M}$) с F-3 в сочетании с экстрагентом Et-EtPh-DABiPy продемонстрировало увеличение эффективности извлечения Am(III) , Cm(III) и Ln(III) и $\alpha(\text{Am/Ln})$ по сравнению с индивидуальными растворителями. Следовательно, данная модификация органической фазы упрощает проведение динамических испытаний, сокращая число необходимых ступеней для полного извлечения Am(III) . При этом нивелированы недостатки, присущие ионным жидкостям как растворителям – высокая вязкость и длительное время установления экстракционного равновесия. По этой причине для дальнейшего изучения механизма связывания в присутствии ионной жидкости выбран экстрагент на основе бипиридина.

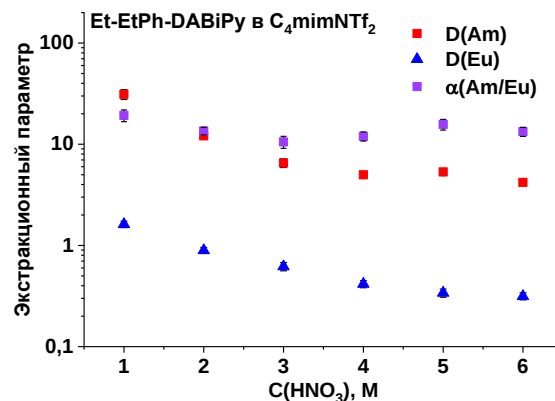
3.2.2.2. Влияние концентрации HNO_3 и реэкстракция Am(III) , Eu(III)

Концентрация азотной кислоты в водной фазе, содержащей f -элементы оказывает влияние на экстракционные параметры системы. Получены $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu})$ и $\alpha(\text{Am/Eu})$ для экстракционных систем на основе F-3, ионной жидкости и их смеси после контакта с растворами различной кислотности. Показано, что в присутствии ионной жидкости, как растворителя или модификатора, меняется вид зависимости экстракционных параметров для Et-EtPh-DABiPy от концентрации HNO_3 (Рисунок 33). В случае использования F-3 в качестве растворителя с повышением кислотности увеличивалась эффективность извлечения данным экстрагентом (Рисунок 33а). В присутствии $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ наблюдали противоположную ситуацию: понижение экстракционных параметров с ростом концентрации азотной кислоты (Рисунок 33б,в). Это может быть связано с образованием ионных пар между протонированным экстрагентом и анионной частью ионной жидкости (уменьшением концентрации несвязанного экстрагента в органической фазе) или диссоциацией комплексных соединений, образующихся в присутствии $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$.

а)



б)



в)

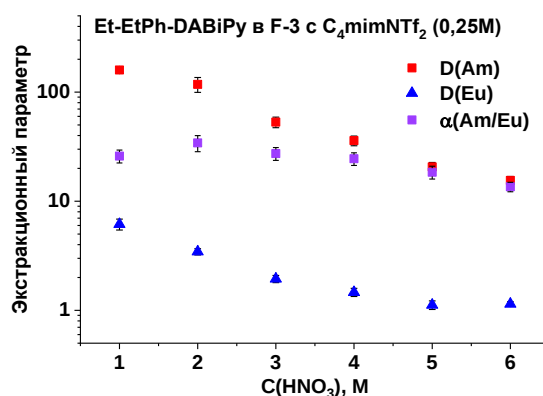


Рисунок 33. Зависимость $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu})$ и $\alpha(\text{Am/Eu})$ от содержания HNO_3 для Et-EtPh-DABiPy ($\text{C}=0,05$ M) в различных растворителях: F-3 (а), $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ (б) и их смеси (в). $T=25\pm 1$ °C ($p=0,95$; $n=3$; $\text{CKO}<10\%$ для D ; $\text{SD}<15\%$ для α).

Проверена реэкстракция компонентов из органических фаз после проведения экстракционных экспериментов в изучаемых системах (Таблица 19). Для экстракционной системы с F-3 в качестве растворителя и концентрации HNO_3 , равной 0,05 M, показано, что $D(\text{Am})\approx 0,01$ и $D(\text{Eu})\approx 0,01$, т.е. Am(III) и Eu(III) практически полностью переходили в водную фазу. В случаях присутствия ионной жидкости, как добавки или растворителя, реэкстракция отсутствовала в данных условиях: $D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu}) > 1000$. При увеличении концентрации HNO_3 в водной фазе до происходил перенос Am(III) и Eu(III) из органической фазы в водную. Таким образом, в случае экстракционных систем на основе N,O-донорными экстрагентами в сочетании с ионной жидкостью реэкстракцию необходимо проводить сильноокислыми растворами HNO_3 .

Таблица 19. Резэкстракция Am(III) и Eu(III) в различных органических растворителях для Et-EtPh-DABiPy (C=0,05M). Водная фаза: 8M HNO₃. t=10 мин. (для ионной жидкости t=2 ч), T=25±1 °C (p=0,95; n=3; СКО<10% для D; SD<15% для α). *C(C₄mimNTf₂)=0,25 M

Растворитель	D(Am)	D(Eu)	α(Am/Eu)
F-3	2,4 ± 0,1	0,41 ± 0,04	5,9 ± 0,8
C ₄ mimNTf ₂	2,6 ± 0,2	0,25 ± 0,02	11 ± 1
Смесь F-3 и C ₄ mimNTf ₂ *	1,2 ± 0,1	0,24 ± 0,03	5,1 ± 0,7

3.2.2.3. Исследование механизма комплексообразования

Вид зависимости на Рисунке 31 может быть связан с изменением механизма комплексообразования в системах «F-3 – C₄mimNTf₂ – Et-EtPh-DABiPy». Вероятные процессы, которые могут происходить при смене растворителя на ИЖ: изменение конформации молекулы экстрагента, специфические взаимодействия между компонентами органической фазы или участие аниона NTf₂⁻ в стабилизации катионной части комплекса. Предположено, что снижение D(Am) и D(Eu) с увеличением доли ИЖ в органической фазе может быть связано с эффектом среды, как в случае с молекулярными растворителями, когда для диаминов гетероциклических кислот наблюдали рост эффективности извлечения при использовании более полярных растворителей.

3.2.2.3.1. Сольватные числа для Am(III) и Eu(III) и насыщение органической фазы

Для оценки стехиометрии комплексных соединений при использовании разных растворителей установлены СЧ методом сдвига равновесия (Таблица 20). Полученные значения указывали на то, что практически во всех случаях происходило образование смешанных комплексных соединений с соотношением 1:1 и 1:2 (металл:лиганд). Можно выделить следующие отличия между экстракционными системами: доля комплексов в органической фазе состава 1:2 (металл:лиганд) у Am(III) выше, чем у Eu(III), особенно в случае использования ионной жидкости C₄mimNTf₂ в качестве растворителя. Подобное явление характерно для диаминов гетероциклических кислот в присутствии ионных жидкостей [45,46].

Таблица 20. СЧ(Am) и СЧ(Eu) в различных органических растворителях. Водная фаза: 3M HNO₃. Органическая фаза: 0,005-0,075M Et-EtPh-DABiPy. Число точек=5, R²=0,99, t=10 мин. (для ионной жидкости t=2 ч), T=25±1 °C (p=0,95; n=3; СКО<10%). *C(C₄mimNTf₂)=0,25 M

Растворитель	СЧ	
	Am(III)	Eu(III)
F-3	1,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1
C ₄ mimNTf ₂	1,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Смесь F-3 и C ₄ mimNTf ₂ *	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1

Получены данные по насыщению органической фазы Nd(III) для Et-EtPh-DABiPy в F-3, C₄mimNTf₂ и их смеси (Рисунок 34). В качестве металла для проведения данного эксперимента выбран Nd(III), ввиду схожести ионного радиуса данного элемента с Am(III). Концентрация Nd(III) в растворе 3М HNO₃ находилась в диапазоне от 1 до 100 г/л. Можно заметить, что в случае F-3 при насыщении преимущественно происходило образование комплекса состава NdL³⁺. Показано, что в присутствии ИЖ в органической фазе меняется стехиометрия комплекса на NdL₂³⁺ и уменьшается количество извлекаемого металла, ввиду участия двух молекул экстрагента в связывании катиона металла. Полученный состав комплексов при насыщении согласовывался с кажущимися СЧ, полученными для изучаемых экстракционных систем (Таблица 20).

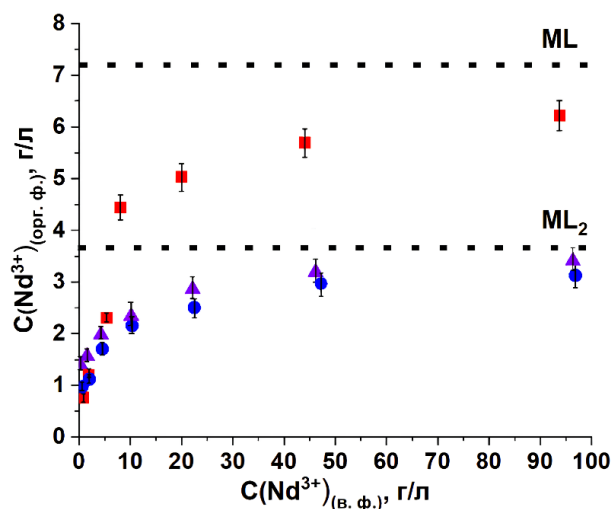


Рисунок 34. Насыщение органической фазы. Водная фаза: раствор Nd(III) в 3М HNO₃. Органическая фаза: 0,05М Et-EtPh-DABiPy в F-3 (красный), C₄mimNTf₂ (синий), смеси F-3 и C₄mimNTf₂ (C=0,25 М) (фиолетовый). t=10 мин для F-3, t=2 ч для остальных растворителей, T=25±1 °С (p=0,95; n=3; СКО<10%).

Органическую фазу после контакта с раствором Nd(III) в 3М HNO₃ (C(Nd)=100 г/л) разбавляли в 5 раз осушенным ацетонитрилом и регистрировали спектр поглощения на спектрофотометре. Фрагмент спектра в области поглощения Nd(III) представлен на Рисунке 35. Дополнительно, помимо F-3 и ионной жидкости использовали F-3 с добавкой LiNTf₂ (C(NTf₂⁻)=0,15 М). Показано, что форма спектров поглощения Nd(III) в растворителе F-3 отлична от спектров, полученных в ИЖ и в F-3 с добавкой LiNTf₂, что доказывало изменение локального окружения металла в присутствии компонентов ионной жидкости, а именно ее анионной части. При этом спектр экстрагента не менялся в присутствии дополнительных компонентов, что исключало взаимодействия между компонентами ионной жидкости и Et-EtPh-DABiPy (Рисунок 36).

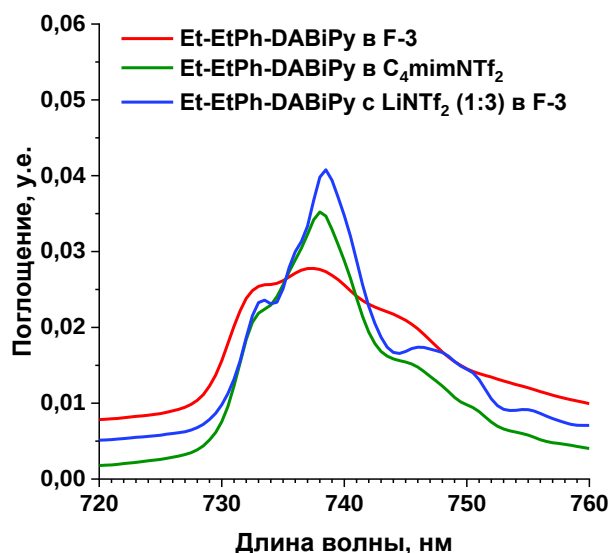


Рисунок 35. Фрагмент спектра поглощения органических фаз разного состава с Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05M$) после их насыщения Nd(III). $T=25\pm1$ °C.

Важным результатом является повышение фазовой устойчивости экстракционной системы в присутствии ионной жидкости в случае экстрагента Et-EtPh-DABiPy. В случае растворителя F-3 при долгом контакте (>2 ч) экстрагента с насыщенным раствором Nd(III) выпадал осадок, что отмечено ранее в работе [35]. В присутствии ИЖ, как растворителя и добавки, в органической фазе образования третьих фаз не наблюдали. Таким образом, помимо смены стехиометрии извлекаемых комплексных соединений и локального окружения атома металла, ионная жидкость $C_4mimNTf_2$ является стабилизатором, повышающим фазовую устойчивость экстракционной системы.

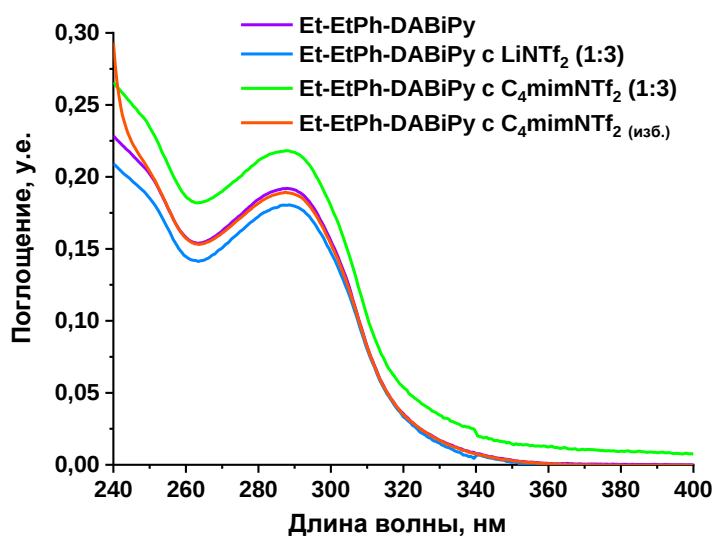


Рисунок 36. Спектры поглощения Et-EtPh-DABiPy ($C\approx 10^{-5}$ M) в ацетонитриле без и с добавлением NTf_2^- .

3.2.2.3.2. Спектрофотометрическое титрование

Для установления стехиометрии и констант устойчивости комплексных соединений в присутствии ИЖ или ее компонентов проведено спектрофотометрическое титрование для Et-EtPh-DABiPy с $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в ацетонитриле (Рисунок 37).

Формы спектров поглощения при титровании практически идентичны для данных систем и во всех случаях наблюдали комплексы состава NdL^{3+} и NdL_2^{3+} . Можно заметить, что в системах, в которых присутствовал NTf_2^- более ярко выражен переход от стехиометрии 1:1 к стехиометрии 1:2 (металл:лиганд). Константы устойчивости комплексов в случае присутствия компонентов ионной жидкости возрастали, что, вероятно, связано со стабилизацией комплексного соединения с NTf_2^- вместо NO_3^- в составе (Таблица 21).

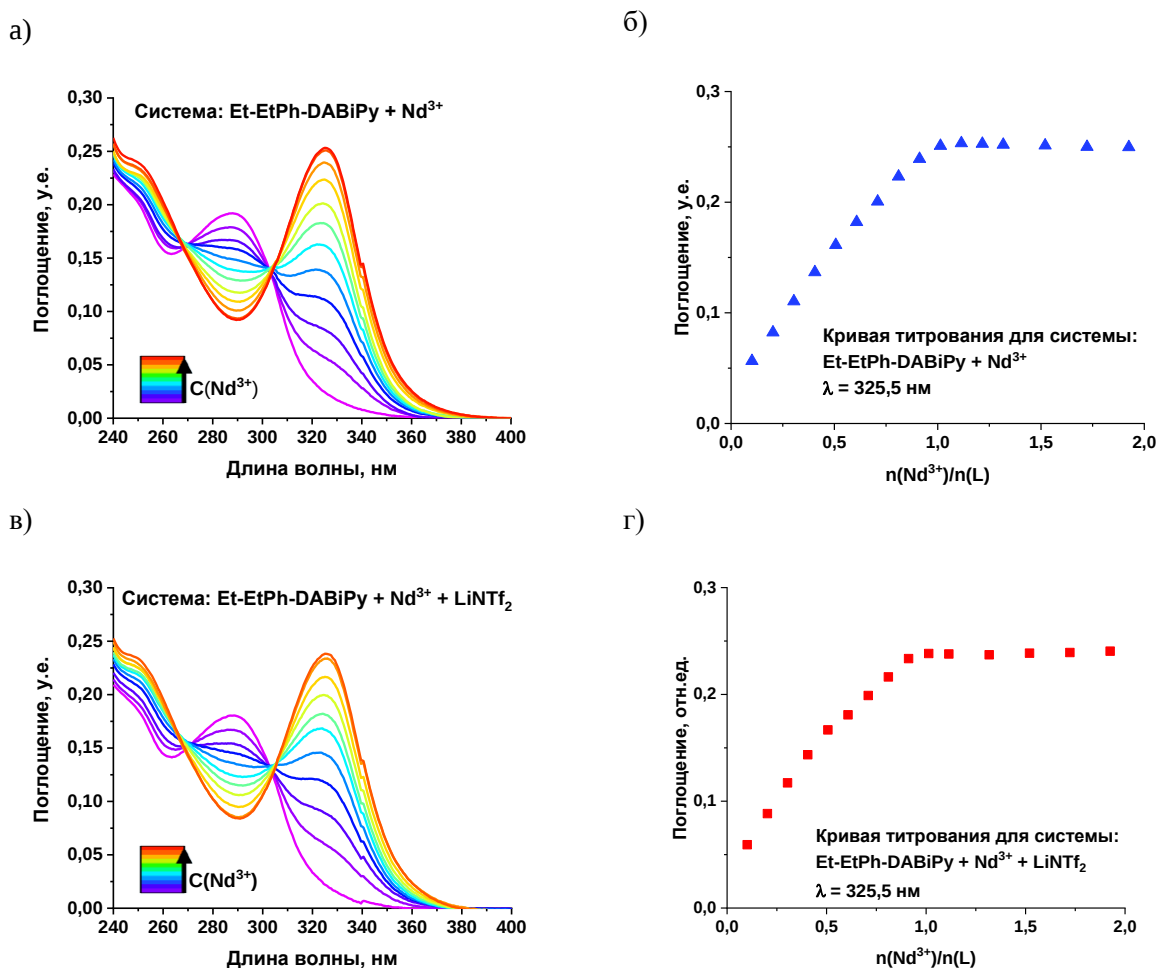
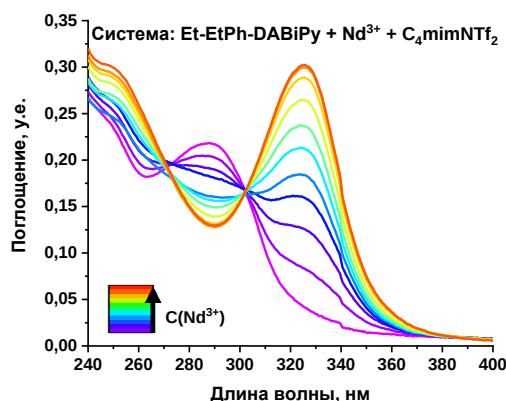
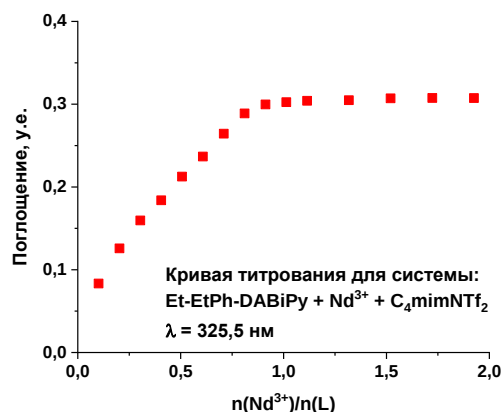


Рисунок 37. Спектры поглощения и кривые титрования для Et-EtPh-DABiPy (L) ($C \approx 10^{-5}$ М) в ацетонитриле без NTf_2^- (а,б), с трехкратным избытком NTf_2^- относительно экстрагента за счет LiNTf_2 (в,г), $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ (д,е) и с большим избытком (1700 раз) $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ (ж,з).

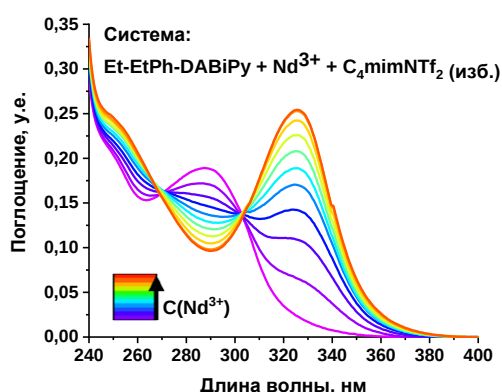
д)



е)



ж)



з)

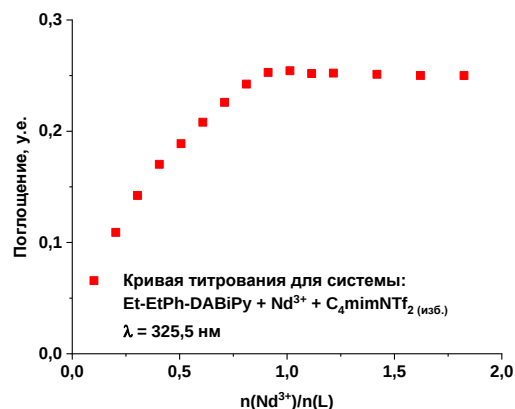


Рисунок 37. Продолжение. Спектры поглощения и кривые титрования для Et-EtPh-DABiPy (L) ($C \approx 10^{-5}$ M) в ацетонитриле без NTf_2^- (а,б), с трехкратным избытком NTf_2^- относительно экстрагента за счет LiNTf_2 (в,г), $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ (д,е) и с большим избытком (1700 раз) $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ (ж,з).

Таблица 21. Константы устойчивости комплексов Nd(III) с Et-EtPh-DABiPy без и с добавкой NTf_2^-

Система:	Константы устойчивости ($\lg\beta$) комплексов	
	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
$\text{L} + \text{Nd}^{3+}$	$5,04 \pm 0,08$	$10,22 \pm 0,36$
$\text{L} + \text{Nd}^{3+} + \text{LiNTf}_2$	$6,22 \pm 0,14$	$12,20 \pm 0,90$
$\text{L} + \text{Nd}^{3+} + \text{C}_4\text{mimNTf}_2$	$6,38 \pm 0,18;$	$12,74 \pm 1,02$
$\text{L} + \text{Nd}^{3+} + \text{C}_4\text{mimNTf}_2$ (изб.)	$6,42 \pm 0,32;$	$12,28 \pm 0,61$

3.2.2.3.3. Спектроскопия КР

Причиной повышения экстракционных параметров системы в присутствии $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ или ее составляющих, помимо влияния анионной части, может быть взаимодействие Et-EtPh-DABiPy с компонентами органической фазы. Это должно приводить к снижению свободной концентрации экстрагента и, как следствие, уменьшать коэффициенты распределения и разделения f -элементов. Однако, в результате экспериментов наблюдали обратный эффект, что может быть связано образованием аддуктов взаимодей-

ствия с более высокими экстракционными свойствами по сравнению с начальным экстрагентом. Это предположение проверено с помощью спектроскопии КР, так как данный метод позволяет зарегистрировать появление новых колебательных мод в случае взаимодействия компонентов в органической фазе.

Для установления положений колебательных мод индивидуальных соединений спектры регистрировали для F-3 и C₄mimNTf₂ (жидкости), а также для Et-EtPh-DABiPy (порошок). В области 150-1700 см⁻¹ у F-3 и Et-EtPh-DABiPy, несмотря на частичное перекрывание линий КР, присутствовали специфичные моды потенциально позволяющие идентифицировать каждое соединение. ИЖ не обладала большим количеством колебательных мод. Регистрировали спектры для Et-EtPh-DABiPy, растворенном в каждом из растворителей (Рисунок 38). Для каждого растворителя использовали насыщенный раствор по экстрагенту.

В случае растворения экстрагента в F-3 (Рисунок 38а) в спектре в основном наблюдали линии растворителя. Интенсивность перекрывающихся сигналов экстрагента и F-3 при регистрации раствора немного выше, чем у индивидуальных соединений. Кроме того, показано, что на спектре присутствовали колебательные моды на 1182 и 1312 см⁻¹, которые относятся к экстрагенту. Новый колебательных мод на КР спектре экстрагента в F-3 обнаружено не было, т.е. нет химических взаимодействий между компонентами в органической фазе.

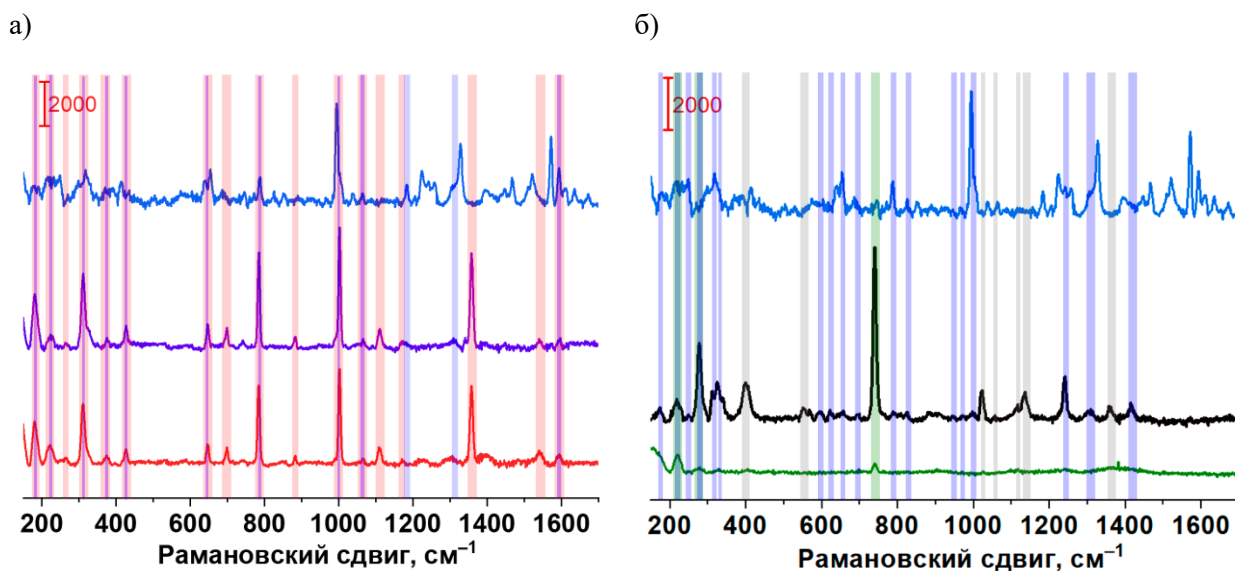


Рисунок 38. Спектры КР для Et-EtPh-DABiPy (синий), F-3 (красный) и их смеси (фиолетовый) (а); Et-EtPh-DABiPy (синий), C₄mimNTf₂ (зеленый) и их смеси (черный) (б). Колебательные моды показаны соответствующим цветом.

При использовании растворителя $C_4mimNTf_2$ (Рисунок 38б) в спектре растворенного Et-EtPh-DABiPy помимо колебательных мод индивидуальных соединений присутствовали новые на 551, 1137 cm^{-1} , которые принадлежат колебаниям С-С и С-Н в ароматической части молекулы лиганда. Это связано с изменением конформации молекулы органического соединения при растворении в данном растворителе. Дополнительно, можно заметить, что колебательные моды ИЖ более интенсивны в присутствии экстрагента.

В случае смеси F-3 с $C_4mimNTf_2$ при повышении содержания ИЖ в спектрах начали появляться колебательные моды ионной жидкости (278, 740 cm^{-1}) и растворенного экстрагента (400, 551, 1024, 1137, 1241 cm^{-1}). Одновременно с этим в спектрах наблюдали падение интенсивности сигналов, соответствующих F-3 (Рисунок 39).

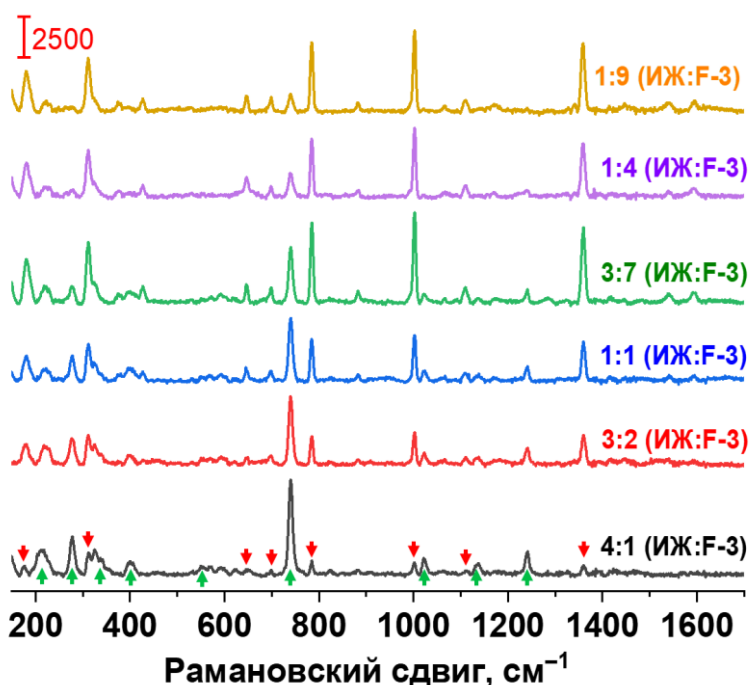


Рисунок 39. Спектры КР Et-EtPh-DABiPy, растворенного в смеси $C_4mimNTf_2$ и F-3 в разном соотношении.

Таким образом, в органической фазе для экстрагента и исследуемых растворителей показано отсутствие химических взаимодействий между компонентами. При использовании ионной жидкости, в качестве растворителя или добавки, не исключены супрамолекулярные взаимодействия, объясняющие повышение экстракционной способности в присутствии данного соединения.

3.2.2.3.4. DFT-расчеты

Попытки получения кристаллических структур с включением аниона NTf_2^- (добавлением ИЖ, $LiNTf_2$) смешиванием компонентов в стехиометрических соотношениях приводили к получению $LiNO_3$ или $ML(NO_3)_3$, где M – Eu(III), Nd(III), L – Et-EtPh-DABiPy,

что связано с более сильной координирующей способностью нитрат-аниона. Для изучения причины улучшения экстракционных параметров в присутствии ионной жидкости, а именно ее анионной части, проведены квантово-химические расчеты.

Исследован механизм комплексообразования Et-EtPh-DABiPy с Nd(III) в присутствии NTf₂⁻ и NO₃⁻ в ацетоне (орг.ф.) и воде (в.ф.). Реакция (1) (Таблица 22) включала комплексообразование Nd(H₂O)₉³⁺ с экстрагентом в присутствии NO₃⁻ (Рисунок 40а). Отрицательное значение ΔЕ свидетельствовало об экзотермичности и самопроизвольности реакции, т.е. о том, что она являлась термодинамически выгодной.

Далее комплекс NdL(NO₃)₃ использовали в качестве модели для дальнейшего изучения конкурирующих процессов комплексообразования. Реакция (2) описывала замещение одного NO₃⁻ на одну NTf₂⁻ группу, а реакция (3) – последующий обмен NO₃⁻ на вторую NTf₂⁻ группу (Таблица 22). Обе реакции оказались энергетически невыгодными, что свидетельствовало о более сильном взаимодействии нитрат-аниона с Nd(III) во внутренней координационной сфере, чем с анионной частью ионной жидкости. Несмотря на большой размер бис(трифторметансульфонил)имид аниона для NdL(NO₃)₂(NTf₂)₁ и NdL(NO₃)(NTf₂)₂, имеющегося пространства около центрального атома Nd(III) достаточно для его координации лигандом, в данном случае он являлся тридентатным. При этом NTf₂⁻ и NO₃⁻ координировали как бидиентатные лиганды (Рисунок 40б,в). Во всех таких комплексах КЧ Nd(III) достигало значения равного 9.

Таблица 22. Механизм связывания Nd(III) и Et-EtPh-DABiPy в присутствии NTf₂⁻ и NO₃⁻

№	Реакция	ΔG, кДж/моль
(1)	$\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{в.ф.})^{3+} + 3\text{NO}_3^-(\text{в.ф.}) + \text{L}(\text{орг.ф.}) = \text{NdL}(\text{NO}_3)_3(\text{орг.ф.}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{в.ф.})$	-182
(2)	$\text{NdL}(\text{NO}_3)_3(\text{орг.ф.}) + \text{NTf}_2^-(\text{орг.ф.}) = \text{NdL}(\text{NO}_3)_2(\text{NTf}_2)_1(\text{орг.ф.}) + \text{NO}_3^-(\text{в.ф.})$	24,3
(3)	$\text{NdL}(\text{NO}_3)_2(\text{NTf}_2)_1(\text{орг.ф.}) + \text{NTf}_2^-(\text{орг.ф.}) = \text{NdL}(\text{NO}_3)(\text{NTf}_2)_2(\text{орг.ф.}) + \text{NO}_3^-(\text{в.ф.})$	15,1
(4)	$\text{NdL}(\text{NO}_3)_3(\text{орг.ф.}) + \text{L}(\text{орг.ф.}) = \text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{орг.ф.})$	-71,1
(5)	$\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{орг.ф.}) + \text{NTf}_2^-(\text{орг.ф.}) = \text{NdL}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NTf}_2)_1(\text{орг.ф.}) + \text{NO}_3^-(\text{в.ф.})$	-88,7
(6)	$\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NTf}_2)_1(\text{орг.ф.}) + \text{NTf}_2^-(\text{орг.ф.}) = \text{NdL}_2(\text{NO}_3)(\text{NTf}_2)_2(\text{орг.ф.}) + \text{NO}_3^-(\text{в.ф.})$	-73,6

В реакции (4) рассмотрена возможность образования комплексов Nd(III) с двумя молекулами лиганда (Таблица 22). Полученные данные однозначно свидетельствовали о том, что эта реакция термодинамически благоприятна. В этом комплексе третий NO₃⁻ расположен во внешней координационной сфере Nd(III) (КЧ=12), что ожидаемо из-за стерических помех, обусловленных двумя координирующими лигандами (Рисунок 41а). Данное явление делало возможным замещения несвязанного внешнесферного аниона на более слабокоординирующий NTf₂⁻, что должно повышать общую гидрофобность комплекса и,

соответственно, его устойчивость в органическом растворителе (реакции (5) и (6) в Таблице 22). Расчетная структура аналогична $[\text{La}(\text{Et-EtPh-DAPhen})_2](\text{NO}_3)_2^+$ [146] и $[\text{Eu}(\text{Et-EtPh-DAPhen})_2]^{3+}$ (Рисунок 27).

В комплексе $\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NTf}_2)_1$ бис(трифторметансульфонил)имид анион расположен во внешней координационной сфере $\text{Nd}(\text{III})$ (Рисунок 41б). В отличие от комплексов 1:1 (металл:лиганд), где обмен анионов происходил во внутренней координационной сфере, в комплексах 1:2 (металл:лиганд) обмен осуществлялся на периферии координационной сферы. В комплексе $\text{NdL}_2(\text{NO}_3)(\text{NTf}_2)_2$ один NTf_2^- связан с $\text{Nd}(\text{III})$ через один атом кислорода (Рисунок 41в). Выгодность данных реакций объясняется более эффективным дисперсионным взаимодействием NTf_2^- с комплексом.

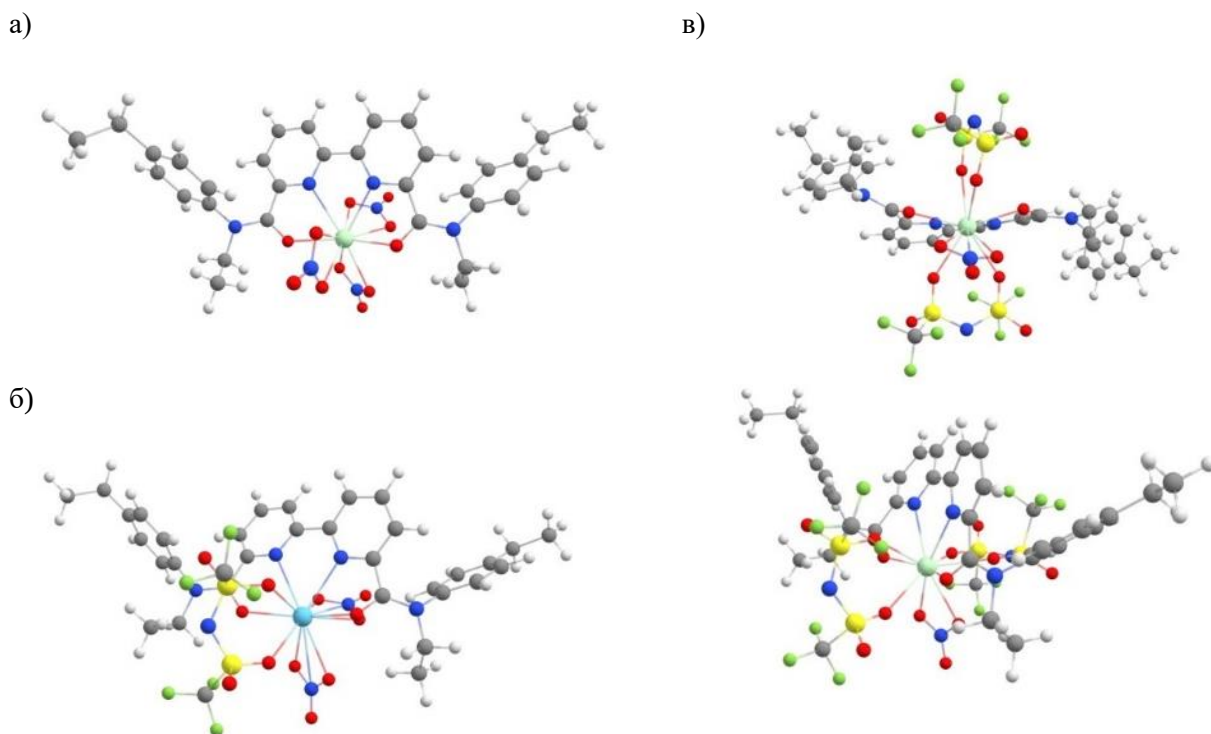


Рисунок 40. Оптимизированные структуры $\text{NdL}(\text{NO}_3)_3$ (а), $\text{NdL}(\text{NO}_3)_2(\text{NTf}_2)_1$ (б), и $\text{NdL}(\text{NO}_3)_1(\text{NTf}_2)_2$ в двух проекциях (в).

Таким образом, для комплексов 1:1 (металл:лиганд) нитрат-анионы эффективнее связывали $\text{Nd}(\text{III})$ по сравнению с анионом ионной жидкости, поскольку размер одной молекулы лиганда благоприятствовал взаимодействиям во внутренней координационной сфере. Показано, что в присутствии двух молекул лиганда в экстрагируемом комплексе обмен внешнесферного нитрат-аниона на более липофильный анион является энергетически выгодным.

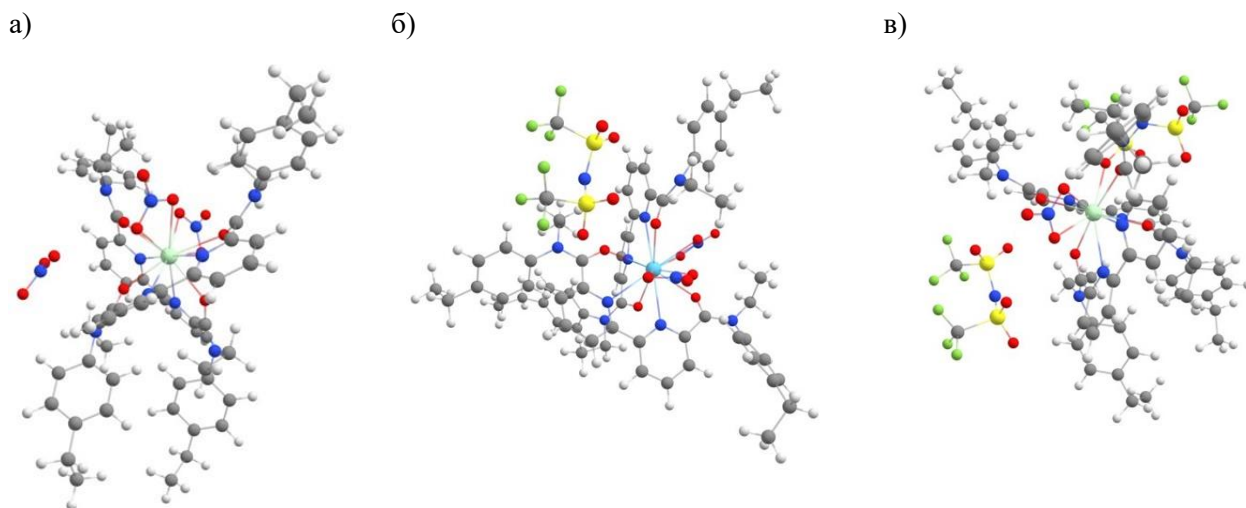


Рисунок 41. Оптимизированные структуры $\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3$ (а), $\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NTf}_2)_1$ (б), и $\text{NdL}_2(\text{NO}_3)(\text{NTf}_2)_2$ (в).

3.2.3. Хлорированный дикарболлид кобальта как модификатор

3.2.3.1. Экстракционное разделение Am(III) и Eu(III)

Добавление компонентов в экстракционную систему может влиять не только на термодинамические параметры комплексообразования, но и на кинетику процесса. Показано, что для Et-EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen и Et-HexPh-DAPhenCN в F-3 добавление CsXДК увеличивает время достижения равновесия до 15, 30 и 10 минут, соответственно. При этом без CsXДК равновесие достигалось менее чем за 10 и 5 минут для производных DABiPy и DAPhen, соответственно. Подобное явления наблюдали для экстракционных систем на основе производных DPA [23]. В дальнейших экспериментах использовали время, необходимое для достижения равновесия в изучаемых системах. Цезиевую соль гидрофобной добавки применяли без предварительной конвертации в форму $\text{H}^+\text{XДК}^-$.

В предыдущих исследованиях [23,40,105,109–111] показано, что анион XДК^- , не экстрагирующий f -элементы, в сочетании с N,O-донорными соединениями образует синергетические смеси в нитробензоле, FS-13 и F-3. Следующим этапом, для определения соотношения компонентов для наилучшего разделения f -элементов, стало изучение влияния содержания CsXДК на $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu})$ и $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ при постоянной концентрации экстрагента (Рисунок 42).

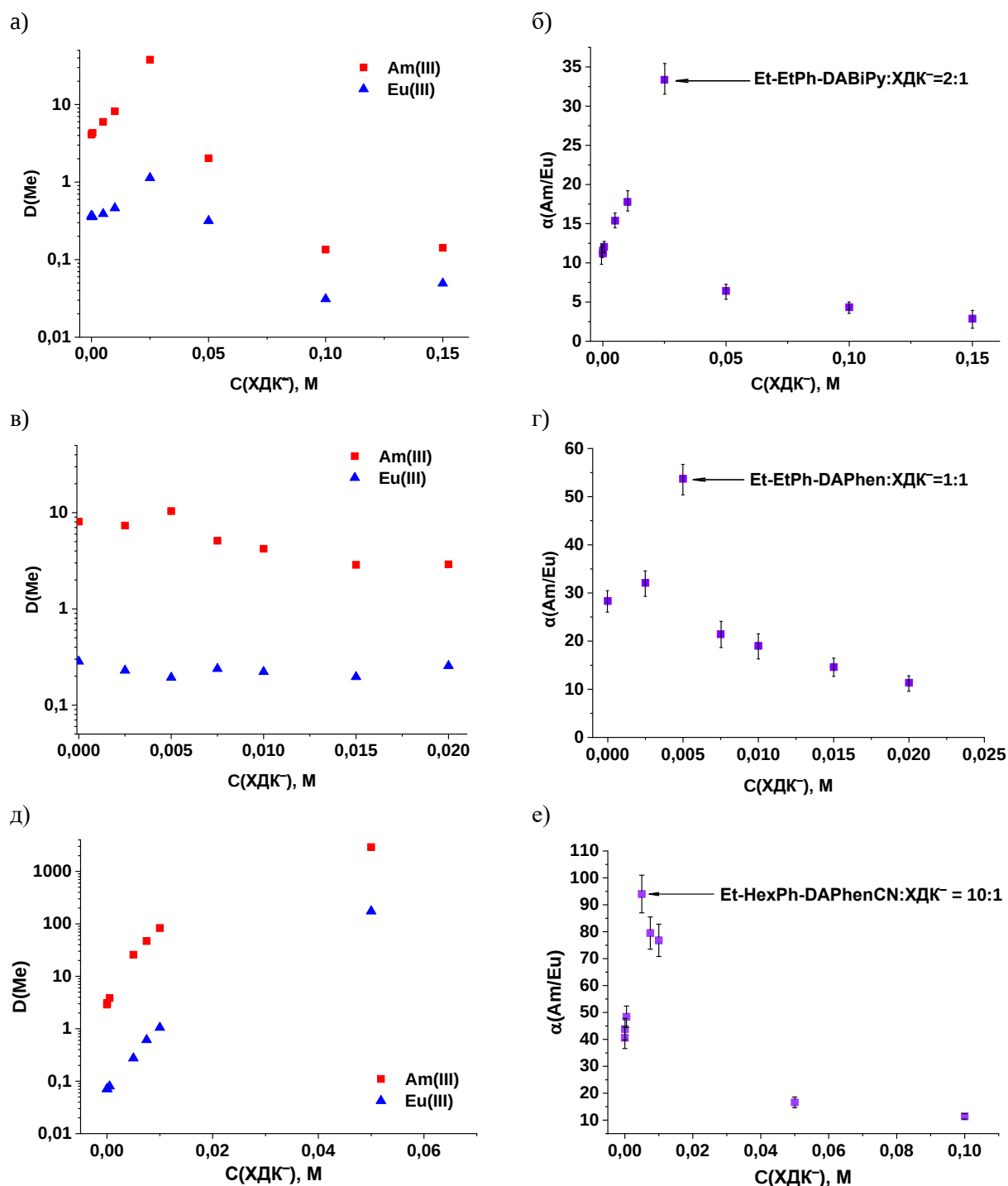


Рисунок 42. Зависимость $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu})$ и $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ от содержания XDK^- в F-3 для Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05 \text{ M}$) (а,б), Et-EtPh-DAPhen ($C=0,005 \text{ M}$) (в,г) и Et-HexPh-DAPhenCN ($C=0,05 \text{ M}$) (д,е). Водная фаза: 3М HNO_3 . $T=25 \pm 1^\circ \text{C}$. ($p=0,95$; $n=3$; $\text{CKO} < 10\%$ для D ; $\text{SD} < 15\%$ для α).

Введение гидрофобной добавки влияло на эффективность извлечения Am(III) и Eu(III) и коэффициенты разделения в случае экстрагентов Et-EtPh-DABiPy (Рисунок 42а,б), Et-EtPh-DAPhen (Рисунок 42в,г) и Et-HexPh-DAPhenCN (Рисунок 42д,е). В случае EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen наибольшие $D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu})$ наблюдали при небольшом содержании гидрофобной добавки, затем происходило уменьшение коэффициентов распре-

деления при увеличении концентрации ХДК⁻. Это схоже с видом зависимости полученной для коэффициентов распределения от концентрации ионной жидкости в органической фазе (Раздел 3.2.2.). Для экстрагента Et-HexPh-DAPhenCN наблюдали только увеличение эффективности извлечения Am(III) и Eu(III) с повышением концентрации гидрофобного аниона. При концентрации больше $C(\text{ХДК}^-)=0,01\text{М}$ $D(\text{Am})>1000$ и $D(\text{Eu})>100$, что не позволяло проводить селективное выделение Am(III) в присутствии Ln(III).

Показано, что в присутствии добавки CsХДК в F-3 коэффициенты разделения $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ увеличиваются примерно в 3, 2 и 2,5 раза для EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen и Et-HexPh-DAPhenCN, соответственно. Для Et-EtPh-DAPhen оптимальное соотношение составило 1:1, а для Et-EtPh-DABiPy – 2:1 (экстрагент:CsХДК), что согласуется с данными, полученными в предыдущих исследованиях для экстрагентов данного типа [40,105,109,111]. Для достижения оптимального разделения Am(III) и Eu(III) в случае Et-HexPh-DAPhenCN необходимо использование десятикратного избытка экстрагента относительно CsХДК.

3.2.3.2. Влияние концентрации HNO₃

Снижение параметров экстракции с ростом концентрации ХДК⁻ (Рисунок 42) может быть связано с увеличением концентрации H₃O⁺ в органической фазе за счет вымывания Cs⁺ в водную фазу. Показано, что при контакте с 3М HNO₃ происходит 90% конвертация ХДК⁻ в протонированную форму (Таблица 23).

При варьировании содержания азотной кислоты в водной фазе при постоянном количестве остальных компонентов, в случае экстракционных систем без ХДК⁻ для Et-EtPh-DABiPy концентрация HNO₃ и экстракционные параметры изменялись симбатно (Рисунок 43а). Для Et-EtPh-DAPhen максимум $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ наблюдали при концентрации азотной кислоты 3М. С дальнейшим увеличением содержания HNO₃ коэффициенты распределения и разделения Am(III) и Eu(III) уменьшались (Рисунок 43в).

Таблица 23. Степень конвертации CsХДК после контакта с HNO₃. $C(\text{ХДК}^-)=0,01\text{М}$. $t=1\text{ч}$. $T=25\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ($n=3$, число сканирований=10, число повторностей=10, СКО<2%)

$C(\text{HNO}_3), \text{М}$	% вымывания Cs^+
0	$1,50 \pm 0,02$
0,5	$31,9 \pm 0,2$
1	$45,2 \pm 0,4$
2	$59,9 \pm 0,8$
3	$79,5 \pm 0,9$
4	$88,9 \pm 0,5$
5	95 ± 1
6	99 ± 1

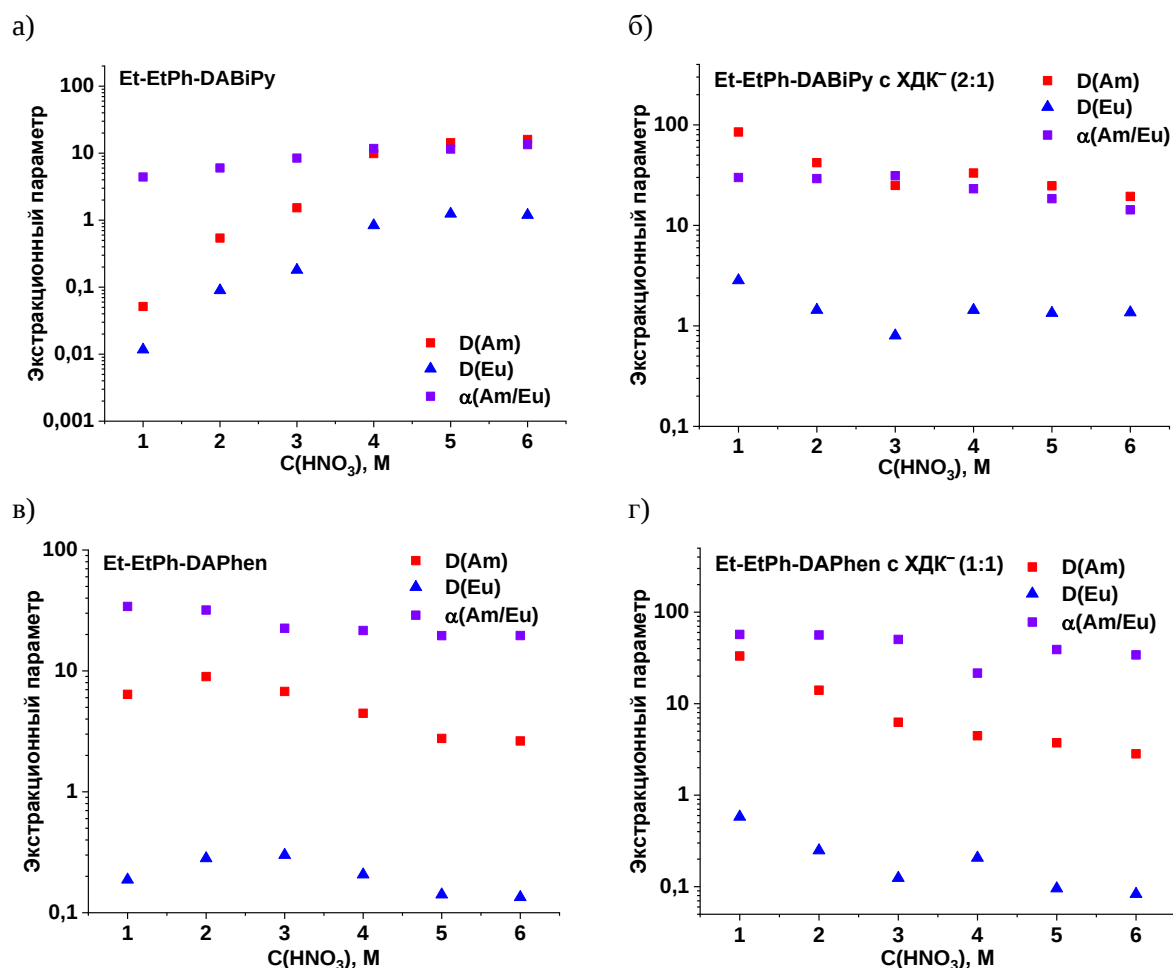


Рисунок 43. Зависимость $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu})$ и $\alpha(\text{Am/Eu})$ от содержания HNO_3 для Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05$ M) (а,б) и для Et-EtPh-DAPhen ($C=0,005$ M) (в,г) в F-3 без и с добавкой ХДК⁻. $T=25\pm 1$ °C ($p=0,95$; $n=3$; $\text{СКО}<10\%$ для D ; $\text{SD}<15\%$ для α).

Показано, что в присутствии ХДК⁻ в экстракционной системе $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu})$, $\alpha(\text{Am/Eu})$ уменьшаются с увеличением кислотности независимо от типа используемого экстрагента (Рисунок 43б,г). Предположительно, в данном случае происходило протонирование экстрагента с дальнейшим образованием ионной пары $[\text{LH}_n]^{n+}(\text{ХДК}^-)_n$ ($n=1-4$), что уменьшало количество свободного комплексующего компонента и приводило к уменьшению коэффициентов распределения и разделения f -элементов. Подобная структура получена и охарактеризована РСА для Et-EtPh-DABiPy (Рисунок 44). Дополнительно стоит отметить, что экстрагент в полученной структуре находился в связывающей *син*-конформации [62].

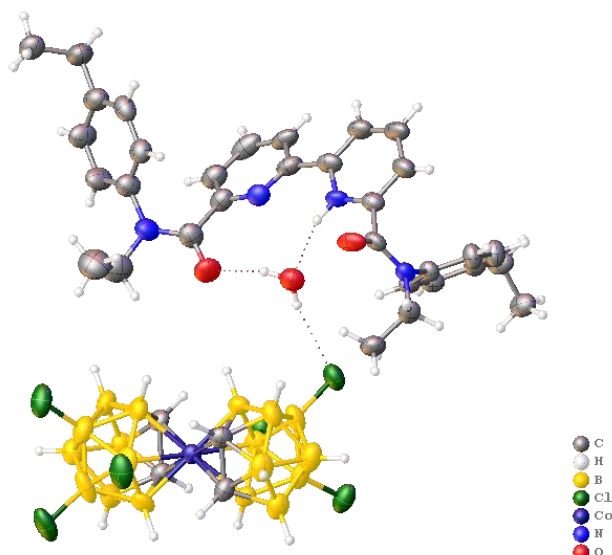


Рисунок 44. Структура $[LH]^+XDK^-$ для L – Et-EtPh-DABiPy. Эллипсоиды смещений показаны на уровне 50% вероятности для неводородных атомов.

Таким образом, в присутствии избытка CsXDK в органической фазе и повышении кислотности водной фазы наблюдали уменьшение экстракционных параметров систем на основе N,O-донорных соединений. Причина наблюдаемых явлений: ионные взаимодействия между протонированным экстрагентом с анионом XDK^- , при котором происходила смена конформации экстрагента в случае Et-EtPhDABiPy.

3.2.3.3. Экстракционное разделение Am(III) и Ln(III)

Изучена экстракция всех Ln(III) (кроме Pm(III)) из 3М раствора HNO_3 для экстракционных систем без и с добавкой CsXDK при оптимальном соотношении для Et-EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen и Et-HexPh-DAPhenCN. В качестве растворителя использовали F-3. Для Et-EtPh-DABiPy добавление CsXDK приводило к увеличению $D(Am)$ и $D(Ln)$, при этом $\alpha(Am/Ln)$ возрастали от 2-5 до 25-40 в зависимости от Ln(III) (Рисунок 45а). В случае Et-EtPh-DAPhen добавление CsXDK увеличивало $D(Am)$ и $D(Ln)$, начиная с Pr(III), при этом $D(La)$ и $D(Ce)$ уменьшались (Рисунок 45б).

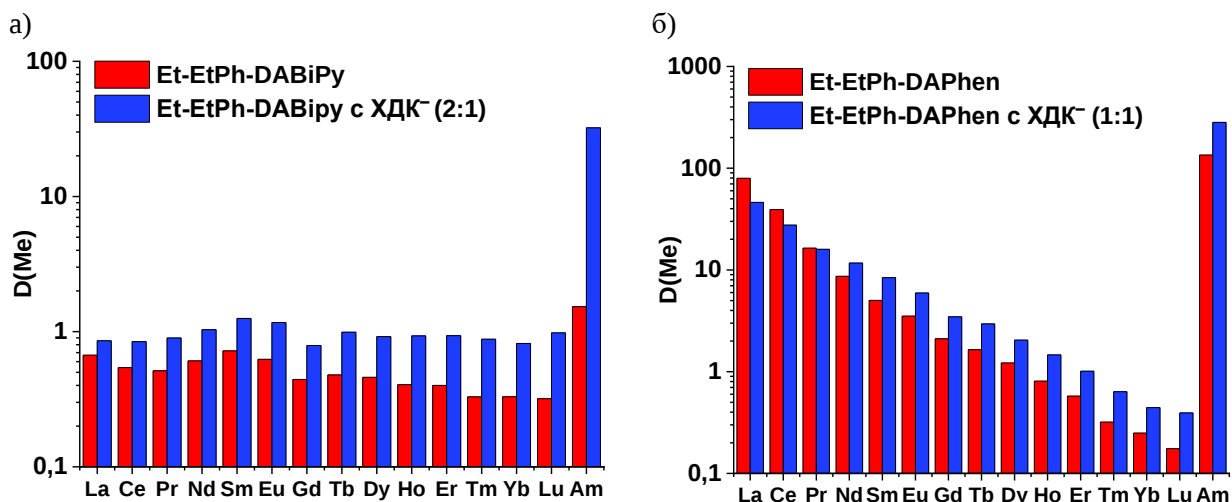


Рисунок 45. $D(\text{Am})$ и $D(\text{Ln})$ для Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05\text{M}$) (а) и Et-EtPh-DAPhen ($C=0,025\text{M}$) (б) без и с добавлением CsXDK в F-3. Водная фаза: 3M HNO_3 с 1мМ Ln(III) . $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ ($n=3$, число сканирований=10, число повторностей=10, СКО<5%).

Установлено, что при введении добавки повышаются коэффициенты разделения Am(III) и Ln(III) . На Рисунке 46 представлены отношения $\alpha(\text{Am/Ln})$, полученные в присутствии CsXDK, к данному значению без добавки. Показано, что для обоих экстрагентов влияние дополнительного компонента снижается от начала к концу ряда Ln(III) . Для Et-EtPh-DABiPy полученное отношение коэффициентов разделения менялось от 16,5 до 6,9, а для Et-EtPh-DAPhen – от 3,6 до 1,0 при переходе от La(III) к Lu(III) .

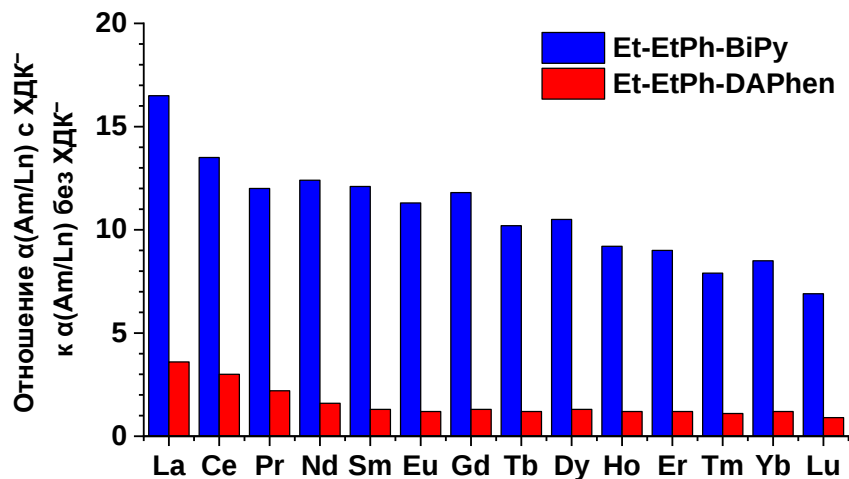


Рисунок 46. Изменение $\alpha(\text{Am/Ln})$ при добавлении CsXDK к Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05\text{M}$) и Et-EtPh-DAPhen ($C=0,025\text{M}$) в оптимальных соотношениях в F-3. Водная фаза: 3M HNO_3 с 1мМ Ln(III) . $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ ($n=3$, число сканирований=10, число повторностей=10, СКО<15%).

Важным параметром является фазовая устойчивость экстракционной системы. Для оценки этого параметра органические фазы с экстрагентами Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-

DAPhen ($C=0,05M$) контактировали с раствором, содержащим $0,5 M$ Eu(III). В случае отсутствия гидрофобной добавки наблюдали образование белых осадков. В системах с CsXДК осадков не было. Таким образом, анион XДК⁻, подобно NTf₂⁻, увеличивал фазовую устойчивость системы в случае макроколичеств *f*-элементов.

Для Et-HexPh-DAPhenCN, при использовании которого получен Am(III) с чистотой по Cm(III) > 99% из раствора рафината PUREX-процесса ВВЭР-1000, существует проблема соэкстракции легких РЗЭ вместе с Am(III). Показано, что добавка CsXДК в случае Et-EtPh-DAPhen приводит к подавлению экстракции La(III) и Ce(III), что может быть использовано для экстракционной системы на основе Et-HexPh-DAPhenCN. В случае цианопроизводной DAPhen присутствие гидрофобной добавки приводило к увеличению эффективности извлечения Am(III) и всего ряда Ln(III) (Рисунок 47). Таким образом, использование гидрофобной добавки в данном случае нецелесообразно.

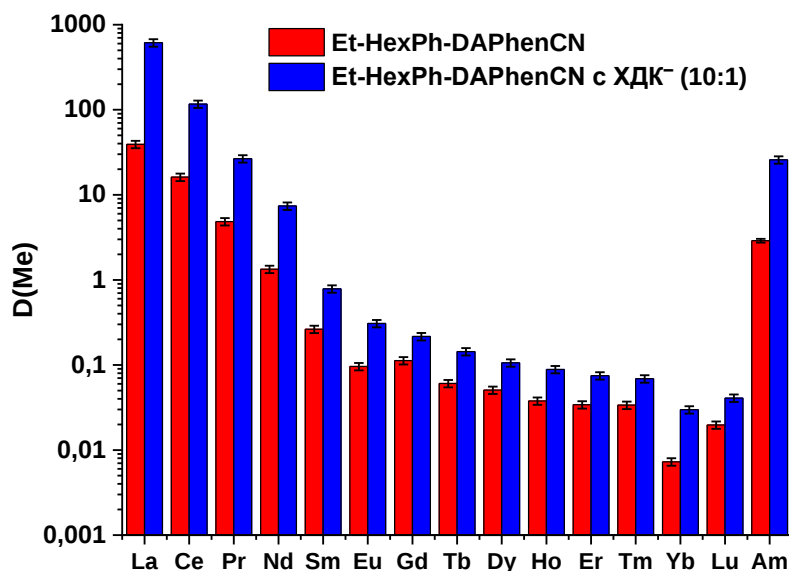


Рисунок 47. $D(Am)$ и $D(Ln)$ для Et-HexPh-DAPhenCN ($C=0,05M$) без и с добавлением CsXДК в F-3 из 3M HNO₃. $T=25\pm 1^{\circ}C$ ($n=3$, число сканирований=10, число повторностей=10, СКО<10%).

3.2.3.4. Экстракционное разделение Am(III) и Cm(III)

Получены экстракционные параметры для пары Am(III)/Cm(III) для систем на основе Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-DAPhen в F-3 при отсутствии и с добавлением CsXДК. Экстракцию проводили из 3M HNO₃. Можно заметить, что во всех случаях введение слабокоординирующего аниона увеличивало $D(Am)$ и $D(Cm)$, при этом значения $\alpha(Am/Cm)$ практически не менялись (Таблица 24). Таким образом, гидрофобная добавка повышала эф-

фективность извлечения Am(III) в органическую фазу, при этом не меняла селективность экстрагента к Am(III) в присутствии Cm(III) .

Таблица 24. $D(\text{Am})$, $D(\text{Cm})$ и $\alpha(\text{Am/Cm})$ для Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05 \text{ M}$) и для Et-EtPh-DAPhen ($C=0,005 \text{ M}$) без и с добавлением ХДК⁻ в F-3. Водная фаза: 3M HNO_3 . $T=25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ($n=3$, количество измерений каждого образца=10; $\text{CKO}<10\%$)

Состав органической фазы	$D(\text{Am})$	$D(\text{Cm})$	$\alpha(\text{Am/Cm})$
Et-EtPh-DABiPy	$3,4 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
Et-EtPh-DABiPy с ХДК ⁻ (2:1)	$27,0 \pm 0,7$	$14,4 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,1$
Et-EtPh-DAPhen	$6,6 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$
Et-EtPh-DAPhen с ХДК ⁻ (1:1)	$7,8 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$

3.2.3.5. Исследование механизма комплексообразования

Добавление CsXDK влияло на экстракционные свойства N,O-донорных соединений, что предположительно связано с изменением механизма комплексообразования в присутствии добавки. Вероятные процессы, приводящие к увеличению коэффициентов распределения и разделения Am(III) и Ln(III) : стабилизация катионной части комплекса, с образованием более гидрофобного соединения в органической фазе по сравнению с нитратным комплексом; протонирование экстрагента и его переход в связывающую конформацию. Для первого процесса необходимо образование комплексов с двумя молекулами экстрагента на один катион металла в органической фазе, чтобы NO_3^- находился во внешней координационной сфере центрального атома (Раздел 3.2.2.2.4). Предположено, что ухудшение экстракционных свойств связано с образованием ионных пар между протонированным лигандом и анионом добавки. Влияние могут оказывать эффекты, возникающие на границе раздела фаз, но в данной работе они не рассматривались, так как они влияют только на кинетику процесса, а не на термодинамические свойства системы.

3.2.3.5.1. Сольватные числа для Am(III) и Ln(III)

Для оценки стехиометрии комплексных соединений установлены СЧ методом сдвига равновесия для систем на основе Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-DAPhen в F-3 при отсутствии и с добавлением CsXDK . Показано, что в случае сочетания экстрагента со слабокоординирующим анионом $\text{СЧ}(\text{Am})$ и $\text{СЧ}(\text{Eu})$ выше и приблизительно равны 2, что связано с преимущественным образованием комплексов состава $\text{ML}_2(\text{NO}_3)_2^+$ или $\text{ML}_2(\text{NO}_3)_2^{2+}$, где M – Am(III) , Eu(III) , L – экстрагент (Таблица 25). В данном случае, ХДК⁻, не имеющих координирующих атомов, может быть расположен только во внешней координационной сфере металла, повышая липофильность и устойчивость экстрагируемых комплексов в органической фазе.

Таблица 25. СЧ(Аm) и СЧ(Eu) для Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-DAPhen без и с добавлением ХДК⁻ в F-3. C(Et-EtPh-DABiPy)=0,001-0,015 М, C(Et-EtPh-DAPhen)=0,001-0,025 М. Водная фаза: 3М HNO₃. T=25±1 °С. Число точек=5, R²=0,99 (p=0,95; n=5; СКО<10%)

	Et-EtPh-DABiPy	Et-EtPh-DABiPy с ХДК ⁻ (2:1)	Et-EtPh-DAPhen	Et-EtPh-DAPhen с ХДК ⁻ (1:1)
Am(III)	1,6 ± 0,1	2,2 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,2 ± 0,2
Eu(III)	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2

Получены кажущиеся СЧ(Ln), кроме Pm(III). Подобно результатам для Am(III) и Eu(III), СЧ(Ln) в системах с ХДК⁻ выше по сравнению с системами, где в органической фазе находился только экстрагент (Таблица 26), что согласовывалось с полученными ранее для данных экстрагентов [40,146]. Также следует отметить, что влияние добавки более выражено в случае лиганда Et-EtPh-DABiPy. Дополнительно, стоит отметить, что СЧ(Ln) уменьшались от La(III) к Lu(III) для всех изучаемых экстракционных систем.

Таблица 26. СЧ(Ln) для Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-DAPhen без и с добавлением ХДК⁻ в F-3. C(Et-EtPh-DABiPy)=C(Et-EtPh-DAPhen)=0,005-0,05 М. Водная фаза: 3М HNO₃ с 1μM Ln(III). T=25±1 °С. Число точек=5, R²=0,99 (p=0,95; n=5; число сканирований=10, число повторностей=10, СКО<10%).

	Et-EtPh-DABiPy	Et-EtPh-DABiPy с ХДК ⁻ (2:1)	Et-EtPh-DAPhen	Et-EtPh-DAPhen с ХДК ⁻ (1:1)
La	1,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2	2,7 ± 0,3
Ce	1,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,0 ± 0,2	2,4 ± 0,2
Pr	1,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,2 ± 0,2
Nd	1,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1	2,0 ± 0,2
Sm	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,0 ± 0,2
Eu	0,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,9 ± 0,2
Gd	0,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1
Tb	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,7 ± 0,1
Dy	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Ho	0,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Er	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1
Tm	0,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Yb	0,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1
Lu	0,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1

Таким образом, полученные значения СЧ(Аm) и СЧ(Ln) можно интерпретировать как изменение стехиометрии экстрагируемых комплексов или соотношения их форм, присутствующих в органической фазе. Стоит отметить, что данный подход не совсем пригоден для описания подобных систем, поскольку эта модель не учитывает возможное присутствие трех или более типов комплексов и конкурирующие процессы, происходящие в системах.

3.2.3.5.2. ^{11}B -ЯМР спектроскопия

Для уточнения положений атомов хлора в CsХДК получен его монокристалл. Соединение закристаллизовалось в виде цезиевой соли и включало координированные молекулы толуола. Центры цезия связаны молекулами CsХДК в полимерные цепочки, а его координационная сфера замыкалась взаимодействием с π -системами двух молекул толуола (Рисунок 48). Сама молекула CsХДК состояла из двух боро-икосаэдров, связанных атомом кобальта, атомы хлора участвовали в координации катиона цезия.

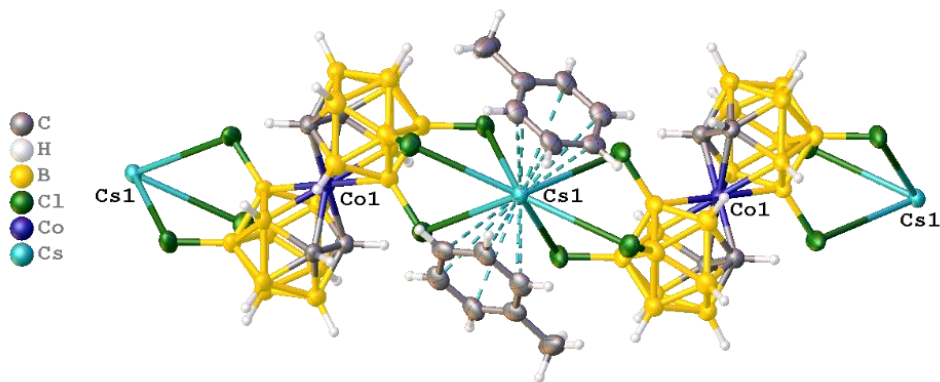
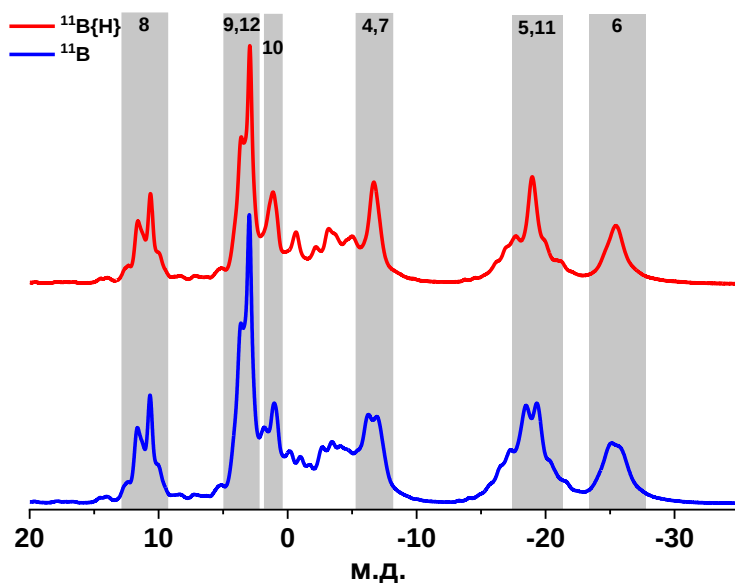


Рисунок 48. Повторяющееся звено полимерной структуры CsХДК. Эллипсоиды смещений показаны на уровне 50% вероятности для неводородных атомов.

После подтверждения структуры методом РСА, для проверки гипотезы о взаимодействии ХДК^- с протонированным экстрагентом использована спектроскопия ^{11}B -ЯМР. Спектры всех образцов включали в себя схожие группы широких мультиплетов, расположенных в диапазонах 9–13, 5 – -10, -15 – -22 и -22 – -27 м.д., что обусловлено константами связи $^{1,2}J_{\text{BB}}$ и $^{1,2}J_{\text{HB}}$. Эксперимент с развязкой по ^1H показывал коллапс систем мультиплетов ВН (Рисунок 49а) в области слабого поля спектров. В области сильного поля наблюдали два неэквивалентных сигнала атомов бора, соответствующих группам В-Cl (8, 9 и 12 атомы на Рисунке 49б). Полученные спектры близки к ранее зарегистрированным для подобных соединений [149]. Эксперимент ^{11}B - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ COSY подтвердил соотнесения сигналов (Приложение П2).

а)



б)

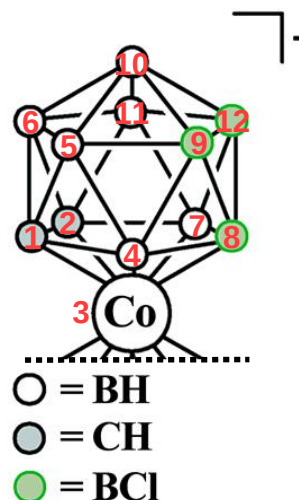


Рисунок 49. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ (красный) и ^{11}B (синий) ЯМР спектры с соотнесением положений атомов бора для растворов XDK^- в ацетонитриле и ацетонитриле- d_3 , соответственно (а). $\text{C}(\text{XDK}^-) = 0,025 \text{ M}$. Фрагмент XDK^- с нумерацией атомов бора (б).

Если анион XDK^- образует ионные пары с протонированным экстрагентом, положения сигналов атомов бора на спектрах ЯМР должны изменяться. Для определения влияния H_3O^+ на процессы, происходящие в экстракционных системах, анализировали положения сигналов в спектрах следующих растворов: CsXDK , экстрагенты с CsXDK в F-3 при оптимальном соотношении после контакта с водными растворами, содержащими 0,5, 3 и 6 M азотной кислоты.

Зависимость химических сдвигов пиков от кислотности среды очень слабая: при изменении концентрации HNO_3 от 0,5 до 6 M наблюдали небольшое смещение в область сильного поля примерно на 0,05 м.д. (Приложение П3). Увеличение кислотности существенно влияло на относительное соотношение интегральных интенсивностей компонентов мультиплета, расположенных в области 2,9–3,5 м.д. (соответствующих хлорированным атомам бора 9 и 12, Приложение П3). Характер этой зависимости менялся в случае присутствия экстрагента в смеси. Различие обусловлено частичным перекрыванием сигналов мультиплетов $\text{B}(9,12)$ и $\text{B}(10)$. При этом, отследить сдвиг сигнала при изменении концентрации HNO_3 возможно используя только один компонент слабого поля мультиплета $\text{B}(10)$. Показано, что по мере увеличения концентрации кислоты химический сдвиг атома $\text{B}(10)$ уменьшается во всех изучаемых системах (Рисунок 50). Это можно объяснить образованием ионной пары между протонированным экстрагентом и анионом XDK^- , что

характерно для обоих N,O-донорных экстрагентов (одинаковый наклон линии зависимости химического сдвига от кислотности).

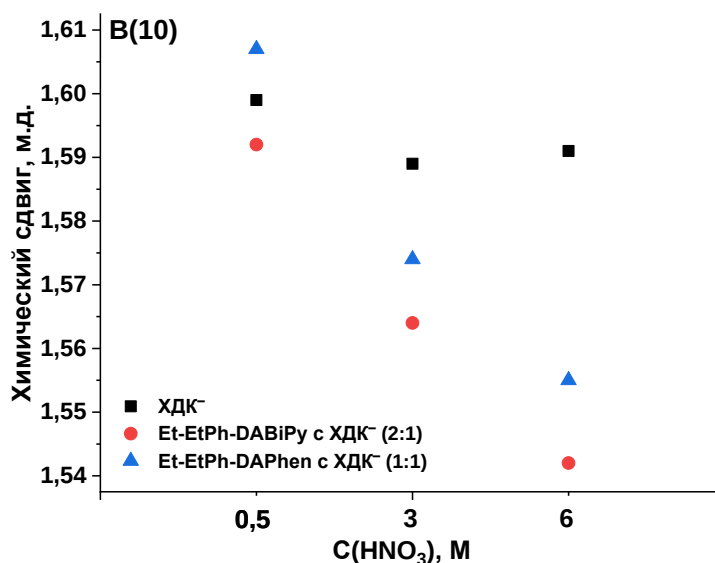


Рисунок 50. Зависимость химического сдвига сигнала B(10) от концентрации HNO_3 для XDK^- и его смесей с экстрагентами в F-3 при оптимальном соотношении. $C(\text{XDK}^-)=0,025$ M.

Для установления роли CsXDK при образовании комплексных соединений f -элементов с исследуемыми лигандами растворы органических фаз в F-3 контактировали с растворами La(III), Eu(III) и Nd(III) в 3M HNO_3 ($C(\text{Ln}) = 100$ г/л). В полученных спектрах наблюдали значительные сдвиги сигналов атомов бора на ЯМР спектрах (Рисунок 51 и Приложение П4). Равномерный сдвиг наблюдали после контакта с растворами, содержащими Nd(III) и Eu(III) (парамагнитны), что позволило предположить, что все атомы бора в XDK^- находились под влиянием магнитного поля металла. Для La(III) подобного эффекта не наблюдали, поскольку он диамагнитен. CsXDK не экстрагирует f -элементы, следовательно, он расположен во внешней координационной сфере металла.

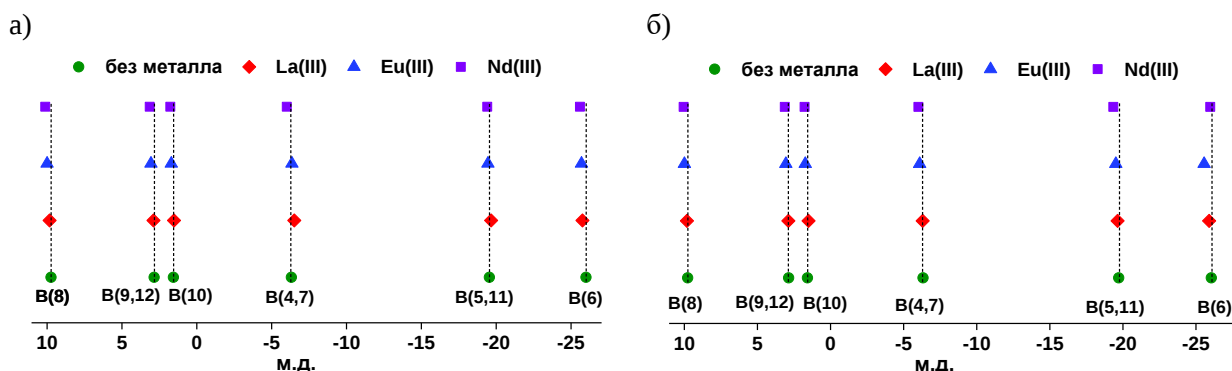


Рисунок 51. ^{11}B химические сдвиги положений атомов B в ЯМР спектрах с нумерацией в спектрах для Et-EtPh-DABiPy с CsXDK (2:1) (а) и Et-EtPh-DAPhen с CsXDK (1:1) (б) в F-3 после контакта с 3M HNO_3 с избытком f -элементов. $C(\text{XDK}^-)=0,025$ M.

3.2.3.5.3. Спектроскопия КР

Для определения роли аниона ХДК^- в механизме экстракции Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-DAPhen использован метод спектроскопии КР. Зарегистрированы спектры твердых соединений (экстрагентов и CsХДК) и после их растворения в F-3. Полученные органические фазы контактировали с растворами 3М HNO_3 без металла и с десятикратным избытком Eu(III) относительно концентрации N,O-донорного соединения. При этом экстрагент и CsХДК брали в соотношении оптимальном для разделения An(III) и Ln(III) . Полные спектры представлены в Приложении П5-6.

Спектр твердого CsХДК не имели большого количества колебательных мод: основную колебательную моду наблюдали в диапазоне $170\text{--}220\text{ см}^{-1}$ (Приложение П5). При растворении соли в F-3 эта положение моды не смещалось, но ее интенсивность возрастала. Важным является то, что она имела минимальное перекрытие с колебательными модами экстрагентов и растворителя F-3. Во всех системах, независимо от используемого состава органических и водных фаз, колебательная мода ХДК^- не менялась (светло-голубая область на Рисунке 52). Это дополнительно подтвердило, что анион ХДК^- не участвовал в процессе комплексообразования и являлся внешнесферным стабилизирующим анионом.

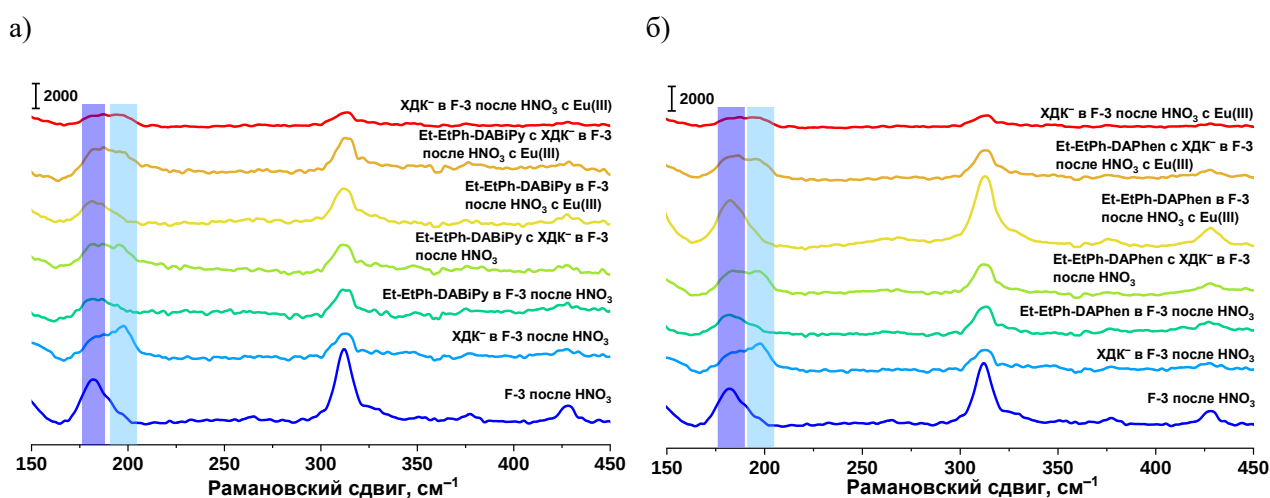


Рисунок 52. Спектры КР для органических фаз в F-3 после контакта с различными водными фазами. Et-EtPh-DABiPy без и с ХДК^- (2:1) (а) и Et-EtPh-DAPhen без и с ХДК^- (1:1) (б). $C(\text{L})=0,05\text{ М}$, $C(\text{Eu})=0,5\text{ М}$, $C(\text{HNO}_3)=3\text{ М}$. Фиолетовая область – колебательная мода F-3; Голубая область – колебательная мода ХДК^- .

Важной частью работы являлся анализ КР спектров органических фаз после контакта с насыщенными растворами Eu(III) (диапазон $2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$). В органических фазах при насыщении, содержащих CsХДК и Eu(III) , колебательные моды металла в этой области не наблюдали, что подтвердило отсутствие извлечения f -элементов индивидуальной добавкой (Приложение П6в). В присутствии лиганда и Eu(III) форма спектра схожа для

обоих соединений, но интенсивности сигналов различны (Рисунок 53а). Это изменение интенсивности обусловлено различиями в содержании Eu(III) в органической фазе. При сочетании лиганда с анионом ХДК^- колебательные моды Eu(III) проявлялись одинаково, но с разной интенсивностью (Рисунок 53б). При этом спектры в данном диапазоне для системы с ХДК^- и без него различны. Это можно интерпретировать как изменение формы экстрагируемого комплекса в присутствии CsХДК .

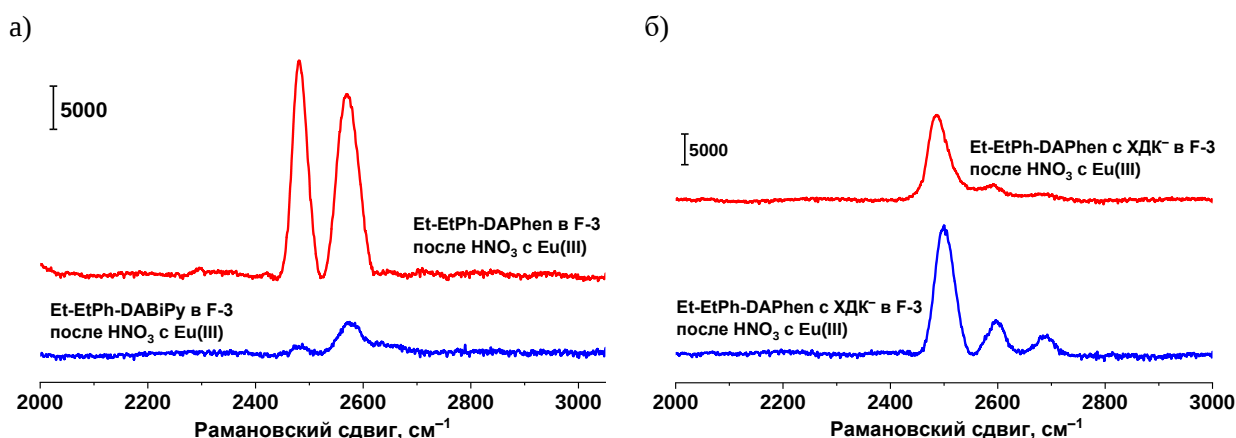


Рисунок 53. Спектры КР различных органических фаз в F-3 после контакта с раствором Eu(III) в HNO_3 . Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-DAPhen (а) и их смесь с ХДК^- (б). $C(\text{L})=0,05 \text{ M}$, $C(\text{Eu})=0,5 \text{ M}$, $C(\text{HNO}_3)=3 \text{ M}$.

3.2.3.5.4. Спектрофотометрия

Отсутствие взаимодействия между анионом ХДК^- и экстрагентами подтверждено методом спектрофотометрии: спектры поглощения этих соединений аддитивны (Рисунок 54). Следует также отметить, что спектры экстрагентов и ХДК^- перекрывались, что создавало трудности при проведении спектрофотометрического титрования. Поскольку спектр ХДК^- не менялся при контакте с экстрагентом, а экстракция f -элементов в случае индивидуальной гидрофобной добавки отсутствовала, можно заключить, что в этих системах менялся только спектр N,O-донорного соединения. Проведено спектрофотометрическое титрование Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-DAPhen без ХДК^- (Рисунок 55) и в его присутствии (Рисунок 56) раствором Eu(III) . В качестве растворителя использовали осушенный ацетонитрил. Показано, что в случае Eu(III) для Et-EtPh-DABiPy присутствует только комплекс $\text{ML}(\text{NO}_3)_3$, при этом для Nd(III) образуется два комплексных соединения с соотношениями 1:1 и 1:2 (металл:лиганд) (Раздел 3.2.2.2.2). В случае Et-EtPh-DAPhen в независимости от присутствия добавки формировались комплексы состава EuL^{3+} и EuL_2^{3+} .

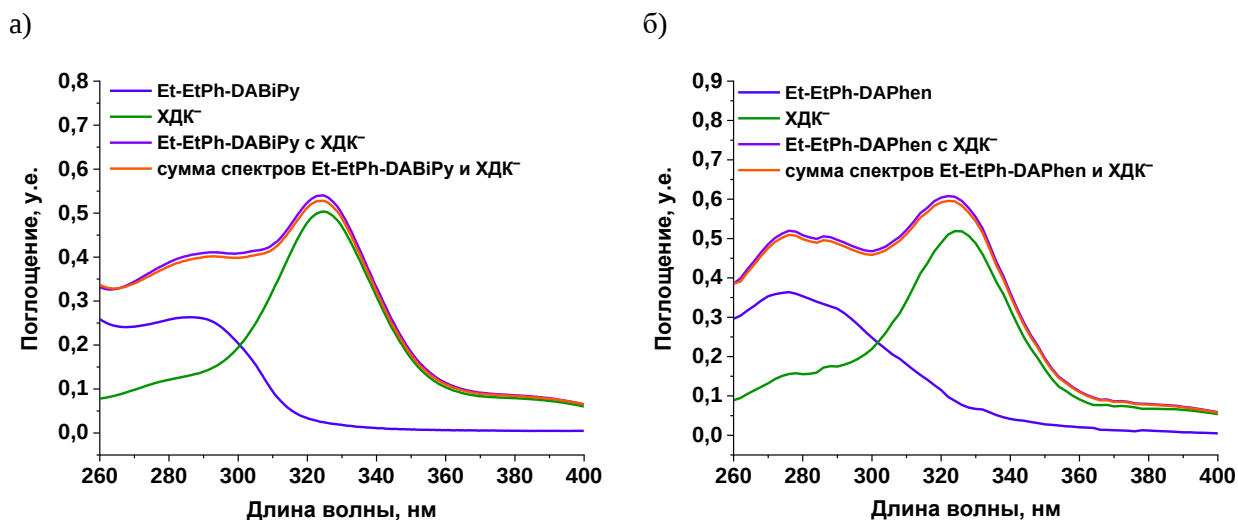


Рисунок 54. Спектры поглощения экстрагента (синий), ХДК⁻ (зеленый), их смеси (фиолетовый) и сумма спектров независимых компонентов (красный) в ацетонитриле для Et-EtPh-DABiPy без и с ХДК⁻ (2:1) (а) и Et-EtPh-DAPhen без и с ХДК⁻ (1:1) (б).

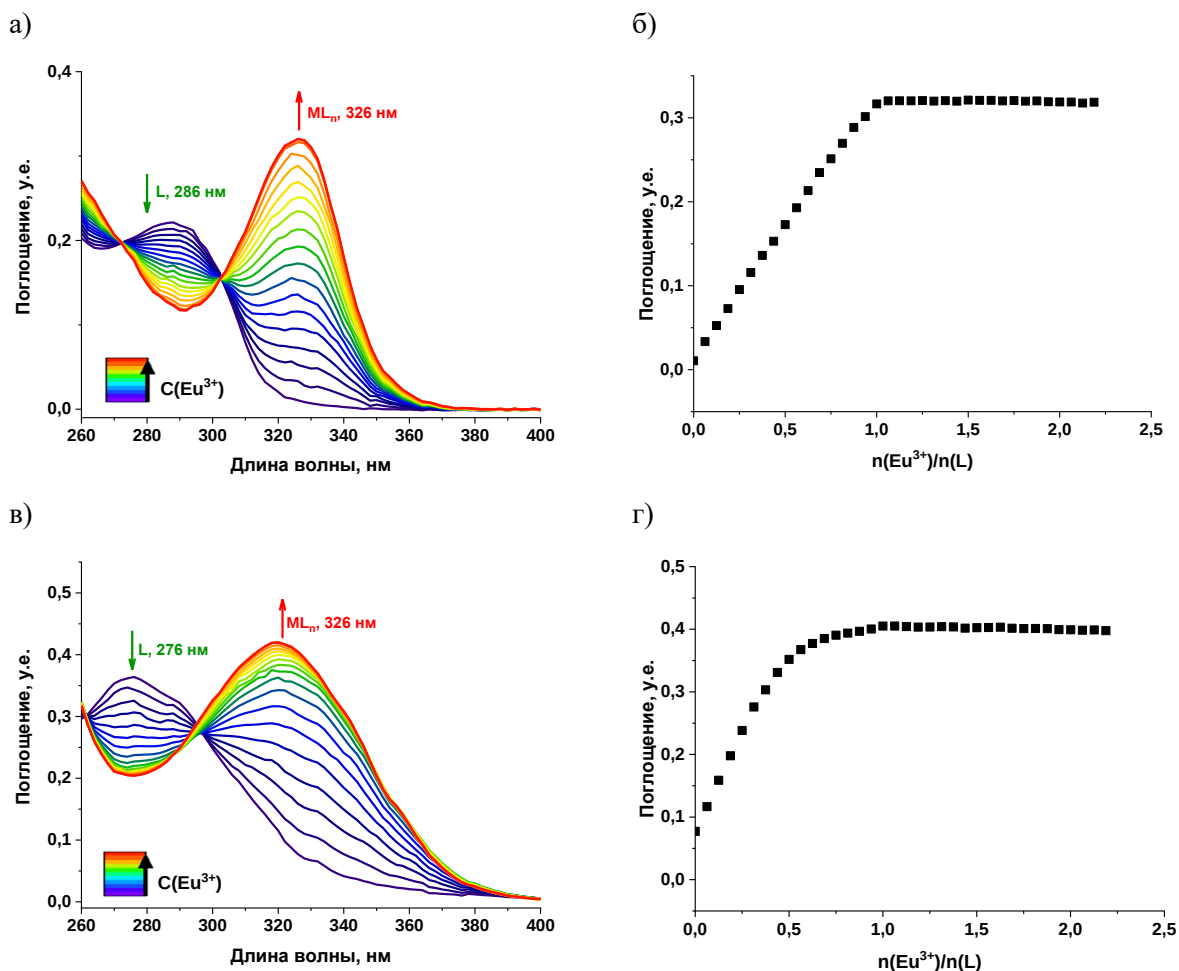


Рисунок 55. Спектры поглощения и кривые титрования Et-EtPh-DABiPy (а,б) или Et-EtPh-DAPhen (в,г) раствором Eu(III). Et-EtPh-DABiPy:ХДК⁻=2:1, Et-EtPh-DAPhen:ХДК⁻=1:1. C(L)≈10⁻⁵М.

Полученные константы устойчивости комплексов с нитратом европия индивидуальных экстрагентов и их смесей с ХДК⁻ имели близкие значения (Таблица 27). Это может быть объяснено более благоприятным связыванием катиона металла с координирующим нит-

рат-анионом. Следовательно, это подтвердило, что ХДК^- не принимал непосредственного участия в процессах комплексообразования в данных системах. Дополнительно, если сравнивать ХДК^- с NTf_2^- , из-за размера аниона и наличия координирующих центров, присутствие анионной части ИЖ влияло на устойчивость образующихся комплексных соединений.

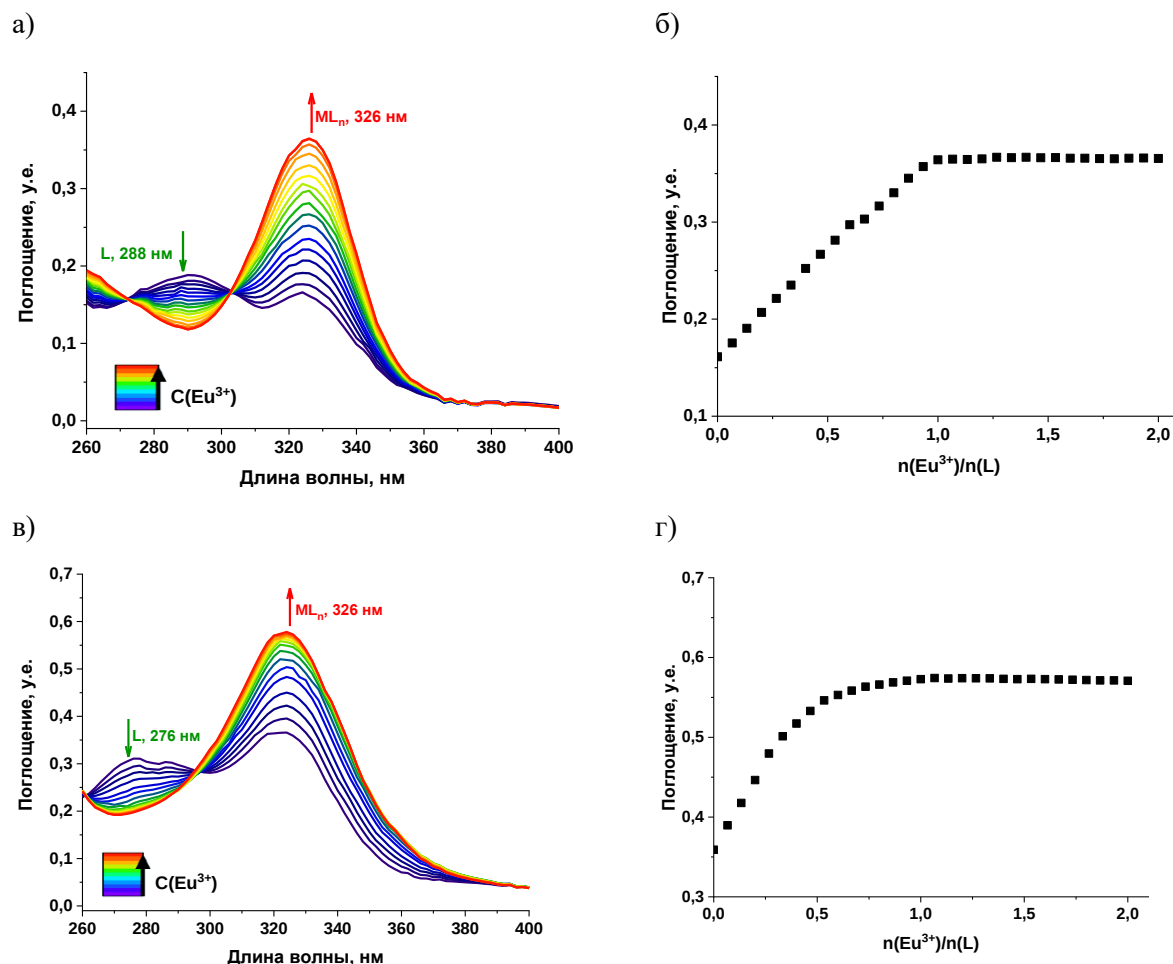


Рисунок 56. Спектры поглощения и кривые титрования Et-EtPh-DABiPy (а,б) или Et-EtPh-DAPhen (в,г) с ХДК^- раствором Eu(III). Et-EtPh-DABiPy: $\text{ХДК}^- = 2:1$, Et-EtPh-DAPhen: $\text{ХДК}^- = 1:1$. $C(L) \approx 10^{-5}$ М.

Таблица 27. Константы устойчивости комплексов Eu(III) с Et-EtPh-DABiPy или Et-EtPh-DAPhen без и с ХДК^-

	Et-EtPh-DABiPy	Et-EtPh-DABiPy с ХДК^- 2:1	Et-EtPh-DAPhen	Et-EtPh-DAPhen с ХДК^- 1:1
$\lg \beta_1$	$7,07 \pm 0,03$	$7,09 \pm 0,05$	$6,08 \pm 0,04$	$6,09 \pm 0,04$
$\lg \beta_2$	—	—	$12,11 \pm 0,02$	$12,15 \pm 0,03$

3.2.4. Вывод по гидрофобным добавкам

Присутствие гидрофобной добавки в экстракционных системах на основе N,O-донорных соединений в F-3 приводило к повышению эффективности извлечения Am(III), Cm(III) и Ln(III) из растворов 3М HNO_3 . Показано, что в случае использования ионных

жидкостей в сочетании с F-3 $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ увеличивался в 2,5 раза для Et-EtPh-DABiPy, при этом нивелировались недостатки ионных жидкостей, как растворителей: уменьшалось время установления экстракционного равновесия, вязкость органической фазы была эквивалента индивидуальному F-3. Для Et-HexPh-DAPhenCN присутствие ионной жидкости в органической фазе уменьшало селективность экстрагента к Am(III) в присутствии Ln(III). Следовательно, модификация состава органической фазы добавлением ионной жидкости нецелесообразна для экстрагентов DAPhen.

Показано, что в присутствии добавки CsXДК в F-3 $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ увеличивались примерно в 3, 2 и 2,5 раза для EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen и Et-HexPh-DAPhenCN, соответственно. Но экстракционное равновесие достигалось дольше. Установлено, что присутствие $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ и CsXДК в F-3 в случаях Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-DAPhen приводило к увеличению $\alpha(\text{Am}/\text{Ln})$, причем в некоторых случаях подавлялась экстракция начала ряда Ln(III). Селективность к Am(III) в присутствии Cm(III) в случае использования гидрофобных добавок не менялась.

Дополнительно выявлено, что анионы NTf_2^- и XДК⁻ стабилизаторы, повышающие фазовую стабильность экстракционной системы при высоком содержании *f*-элементов в исходном растворе HNO_3 .

Различными инструментальными методами изучен механизм комплексообразования в исследуемых системах с гидрофобными добавками и показано, что анионная часть ИЖ и XДК⁻ расположены во внешней координационной сфере металла в экстрагируемых комплексах $\text{ML}_2(\text{NO}_3)^{2+}$ или $\text{ML}_2(\text{NO}_3)_2^+$ в органической фазе. Согласно квантово-химическим расчетам, образование такого типа комплексов энергетически выгодно. При таком составе комплекса происходило вытеснение одного нитрат-аниона во внешнюю координационную сферу, в которой он может быть замещен слабокоординирующим анионом. Данное предположение о роли гидрофобной добавки согласовывалось с тем, что во всех исследуемых системах наблюдали изменение стехиометрии извлекаемых комплексов: преимущественно происходило координирование металла двумя молекулами экстрагента.

Показано, что в органической фазе возможно образование ионных пар между протонированным лигандом и анионной частью добавки, уменьшающих коэффициенты распределения и разделения *f*-элементов за счет связывания свободного экстрагента. Повышение концентрации H_3O^+ и последующее образование $[\text{LH}]^+$ в органической фазе в случае $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ происходило за счет перехода катионной части ИЖ в водную фазу, а в случае CsXДК – из-за обмена Cs^+ на H_3O^+ .

Таким образом, использование систем модифицированных добавлением гидрофобных соединений в органическую фазу является перспективным для экстрагентов на основе

DABiPy, с точки зрения упрощения экстракционного разделения Am(III) и Ln(III) . Повышение эффективности извлечения позволит снизить число необходимых ступеней в экстракционной технологии для полного выделения МА из ВАО. Следующим этапом работы стала оценка применимости предложенных подходов в противоточном экстракционном каскаде для экстрагента Et-EtPh-DABiPy.

3.3. Расчет модельного противоточного каскада по экстракции f -элементов Et-EtPh-DABiPy с гидрофобными добавками

Технологические схемы для селективного извлечения Am(III) в присутствии Sm(III) и Ln(III) подразумевают использование противоточного экстракционного процесса жидкостной экстракции в каскаде экстракторов. Важным частью планирования динамического эксперимента является оценка необходимого числа ступеней для каждого этапа и относительных потоков фаз, при которых реализуется выделение целевого компонента и отделение его от примесных составляющих с необходимой чистотой. Простейшим подходом для расчета является использование уравнений на основе уравнений Кремсера. Допущение принятое в этом случае: постоянство значений коэффициентов распределения по всем ступеням экстракционного каскада, что редко реализуется в реальном процессе. Расчёт производили согласно методике, изложенной в работе Вольдмана Г.М. [150]. При этом также должно выполняться условие, что $D(\text{целевого компонента}) > 1$, а $D(\text{примеси}) < 1$. Несмотря на то, что данная оценка является теоретической, она позволит сравнить между собой различные экстракционные системы.

Рассчитано число теоретических ступеней экстракционного и промывного блоков экстракционного каскада для разделения Am(III) и Ln(III) экстрагентом Et-EtPh-DABiPy в растворителе F-3 без и с гидрофобными добавками, рассмотренными в предыдущих разделах. В качестве представителя Ln(III) выбран Eu(III) как наиболее репрезентативный. Показано, что для достижения чистоты Am(III) 99,9% по отношению к Eu(III) в случае использования экстрагента ($C=0,05\text{M}$) в F-3 без добавок необходимо 6 ступеней экстракционного блока и 14 ступеней промывного блока, т.е., суммарно необходимо 20 теоретических ступеней. Введение гидрофобных добавок, а именно ионной жидкости или CsXДК слабо влияло на теоретическое число ступеней экстракционного блока, но снижало число ступеней промывного блока до 10 и 9, соответственно (Таблица 28). В случае использования CsXДК необходим предварительный контакт органической фазы с раствором азотной кислоты, что может быть осуществлено дополнительными ступенями в технологической схеме. Данный шаг необходим для уменьшения времени установления экстракционного равновесия согласно [40,105,110].

Таблица 28. Чисто теоретических ступеней для разделения Am(III) и Eu(III) рассчитанных по Вольдману Г.М. для различных органических фаз

Состав орг. фазы; Концентрация экстрагента, М	Гидрофобная добавка; концентрация, М	Экстракция Число теор. ступеней	Промывка экстракта Число теор. ступеней
Et-EtPh-DABiPy в F-3; 0,05M	–	6	14
Et-EtPh-DABiPy в F-3; 0,05M	C ₄ mimNTf ₂ ; 0,25M	5	10
Et-EtPh-DABiPy в F-3; 0,05M	CsXДК; 0,25M	5	9

Расчет потоков для каждого реализуемого блока каскада важная часть работы, так как это позволило оценить затраты органической фазы и промывного раствора на каждом реализуемом этапе. Расчеты по Вольдману Г.М. помогли оценить отношения потоков органической фазы (V_o) и промывного раствора (V_w) к исходному водному раствору (V_f). В Таблице 29 представлены расчетные значения данных показателей каскада. Состав промывного раствора подбирали таким образом, чтобы $D(\text{Am}) > 1$ и $D(\text{Eu}) < 1$, что обеспечивало дополнительную доочистку целевого компонента от примесей.

Показано, что в случае использования экстрагента без добавки на экстракционном блоке необходим двухкратный избыток органической фазы, по сравнению с потоком исходной фазы, что вносило дополнительные сложности, ввиду необходимости рецикла большего объема органической фазы. При этом введение гидрофобных добавок сильно уменьшало расход, как органической фазы, так и промывного раствора.

Введение гидрофобных добавок не позволило в противоточном режиме разделять пару Am(III)/Cm(III), так как полученные коэффициенты распределения > 1 для каждого из компонентов.

Таблица 29. Рассчитанные потоки для экстракционного и промывного блоков по Вольдману Г.М. для различных органических фаз для получения Am(III) с чистотой 99,9% по отношению к Ln(III)

Состав орг. фазы; Концентрация экстрагента, М	Гидрофобная добавка; концентрация, М	V_w/V_f	V_o/V_f
Et-EtPh-DABiPy в F-3; 0,05M	–	0,7	2,1
Et-EtPh-DABiPy в F-3; 0,05M	C ₄ mimNTf ₂ ; 0,25M	0,04	0,13
Et-EtPh-DABiPy в F-3; 0,05M	CsXДК; 0,25M	0,15	0,29

Таким образом, использование гидрофобных добавок не только повышало фазовую устойчивость экстракционной системы, что особенно актуально для N,O-донорных экстрагентов на основе бипиридина (Раздел 1.2.2), но и снижало общее число теоретических

ступеней каскада, необходимых для выделения An(III) в присутствии Ln(III) , и уменьшало объем жидких РАО, за счет снижения расходов каждой из фаз на разных этапах. Использование гидрофобных добавок приводило к возникновению другой проблемы – трудность реэкстракции компонентов. Образование более устойчивых комплексных соединений препятствовало переносу компонентов из органической фазы в водную. В случае присутствия гидрофобных добавок для реэкстракции целевого компонента необходимо использование концентрированных растворов азотной кислоты ($>8\text{M}$). К недостаткам при использовании ионной жидкости можно отнести содержание в структуре атомов серы, что усложняет переработку отработавшей органической фазы. В случае же CsXDK основная проблема: повышение времени установления экстракционного равновесия до 15 минут в случае Et-EtPh-DABiPy , но данная проблема может быть нивелирована предварительным насыщением органической фазы азотной кислотой.

4. Заключение

Данная работа представляет собой исследование возможностей модификации состава органической фазы, а именно замены растворителя или введение гидрофобных добавок, при экстракционном разделении f -элементов N,O-донорными экстрагентами на основе диамидов бипиридин и фенантролин дикарбоновых кислот.

В рамках первого подхода, исследовано влияние физико-химических параметров растворителей на экстракционные свойства данных соединений по отношению к Am(III) , Cm(III) и Ln(III) . Опираясь на существующие данные и полученные результаты, установлено, что диэлектрическая проницаемость оказывает основное влияние на параметры экстракции, но данной характеристики недостаточно для полного понимания процессов, в связи с ее изменениями при растворении полярных соединений в растворителях за счет вклада ионной поляризации при контакте с растворами азотной кислоты. Продемонстрирована корреляция между молярностью растворителя и фазовой устойчивостью экстракционной системы. Рассмотрены преимущества и недостатки каждого молекулярного и ионного растворителя, как потенциального компонента для применения в радиохимической практике. Наиболее эффективными растворителями для исследуемых систем на основе N,O-донорных экстрагентов являлись высокополярные растворители: нитробензол, F-3 и ионная жидкость $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$. Их использование позволит применять меньшие концентрации экстрагента, что будет способствовать его экономии. Нитробензол не может быть рассмотрен как полноценная альтернатива F-3 из-за его высокой растворимости в воде и токсичности. Применение ионных жидкостей ограничено их высокой вязкостью, что приво-

дило к длительному установлению экстракционного равновесия, и трудностями рекстракции компонентов.

Введение гидрофобных добавок оказалось наиболее перспективным подходом. Впервые рассмотрена экстракционная система со смесью F-3 с $C_4mimNTf_2$ в сочетании с Et-EtPh-DABiPy. В присутствии небольшого количества ионной жидкости в органической фазе наблюдали повышение эффективности извлечения Am(III), Cm(III) и Ln(III) и коэффициентов разделения $\alpha(An/Ln)$. При этом важным являлось нивелирование недостатков, характерных для индивидуальных ионных жидкостей. Дополнительно рассмотрено влияние другой добавки – CsXДК. В данном случае, подобно ионным жидкостям, наблюдали синергетический эффект для Am(III) и Ln(III): $\alpha(Am/Eu)$ увеличивался примерно в 3, 2 и 2,5 раза для EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen и Et-HexPh-DAPhenCN, соответственно. Однако, в данном случае экстракционное равновесие достигалось дольше. Показано, что рассмотренные гидрофобные добавки не влияют на селективность экстрагентов к Am(III) в присутствии Cm(III). Определены оптимальные соотношения для экстрагента и гидрофобной добавки в экстракционных системах на основе Et-EtPh-DAPhen, Et-EtPh-DABiPy и Et-HexPh-DAPhenCN.

Впервые комплексно с помощью современных методов исследования установлена роль анионных частей гидрофобных добавок в экстракционных системах. Показано, что присутствие данных соединений в органической фазе влияет на состав и устойчивость экстрагируемых комплексов *f*-элементов с N,O-донорными экстрагентами. При этом слабокоординирующий анион расположен во внешней координационной сфере металла за счет замещения одного внешнесферного нитрат-аниона.

Дополнительно, изучены другие процессы, происходящие в экстракционных системах: показано отсутствие химических взаимодействий между экстрагентом и гидрофобной добавкой. При этом выявлена возможность образования ионных пар между протонированным экстрагентом и слабокоординирующим анионом, приводящая к снижению эффективности извлечения *f*-элементов.

В данной работе получены новые кристаллические структуры $[LaL(NO_3)(H_2O)_4]^{2+}[LaL(NO_3)_4]^{2-}$ и $MeL(NO_3)_3$, где Me – Eu(III), Nd(III), Lu(III); L – Et-HexPhDAPhenCl. Для экстрагентов Et-EtPh-DAPhen и Et-EtPh-DABiPy получены кристаллические структуры для Eu(III) и Nd(III) в присутствии слабокоординирующего перхлорат-аниона. Показано, что в случае образования соединений со стехиометрией 1:2 (металл:лиганд) анион расположен во внешней координационной сфере металла, при этом во внутреннюю координационную сферу входили молекулы воды. Получены структуры CsXДК и $[LH]^+XДК^-$, где L – Et-EtPh-DABiPy.

В случае экстрагента Et-HexPh-DAPhenCN показано, что подход к модификации органической фазы, основанный на введении гидрофобных добавок, не позволял решить проблему соэкстракции легких РЗЭ вместе с Am(III), так как их присутствие приводило к сильному увеличению эффективности извлечения f -элементов. Показано, что для экстрагента на основе DABiPy добавление гидрофобных соединений наиболее перспективно ввиду невилирования недостатков данного типа экстрагентов (низкая фазовая устойчивость).

Применимость подходов рассмотрена с точки зрения их использования в экстракционном противоточном каскаде для Et-EtPh-DABiPy. Показано, что гидрофобные добавки не только увеличивали фазовую устойчивость экстракционной системы, но и позволяли снизить необходимое число ступеней каскада для полного выделения целевого компонента Am(III) в присутствии Ln(III) и уменьшить расходы органической фазы и промывного растворов. Последнее важно с точки зрения снижения объемов образующихся жидких РАО.

Полученные в результате работы данные вносят существенный вклад в общие представления о влиянии состава органической фазы на экстракционные возможности систем, а также углубляют представления о том, какие параметры растворителя следует учитывать при его выборе, а также демонстрируют перспективность введения гидрофобных добавок для улучшения экстракционных систем на основе N,O-донорных экстрагентов.

Выводы

1. Эффективность извлечения An(III) и Ln(III) из растворов 3М HNO₃ N,N'-ди(пара-гексилфенил)-N,N'-диэтил-диамидом 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, в случае рассмотренной выборки молекулярных растворителей, повышается с ростом диэлектрической проницаемости растворителя;
2. При использовании ионной жидкости в качестве растворителя для диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты экстракционные параметры (D и α) выше, чем при использовании растворителя F-3. При этом время установления экстракционного равновесия составляет 2 часа.
3. При сочетании гидрофобных добавок (CsXДК и ионной жидкости C₄mimNTf₂) и диамидов N-гетероциклических кислот в F-3 повышается эффективность экстракции Am(III), Cm(III) и Ln(III), увеличивается α (Am/Ln), при этом α (Am/Cm) остается неизменной;

4. Использование гидрофобных добавок (CsXDK и $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$) с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты нецелесообразно ввиду чрезмерно высокой эффективности извлечения An(III) и Ln(III) ;
5. Слабокоординирующие анионы NTf_2^- и XDK^- , располагаясь во внешней координационной сфере металла, смещают равновесие комплексообразования f -элементов N,O-донорными экстрагентами в сторону образования соединений с соотношением металл:лиганд равным 1:2;
6. Использование ионной жидкости как гидрофобной добавки повышает фазовую устойчивость экстракционной системы и снижает общее число теоретических ступеней каскада, необходимых для выделения An(III) в присутствии Ln(III) , а также уменьшает объем жидких РАО, за счет снижения расходов каждой из фаз на разных этапах.

Список литературы

1. Нигматулин Б.И. Стратегия и основные направления развития атомной энергетики России в первой половине XXI в. // Теплоэнергетика, 2001. Т. 1. С. 2–9.
2. Zsabka P. et al. Beyond U/Pu separation: Separation of americium from the highly active PUREX raffinate // J. of Nuclear Materials. Elsevier B.V., 2023. Vol. 581.
3. Modolo G. et al. A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate // Radiochim Acta, 2012. Vol. 100, № 8–9. P. 715–725.
4. Salvatores M. et al. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges // Progress in Particle and Nuclear Physics, 2011. Vol. 66, № 1. P. 144–166.
5. Evsiunina M.V. et al. Solvent Extraction Systems for Separation of An(III) and Ln(III): Overview of Static and Dynamic Tests // Moscow University Chemistry Bulletin, 2021. Vol. 76, № 5. P. 287–315.
6. Walker C.T. et al. Transmutation of neptunium and americium in a fast neutron flux: EPMA results and KORIGEN predictions for the superact fuels // J. of Nuclear Materials, 1995. Vol. 218, № 2. P. 129–138.
7. Hill C. et al. SANEX-BTP Process Development Studies // J. of Nuclear Science and Technology. Taylor & Francis, 2002. Vol. 39, № 3. P. 309–312.
8. Ojovan M.I. et al. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation // Elsevier, 2005.
9. Modolo G. et al. Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate // Radiochim Acta, 2010. Vol. 98, № 4. P. 193–201.
10. Migurditchian M. et al. Americium Recovery from Highly Active PUREX Raffinate by Solvent Extraction: The EXAm Process. A Review of 10 Years of R&D // Solvent Extraction and Ion Exchange, 2020. Vol. 38, № 4. P. 365–387.
11. Marie C. et al. Development of a Selective Americium Separation Process Using H4TPAEN as Water-Soluble Stripping Agent // Solvent Extraction and Ion Exchange, 2019. Vol. 37, № 5. P. 313–327.
12. Bollesteros M.J. et al. Implementation of Americium Separation from a PUREX Raffinate // Procedia Chem. Elsevier B.V., 2012. Vol. 7. P. 178–183.
13. Vidanov V.L. et al. Separation of americium and curium for transmutation in the fast neutron reactor // Nuclear Engineering and Design. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 385.

14. Matveev P.I. 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 Extraction and Ion Exchange*, 2021. Vol. 39, № 7. P. 679–713.
15. 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 // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2018. Vol. 36, № 2. P. 115–135.
16. Forsberg C.W. Separation of americium, curium, and trivalent lanthanides from high-level wastes by oxalate precipitation: experiments with synthetic waste solutions // Oak Ridge National Laboratory, 1980.
17. Nash K.L. Separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1994. Vol. 18. P. 197–238.
18. Goutelard F. et al. Optimization conditions for the separation of rare earth elements, americium, curium and cesium with HPLC technique // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2009. Vol. 282, № 2. P. 669–675.
19. Lloyd M.H., Leuze R.E. Anion Exchange Separation of Trivalent Actinides and Lanthanides // *Nuclear Science and Engineering*. Informa UK Limited, 1961. Vol. 11, № 3. P. 274–277.
20. Martin D.B. et al. Separation of Tervalent Lanthanides from Actinides by Extraction Chromatography // *Anal. Chem.*, 1982. Vol. 54, № 14. P. 2552–2556.
21. Bhattacharyya A. et al. Selective americium(III) complexation by dithiophosphinates: A density functional theoretical validation for covalent interactions responsible for unusual separation behavior from trivalent lanthanides // *Inorg Chem.* 2011. Vol. 50, № 9. P. 3913–3921.
22. Bhattacharyya A. et al. Separation of trivalent actinides and lanthanides using various ‘N’, ‘S’ and mixed ‘N,O’ donor ligands: a review // *Radiochimica Acta*. Walter de Gruyter GmbH, 2019. Vol. 107, № 9–11. P. 931–949.
23. Аляпышев М.Ю. Экстракция радионуклидов диамидами дипиколиновой кислоты // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2008. С. 123.
24. Аляпышев М.Ю. Диамиды N-гетероциклических дикарбоновых кислот — новый класс лигандов для извлечения и разделения *f*-элементов // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. 2022. С. 216.

25. Bhattacharyya A. et al. Ethyl-bis-triazinylpyridine (Et-BTP) for the separation of americium(III) from trivalent lanthanides using solvent extraction and supported liquid membrane methods // *Hydrometallurgy*, 2009. Vol. 99, № 1–2. P. 18–24.
26. Drew M.G.B. et al. Separation of americium(III) from europium(III) with tridentate heterocyclic nitrogen ligands and crystallographic studies of complexes formed by 2,2':6',2''-terpyridine with the lanthanides // *J. of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 2000. № 5. P. 821–830.
27. Higginson M.A. et al. Rapid selective separation of americium/curium from simulated nuclear forensic matrices using triazine ligands // *Radiochim Acta*. Walter de Gruyter GmbH, 2015. Vol. 103, № 10. P. 687–694.
28. Hill T.G. et al. Separation of americium from europium using 3,3'-dimethoxy-phenyl-bis-1,2,4-triazinyl-2,6-pyridine // *Separation Science and Technology*. Taylor and Francis Inc., 2018. Vol. 53, № 12. P. 1848–1855.
29. Marie C. et al. Complexation of lanthanides(III), americium(III), and uranium(VI) with bitopic N,O ligands: An experimental and theoretical study // *Inorg Chem*. American Chemical Society, 2011. Vol. 50, № 14. P. 6557–6566.
30. Tevepaugh K.N. et al. Separation of Americium from Europium using Camphor-BisTriazinyl Pyridine: A Fundamental Study // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2016. Vol. 34, № 1. P. 13–25.
31. Alyapyshev M.Y. et al. Dependence of extraction properties of 2,6-dicarboxypyridine diamides on extractant structure // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011. Vol. 29, № 4. P. 619–636.
32. Alyapyshev M.Y. et al. Extraction of actinides with heterocyclic dicarboxamides // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2018. Vol. 316, № 2. P. 419–428.
33. Alyapyshev M.Y. et al. New Diamides of 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic Acid for Actinide-Lanthanide Separation // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2014. Vol. 32, № 2. P. 138–152.
34. Елисеев И.И. Диамиды дикарбоновых кислот - экстрагенты и ионофоры для извлечения и определения радионуклидов // *Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук*. 2011. С. 136.
35. Ткаченко Л.И. Экстракционные системы на основе диамидов гетероциклических карбоновых кислот для выделения трансплутониевых элементов // *Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук*. 2015. С. 108.

36. Harwood L.M. et al. The separation of americium(III) from europium(III) by two new 6,6'-bistriazinyl-2,2'-bipyridines in different diluents // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011. Vol. 29, № 4. P. 551–576.
37. 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.
38. 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.
39. Yang X.-F. et al. Lipophilic phenanthroline diamide ligands in 1-octanol for separation of Am(III) from Eu(III) // *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022. V. 10, № 5. P. 108401.
40. Makrlík E. et al. Highly Efficient Solvent Extraction of Americium and Europium by Using Hydrogen Dicarbolylcobaltate and N,N'-Diethyl-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide // *J. Solution Chem.*, 2017. Vol. 46, № 7. P. 1475–1489.
41. Yang X.F. et al. Strong Periodic Tendency of Trivalent Lanthanides Coordinated with a Phenanthroline-Based Ligand: Cascade Countercurrent Extraction, Spectroscopy, and Crystallography // *Inorg. Chem.*, American Chemical Society, 2021. Vol. 60, № 13. P. 9745–9756.
42. Xiao C.L. et al. Excellent selectivity for actinides with a tetradentate 2,9-diamide-1,10-phenanthroline ligand in highly acidic solution: A hard-soft donor combined strategy // *Inorg. Chem.*, 2014. Vol. 53, № 3. P. 1712–1720.
43. Dehaut J. et al. Selective separation of trivalent f-ions using 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide ligands in ionic liquids // *Dalton Transactions*, 2016. Vol. 45, № 29. P. 11624–11627.
44. Wang H. et al. Efficient UO_2^{2+} extraction by DAPhens with asymmetric terminal groups: The molecular design, spectral titration, liquid-liquid extraction and mechanism study // *Sep. Purif. Technol.*, 2022. Vol. 282. P. 120046.
45. Li Y. et al. Performance and Mechanism for the Selective Separation of Trivalent Americium from Lanthanides by a Tetradentate Phenanthroline Ligand in Ionic Liquid // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 2020. Vol. 59, № 6. P. 3905–3911.
46. Li Y. et al. Substituent Effect on the Selective Separation and Complexation of Trivalent Americium and Lanthanides by N,O-Hybrid 2,9-Diamide-1,10-phenanthroline Ligands in Ionic Liquid // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 2021. Vol. 60, № 7. P. 5131–5139.

47. Tsutsui N. et al. Effects of Diluents on the Separation of Minor Actinides from Lanthanides with Tetradodecyl-1,10-phenanthroline-2,9-diamide from Nitric Acid Medium // *Analytical Sciences*, 2020. Vol. 36, № 2. P. 241–245.
48. Manna D. et al. Actinide selectivity of 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide and its derivatives: a theoretical prediction followed by experimental validation // *Dalton Transactions*, 2015. Vol. 44, № 3. P. 1332–1340.
49. Galletta M. et al. 2,9-Dicarbonyl-1,10-phenanthroline derivatives with an unprecedented Am(III)/Eu(III) selectivity under highly acidic conditions // *Dalton Transactions*, 2013. Vol. 42, № 48. P. 16930–16938.
50. Xu L. et al. Separation and complexation of *f*-block elements using hard-soft donors combined phenanthroline extractants // *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V., 2023. Vol. 496.
51. Матвеев П.И. Экстракционные системы на основе диаминов 4,7-замещённых фенантролиндикарбоновых кислот для выделения и разделения америция(III) и кюрия(III) // Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. 2019. С. 127.
52. Евсюнина М.В. Экстракционные системы на основе диаминов 1,10-фенантролин -2,9-дикарбоновых кислот для извлечения и разделения трехвалентных *f*-элементов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. 2022. С. 99.
53. Zsabka P. et al. Selective Extraction of Americium from Curium and the Lanthanides by the Lipophilic Ligand CyMe₄BTPhen Dissolved in Aliquat-336 Nitrate Ionic Liquid // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Taylor and Francis Inc., 2020. Vol. 38, № 2. P. 194–211.
54. <http://murov.info/orgsolvents.htm> [Электронный ресурс].
55. Maculewicz J. et al. Ionic liquids as potentially hazardous pollutants: Evidences of their presence in the environment and recent analytical developments // *J. Hazard Mater.*, 2022. Vol. 437. P. 129353.
56. Kuroda K. A simple overview of toxicity of ionic liquids and designs of biocompatible ionic liquids // *New Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 46, № 42. P. 20047–20052.
57. Chen Y. et al. Radiolysis of diamide phenanthroline extractant: exploring the mechanism of HNO₃ enhancing the extraction and An/Ln separation performance after irradiation // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2023. Vol. 318.
58. Belova E. V. et al. The effect of irradiation on hydrodynamic properties of extraction mixtures based on diamides of N-heterocyclic dicarboxylic acids in heavy fluorinated

- diluents // Nuclear Engineering and Technology. Korean Nuclear Society, 2019. Vol. 51, № 4. P. 1163–1168.
59. Srvtsov I.V. et al. A study of thermolysis of irradiated diamide-containing extraction systems with nitric acid // Nuclear Engineering and Technology. Korean Nuclear Society, 2018. Vol. 50, № 8. P. 1421–1425.
 60. Petrov V.G. et al. Highly efficient extraction system for Am(III)-Cm(III) pair separation in spent nuclear fuel reprocessing // Inorg Chem Front, 2026.
 61. Borisova N.E. et al. Lanthanide complexes with tetradentate N,N',O,O'-dipyridyl-based ligands: Structure, stability, and photophysical properties // Eur. J. Inorg. Chem. Wiley-VCH Verlag, 2014. № 13. P. 2219–2229.
 62. Konopkina E.A. et al. 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. Vol. 129, № 1. P. 360–371.
 63. 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 // Physical Chemistry Chemical Physics, 2024. Vol. 26, № 3. P. 2548–2559.
 64. Chen B. et al. Complexation of Lanthanides with N, N, N', N'-Tetramethylamide Derivatives of Bipyridinedicarboxylic Acid and Phenanthrolinecarboxylic Acid: Thermodynamics and Coordination Modes // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2019. Vol. 58, № 11. P. 7416–7425.
 65. Drábová V. et al. Štúdium komplexácie diamidov 2,2'-dipyridyl-6,6'-dikarboxylovej kyseliny s Am(III) a Eu(III).
 66. Babain V.A. et al. Fluorinated Diluents- A Review // Solvent Extraction and Ion Exchange. Taylor and Francis Ltd., 2023. Vol. 41, № 3. P. 253–291.
 67. 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. 2018. Vol. 478. P. 148–154.
 68. Alyapyshev M.Y. et al. Actinide-lanthanide separation with solvents on the base of amides of heterocyclic diacids // Conference: International Nuclear Fuel Cycle Conference, GLOBAL 2013: Nuclear Energy at a Crossroads. 2013.
 69. Alyapyshev M.Y. et al. Various flowsheets of actinides recovery with diamides of heterocyclic dicarboxylic acids // J. Radioanal. Nucl. Chem., 2017. Vol. 312, № 1. P. 47–58.

70. Логунов М.В. и др. Опыт освоения, промышленной эксплуатации и оптимизации комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов на По «Маяк» // РАДИОХИМИЯ, 2020. Т. 62, № 6. С. 463–484.
71. Mincher B.J. et al. The Radiation Chemistry of Ionic Liquids: A Review // Solvent Extraction and Ion Exchange. Taylor and Francis Inc., 2014. Vol. 32, № 6. P. 563–583.
72. Xue Z. et al. Thermal, electrochemical and radiolytic stabilities of ionic liquids // Physical Chemistry Chemical Physics. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 20, № 13. P. 8382–8402.
73. Shkrob I.A. et al. Radiation induced redox reactions and fragmentation of constituent ions in ionic liquids. 2. Imidazolium cations // Journal of Physical Chemistry B. American Chemical Society, 2011. Vol. 115, № 14. P. 3889–3902.
74. Dhiman S.B. et al. Gamma and heavy ion radiolysis of ionic liquids: A comparative study // Journal of Nuclear Materials. Elsevier B.V., 2014. Vol. 453, № 1–3. P. 182–187.
75. Pereiro A.B. et al. Fluorinated Ionic Liquids: Properties and Applications // ACS Sustainable Chem. Eng., 2013. Vol. 1, № 4. P. 427–439.
76. Sun X. et al. Ionic Liquids-Based Extraction: A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle // Chem. Rev. 2012. Vol. 112, № 4. P. 2100–2128.
77. Kolarik Z. Ionic Liquids: How far do they extend the potential of solvent extraction of *f*-elements? // Solvent Extraction and Ion Exchange, 2013. Vol. 31, № 1. P. 24–60.
78. Mincher M.E. et al. The Partitioning of Americium and the Lanthanides Using Tetrabutyl diglycolamide (TBDGA) in Octanol and in Ionic Liquid Solution // Solvent Extraction and Ion Exchange, 2012. Vol. 30, № 7. P. 735–747.
79. Olmo L. et al. Effect of dielectric constant on estimation of properties of ionic liquids: an analysis of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide // RSC Adv., 2015. Vol. 5, № 89. P. 72709–72715.
80. Rzhekhina E.K. et al. Reprocessing of spent solvent of the UNEX process // Radiochemistry, 2007. Vol. 49, № 5. P. 493–498.
81. Mohapatra P.K. Actinide ion extraction using room temperature ionic liquids: opportunities and challenges for nuclear fuel cycle applications // Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 6. P. 1730–1747.
82. Crowhurst L. et al. Solvent–solute interactions in ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. Vol. 5, № 13. P. 2790–2794.

83. Turanov A.N. et al. Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solutions with Mixtures of 1,5-N,N'-Bis[(Diphenylphosphoryl)Acetyl(Hexyl)Amino]pentane and New Asymmetrical Phosphonium- and Imidazolium-Based Ionic Liquid // Russian Journal of Inorganic Chemistry. Pleiades Publishing, 2024.
84. Rout A. et al. Synergic extraction of europium(III) in hydrophobic ammonium ionic liquid containing neutral and acidic extractants // J. Mol. Liq., 2020. Vol. 312. P. 113377.
85. Turanov A.N. et al. Solvent extraction of intra-lanthanides using a mixture of TBP and TODGA in ionic liquid // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 195. P. 105367.
86. Turanov A.N. et al. Extraction of ree(III) from nitric acid media with tetraoctyldiglycolamide into trioctylammonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide // Журнал общей химии. The Russian Academy of Sciences, 2023. Т. 93, № 8. С. 1274–1280.
87. Turanov A.N. et al. Triflimide Effect in Solvent Extraction of Rare-Earth Elements from Nitric Acid Solutions by TODGA // Solvent Extraction and Ion Exchange, 2023. Vol. 41, № 7. P. 885–904.
88. Asadollahzadeh M. et al. High-performance separation of gadolinium from samarium with the imidazolium ionic liquid through selective complexation of organophosphorus extractants // Environ. Technol. Innov., 2020. Vol. 19. P. 100979.
89. Turanov A.N. et al. Effect of Ionic Liquid on the Extraction of Actinides and Lanthanides(III) with Phosphorylureas from Nitric Acid Solutions // Russian Journal of Inorganic Chemistry. Pleiades Publishing, 2024. Vol. 69, № 8. P. 1240–1246.
90. Turanov A.N. et al. Effect of Ionic Liquid on the Extraction of Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions with Phosphoryl-Containing Podands // Radiochemistry. Pleiades Publishing, 2024. Vol. 66, № 4. P. 438–443.
91. Turanov A.N. et al. Extraction of Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions with N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexyldiglycolamide into Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-Based Ionic Liquids and Their Mixtures with Molecular Organic Diluents // Minerals, 2024. Vol. 14, № 11.
92. Hidayah N.N. et al. Extraction of light, medium and heavy rare-earth elements using synergist extractants developed from ionic liquid and conventional extractants // Comptes Rendus. Chimie., 2019. Vol. 22, № 11–12. P. 728–744.
93. Turanov A.N. et al. Effect of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Di-2-ethylhexylsulfosuccinate on the Extraction of Lanthanides(III) with 1,3-

- Bis[(diphenylphosphorylacetamido)methyl]benzene from Nitric Acid Solutions // Russ. J. Gen. Chem. Pleiades Publishing, 2023. Vol. 93, № 11. P. 2805–2812.
94. Do-Thanh C.-L. et al. A perspective on task-specific ionic liquids for the separation of rare earth elements // RSC Sustainability, 2023. Vol. 1, № 5. P. 1168–1176.
 95. Yan Q. et al. Separation of americium from lanthanide by a Task-Specific ionic liquid decorated with 2,6-Bis-Triazolyl-Pyridine moiety // Sep. Purif. Technol., 2022. Vol. 299. P. 121752.
 96. Khodakarami M. et al. 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.
 97. Hu K. et al. Efficient selective separation of yttrium from holmium and erbium using carboxyl functionalized ionic liquids // Sep. Purif. Technol., 2021. Vol. 269. P. 118774.
 98. Boyd R. et al. Ionic liquids tethered to a preorganised 1,2-diamide motif for extraction of lanthanides // Green Chemistry, 2019. Vol. 21, № 10. P. 2583–2588.
 99. Wu H. et al. Extraction Behavior of Lanthanides by a Novel Ionic Liquid Including N,N, N', N'-Tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropane-2-amido Structure: A Soft–Hard Donor Combined Strategy // Chem. Lett., 2018. Vol. 47, № 6. P. 732–735.
 100. Do-Thanh C.-L. et al. A task-specific ionic liquid based on hydroxypyridinone for lanthanide separation // Sep. Purif. Technol., 2022. Vol. 301. P. 121939.
 101. Mohapatra P.K. et al. Highly Efficient Diglycolamide-Based Task-Specific Ionic Liquids: Synthesis, Unusual Extraction Behaviour, Irradiation, and Fluorescence Studies // Chemistry – A European Journal, 2013. Vol. 19, № 9. P. 3230–3238.
 102. Turanov A.N. et al. Solvent Extraction of Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions with Novel Functionalized Ionic Liquids Based on the Carbamoyl(methyl)phosphine Oxide Pattern in Molecular Diluents // Solvent Extraction and Ion Exchange, 2022. Vol. 40, № 3. P. 203–215.
 103. Mohapatra P.K. et al. A novel CMPO-functionalized task specific ionic liquid: synthesis, extraction and spectroscopic investigations of actinide and lanthanide complexes // Dalton Transactions, 2013. Vol. 42, № 13. P. 4343.
 104. Odinets I.L. et al. Novel class of functionalized ionic liquids with grafted CMPO-moieties for actinides and rare-earth elements recovery // Dalton Transactions, 2010. Vol. 39, № 17. P. 4170.

105. M. Alyapyshev et al. Actinides and Lanthanides Separation with Extraction Systems on the Base of Chlorinated Cobalt Dicarbolide // Proceedings of Global 2009. Paris, France, 2009. P. 1094–1098.
106. Rais J. et al. Extraction Separation of Tervalent Americium and Lanthanides in the Presence of Some Soft and Hard Donors and Dicarbolide // Sep. Sci. Technol., 1994. Vol. 29, № 10. P. 1347–1365.
107. Alyapyshev M.Y. et al. New systems based on 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides for Am–Eu separation // Mendeleev Communications, 2008. Vol. 18, № 6. P. 336–337.
108. Paulenova A. et al. Extraction of Lanthanides with Diamides of Dipicolinic Acid from Nitric Acid Solutions. I // Sep. Sci, Technol., 2008. Vol. 43, № 9–10. P. 2606–2618.
109. Makrlík E. et al. N,N'-diethyl-N,N'-diphenyl-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide as an extraordinarily effective extraction agent for trivalent europium and americium // J. Mol. Liq., 2017. Vol. 237. P. 490–495.
110. Paulenova A. et al. Extraction of Lanthanoids with Diamides of Dipcolinic Acid from Nitric Acid Solutions. II. Synergistic Effect of Ethyl-Tolyl Derivates and Dicarbolide Cobalt // Solvent Extraction and Ion Exchange, 2013. Vol. 31, № 2. P. 184–197.
111. Makrlík E. et al. N,N,N',N'-Tetrabutyl-1,10-phenanthroline- 2,9-dicarboxamide as Very Effective Extraction Agent for Trivalent Europium and Americium // Acta Chim. Slov. 2017. P. 582–589.
112. Alyapyshev M.Y. et al. Am-lanthanides separation using new solvents based on 2,2'-dipyridyl-6,6'- dicarboxylic acid diamides // Proceedings of Global 2009. Paris, France, 2009. P. 1113–1116.
113. Coupez B. et al. The synergistic effect of cobalt-dicarbolide anions on the extraction of M^{3+} lanthanide cations by Calix[4]arenes: a molecular dynamics study at the water–'oil' interface // Comptes Rendus. Chimie, 2004. Vol. 7, № 12. P. 1153–1164.
114. Chevrot G. et al. Synergistic effect of dicarbolide anions in liquid–liquid extraction: a molecular dynamics study at the octanol–water interface // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9, № 16. P. 1991–2003.
115. Chevrot G. et al. Molecular dynamics study of dicarbolide anions in nitrobenzene solution and at its aqueous interface. Synergistic effect in the Eu(III) assisted extraction // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. Vol. 9, № 44. P. 5928.
116. Патент №2530025С2. Борисова Н.Е. и др. Диамиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновых кислот и способ их получения. 2014.

117. Патент № 2601554С2. Борисова Н.Е. и др. Диамиды 4,7-дизамещенных 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот, способ их получения и экстракционная смесь на их основе. 2016.
118. Gans p. et al. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs // *Talanta*, 1996. Vol. 43, № 10. P. 1739–1753.
119. Sheldrick G.M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. A Found Adv.*, 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
120. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.*, 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
121. Dolomanov O. V. et al. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.*, 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
122. Spek A.L. *PLATON SQUEEZE*: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.*, 2015. Vol. 71, № 1. P. 9–18.
123. Tao J. et al. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids // *Phys. Rev. Lett.*, 2003. Vol. 91, № 14.
124. Grimme S. et al. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.*, 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.
125. Grimme S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *Journal of Chemical Physics*, 2010. Vol. 132, № 15.
126. Dolg M. et al. *Theoretica Chimica Acta* A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // *Theor. Chim. Acta*. 1993. Vol. 85. P. 441–450.
127. Dolg M. et al. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // *Theor Chim Acta*. Springer-Verag, 1989. Vol. 75. P. 173–194.
128. Yang J. et al. Valence basis sets for lanthanide 4f-in-core pseudopotentials adapted for crystal orbital ab initio calculations // *Theor. Chem. Acc.*, 2005. Vol. 113, № 4. P. 212–224.
129. Weigand A. et al. Quasirelativistic f-in-core pseudopotentials and core-polarization potentials for trivalent actinides and lanthanides: Molecular test for trifluorides // *Theor. Chem. Acc.*, 2010. Vol. 126, № 3. P. 117–127.

130. Weigend F. et al. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005. Vol. 7, № 18. P. 3297–3305.
131. Schäfer A. et al. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // *J. Chem. Phys.*, 1992. Vol. 97, № 4. P. 2571–2577.
132. Neese F. The ORCA program system // *WIREs Computational Molecular Science*, 2012. Vol. 2, № 1. P. 73–78.
133. Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 // *WIREs Computational Molecular Science*, 2022. Vol. 12, № 5.
134. Canongia Lopes J.N. et al. Polarity, Viscosity, and Ionic Conductivity of Liquid Mixtures Containing [C₄C₁im][Ntf₂] and a Molecular Component // *J. Phys. Chem. B*, 2011. Vol. 115, № 19. P. 6088–6099.
135. Waghorne W.E. Using computational chemistry to explore experimental solvent parameters - solvent basicity, acidity and polarity/polarizability // *Pure and Applied Chemistry*. De Gruyter Open Ltd, 2020. Vol. 92, № 10. P. 1539–1551.
136. Waghorne W.E. A Study of Kamlet–Taft β and π^* Scales of Solvent Basicity and Polarity/Polarizability Using Computationally Derived Molecular Properties // *J. Solution Chem*. Springer, 2020. Vol. 49, № 4. P. 466–485.
137. Marcus Y. *The Properties of Solvents*. 2003.
138. Kajan I. et al. Effect of diluent on the extraction of europium (III) and americium(III) with N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) // *RSC Adv.*, 2021. Vol. 11, № 58. P. 36707–36718.
139. Н.М. Путинцев. Теория поляризации полярных веществ // *Вестник МГТУ*, 1998. Т. 1, № 1. С. 81–94.
140. Turanov A.N. et al. Influence of the Structure of Carbamoylmethylphosphine Oxides on the Extraction of Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions in the Presence of Dinonylnaphtalenesulfonic Acid // *Журнал общей химии*. The Russian Academy of Sciences, 2024. 94, № 6. С. 766–774.
141. Turanov A.N. et al. Synergistic solvent extraction of lanthanides(III) with mixtures of 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone and phosphoryl-containing podands // *Acta Chim. Slov. Slovensko Kemijsko Drustvo*, 2020. Vol. 67, № 1. P. 246–252.
142. Turanov A.N. et al. Tripodal organophosphorus ligands as synergistic agents in the solvent extraction of lanthanides(III). Structure of mixed complexes and effect of diluents // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 161. P. 276–288.

143. Gutorova S. V. et al. Structural Insight into Complexation Ability and Coordination of Uranyl Nitrate by 1,10-Phenanthroline-2,9-diamides // *Inorg. Chem.*, 2022. Vol. 61, № 1. P. 384–398.
144. Sun M. et al. Complexation Behaviors of a Tridentate Phenanthroline Carboxamide Ligand with Trivalent f-Block Elements in Different Anion Systems: A Thermodynamic and Crystallographic Perspective // *Inorg. Chem.*, 2022. Vol. 61, № 6. P. 2824–2834.
145. Marcus Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991. Vol. 87, № 18. P. 2995–2999.
146. Alyapyshev M. et al. 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamides as ligands for separation and sensing of hazardous metals // *RSC Adv.*, 2016. Vol. 6, № 73. P. 68642–68652.
147. Yang X. et al. Am(III)/Eu(III) Extraction and Separation with N-heterocyclic-Derived Unsymmetric Amide-triazine Extractants // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2025. Vol. 64, № 12. P. 6692–6703.
148. Fang D. et al. Novel unsymmetric phenanthroline-derived amide triazine (ATPhen) extractant for efficient extraction and separation of Am(III) over Ln(III) // *Sep. Purif. Technol.*, 2025. Vol. 364. P. 132451.
149. Pazderová L. et al. Chemistry of Carbon-Substituted Derivatives of Cobalt Bis(dicarbollide)(¹⁻) Ion and Recent Progress in Boron Substitution // *Molecules*, 2023. Vol. 28, № 19. P. 6971.
150. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии // *Металлургия*, 1982. С. 376.

Приложение

П1. Характеризация комплексов $ML(NO_3)_3$, где $M=Ln(III)$, $L=Et-HexPh-DAPhenCl$

LaL(NO₃)₃ – бледно-желтый порошок. $T_{пл.}=200^{\circ}C$. 1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ 8.30 (s, 2H), 7.27 (s, 8H), 7.07 (s, 2H), 4.18 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4H), 2.66 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4H), 1.67 – 1.57 (m, 4H), 1.41 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6H), 1.33 – 1.26 (m, 12H), 0.92 – 0.85 (t, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 6H). ИК (cm^{-1}): $\nu(C=O)=1599$, $\Delta(\nu(C=O))=38$ относительно L

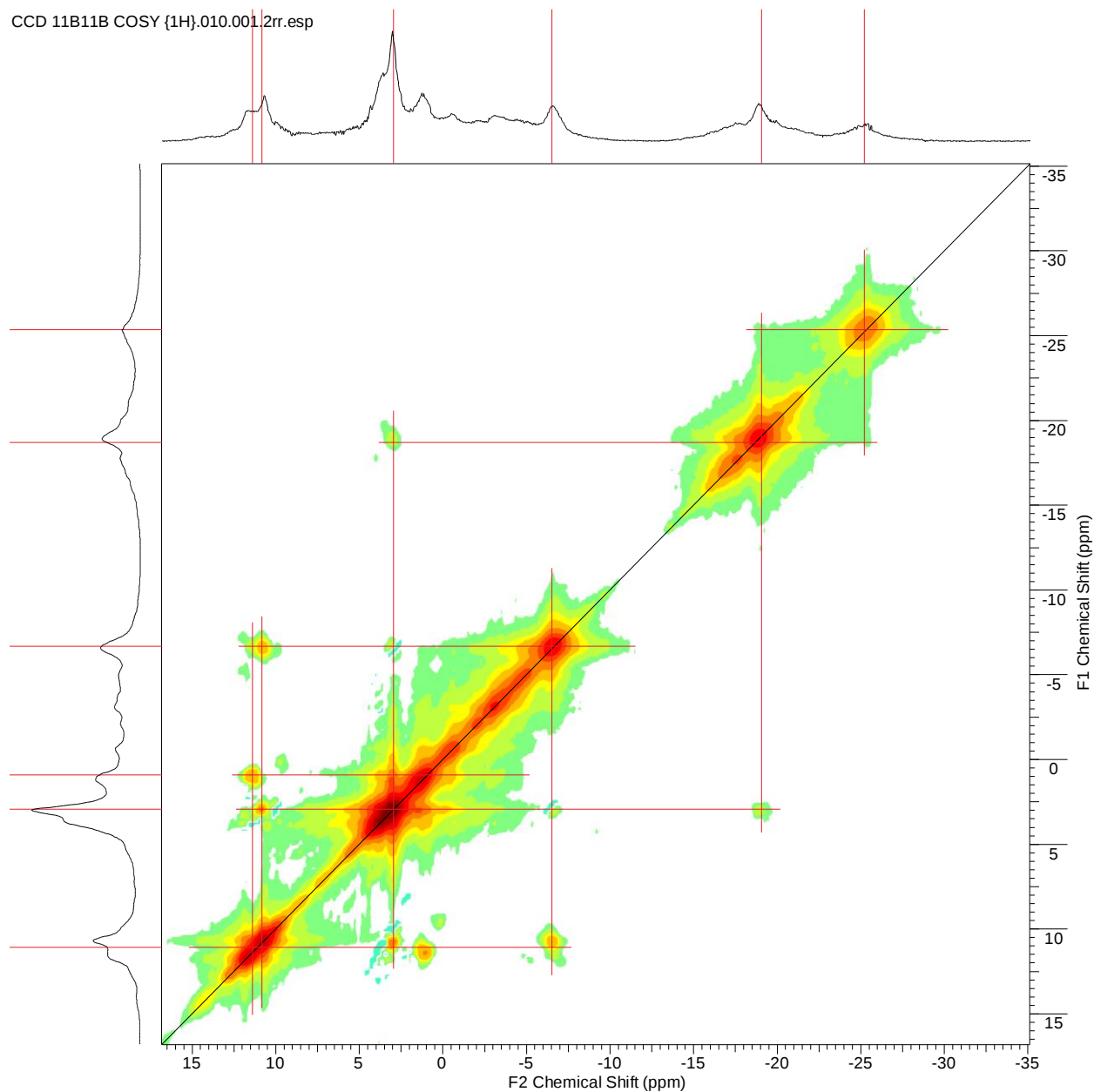
EuL(NO₃)₃ – светло-желтый порошок. $T_{пл.}=200^{\circ}C$. 1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ 8.09 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 4H), 7.52 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 4H), 6.15 (s, 2H), 4.82 (s, 2H), 3.05 (q, $^3J_{HH} = 6.4$, 4H), 2.73 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 4H), 1.68 (p, $J = 7.4$ Hz, 4H), 1.32 (m, 12H), 0.89 (t, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 6H), 0.40 (t, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 6H). ИК (cm^{-1}): $\nu(C=O)=1595$, $\Delta(\nu(C=O))=42$ относительно L

NdL(NO₃)₃ – светло-зеленый порошок. $T_{пл.}=197^{\circ}C$. 1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ 9.71 (s, 2H), 9.05 (s, 2H), 7.31 (d, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4H), 7.13 (br. s., 4H), 6.57 (br. s, 4H), 2.87 – 2.67 (m, 9H), 1.69 (q, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 4H), 1.44 – 1.30 (m, 12H), 0.93 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 6H). ИК (cm^{-1}): $\nu(C=O)=1597$, $\Delta(\nu(C=O))=40$ относительно L

LuL(NO₃)₃ – светло-желтый порошок. $T_{пл.}=206^{\circ}C$. 1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ 8.28 (s, 2H), 7.36 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 4H), 7.34 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 4H), 6.76 (s, 2H), 4.17 (q, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 4H), 3.48 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H), 2.73 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 4H), 1.68 (p, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.41 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.38 – 1.31 (m, 12H), 1.21 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4H), 0.92 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6H). ИК (cm^{-1}): $\nu(C=O)=1597$, $\Delta(\nu(C=O))=40$ относительно L

П2. ^{11}B - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D COSY спектр CsXДК в ацетонитриле

CCD 11B11B COSY {1H}.010.001.2rr.esp



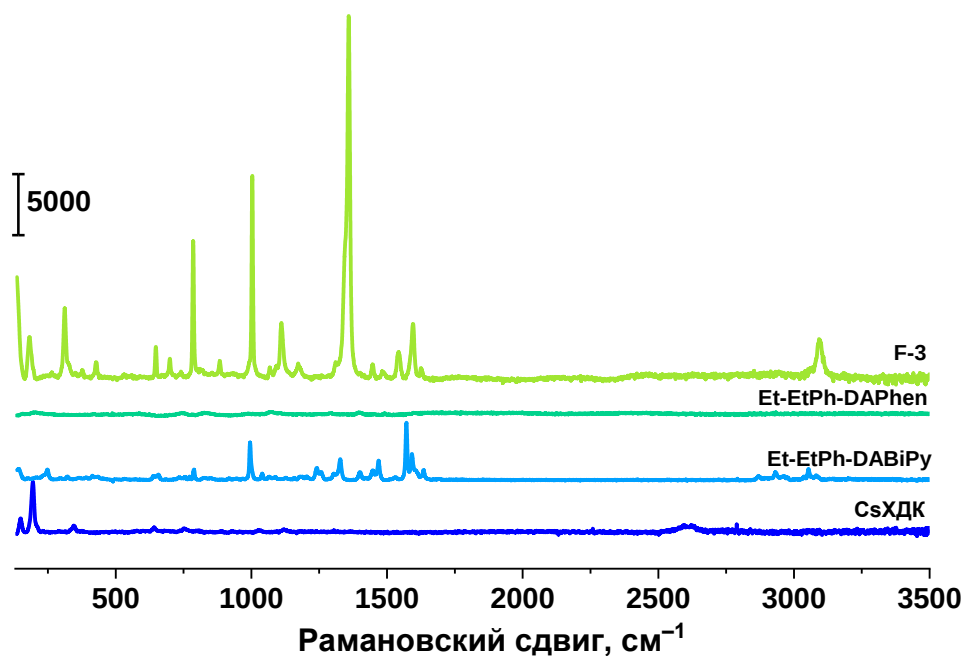
П3. Зависимость химических сдвигов положений атомов бора в ЯМР спектрах от $\text{C}(\text{HNO}_3)$ для органических растворов в F-3 после контакта с водными фазами. $\text{C}(\text{XДК}^-)=0,025\text{M}$

$\text{C}(\text{HNO}_3)$, М	ХДК ⁻			Et-EtPh-DABiPy с ХДК ⁻ (2:1)			Et-EtPh-DAPhen с ХДК ⁻ (1:1)		
	0,5	3	6	0,5	3	6	0,5	3	6
B(8)	9,76	9,78	9,77	9,79	9,74	9,72	9,79	9,77	9,77
B(9,12)	2,87	2,86	2,87	2,89	2,85	2,83	2,90	2,87	2,87
B(10)	1,60	1,59	1,59	1,59	1,56	1,54	1,61	1,57	1,56
B(4,7)	-6,33	-6,30	-6,32	-6,32	-6,32	-6,35	-6,26	-6,33	-6,31
B(5,11)	-19,40	-19,72	-19,52	-19,67	-19,55	-19,68	-19,65	-19,71	-19,67
B(6)	-25,70	-25,91	-25,73	-26,14	-26,00	-26,00	-26,00	-26,05	25,90

П4. Зависимость химических сдвигов положений атомов бора в ЯМР спектрах органических растворов после контакта с растворами 3М HNO₃ с избытком Ln(III). C(XDK⁻)=0,025M, C(Ln)=100 г/л

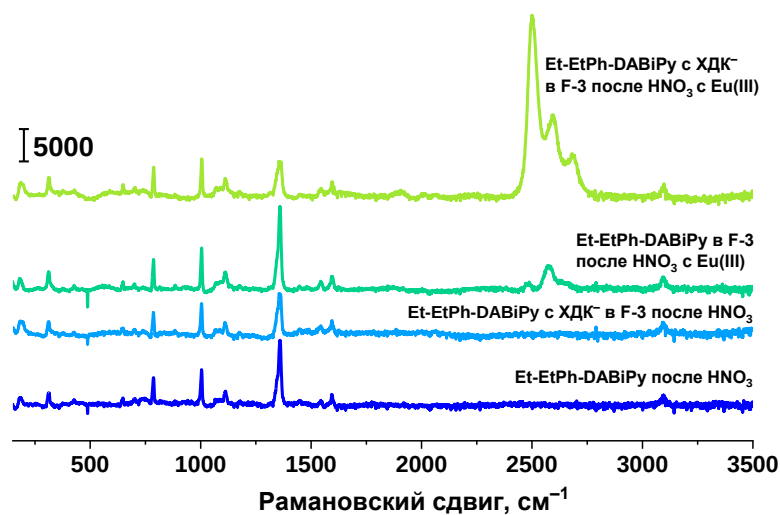
	Et-EtPh-DABiPy с XDK ⁻ (2:1)				Et-EtPh-DAPhen с XDK ⁻ (1:1)			
	без металла	La(III)	Eu(III)	Nd(III)	без металла	La(III)	Eu(III)	Nd(III)
B(8)	9,74	9,84	10,00	10,12	9,77	9,82	9,99	10,05
B(9,12)	2,85	2,90	3,06	3,14	2,87	2,88	3,06	3,13
B(10)	1,56	1,52	1,71	1,77	1,57	1,50	1,73	1,78
B(4,7)	-6,32	-6,51	-6,36	-6,01	-6,33	-6,30	-6,10	-6,01
B(5,11)	-19,55	-19,66	-19,45	-19,40	-19,71	-19,64	-19,52	-19,35
B(6)	-26,00	-25,77	-25,70	-25,60	-26,05	-25,90	-25,56	-25,97

П5. Спектры КР для порошков Et-EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen, CsXDK и растворителя F-3

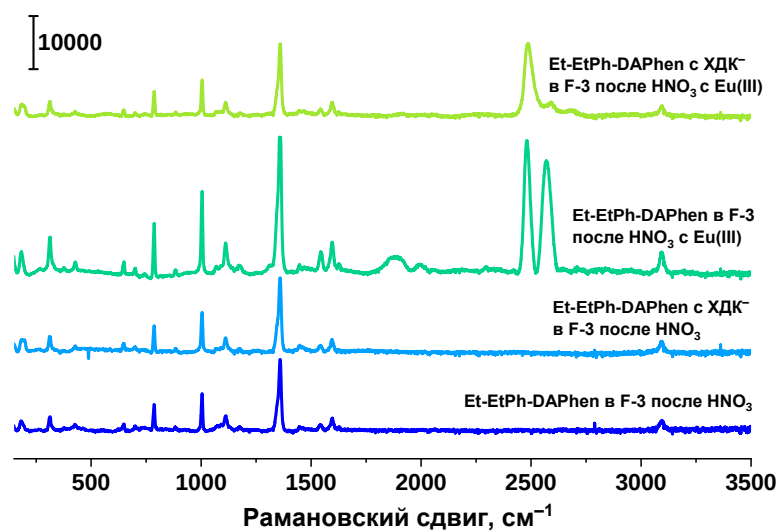


П6. Спектры КР для органических растворов после контакта с различными водными фазами. Et-EtPh-DABiPy без и с ХДК⁻ (2:1) (а) и Et-EtPh-DAPhen без и с ХДК⁻ (1:1) (б), ХДК⁻ (в). C(L)=0,05M, C(Eu)=0,5M; C(HNO₃)=3M.

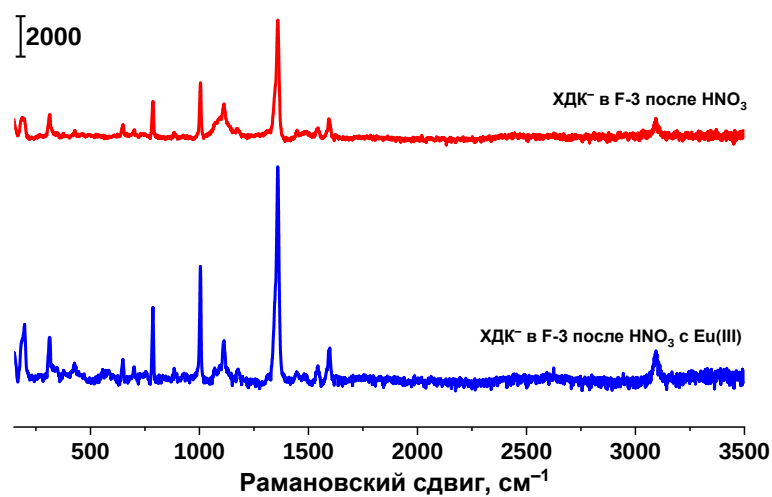
а)



б)



в)



Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность:

Матвееву Петру Игоревичу, научному руководителю, за поддержку и неподдельный интерес к проблемам современной радиохимии, а также за жизненный оптимизм,

Лемпорту Павлу Сергеевичу и Борисовой Наталье Евгеньевне за синтез экстрагентов и помощь в проведении исследований методом спектроскопии ЯМР,

Петрову Владимиру Геннадьевичу и Чернышевой Марии Григорьевне за ценные замечания к данной работе,

Евсюниной Марии Валерьевне за помощь в освоении радиометрических методов и дельные советы по данной работе,

Соавторам научных работ, Поздееву Антону Сергеевичу за проведение квантово-химических расчетов, Паулине Калле и Беззубову Станиславу Игоревичу за исследование полученных монокристаллов методом РСА, Яренкову Никите Руслановичу за проведение КР-спектроскопических исследований, Торопову Андрею Сергеевичу за ценные советы по методу ИСП-МС, Койфману Михаилу Ильичу за внимание к деталям и интерес к данной теме исследований, Конопкиной Екатерине Александровне, Гопину Александру Викторовичу, Ланину Леониду Олеговичу и Хульт Енни Кеннетовне за помощь в проведении экспериментов,

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. Смирнову Игорю Валентиновичу, д.х.н. Туранову Александру Николаевичу,

Коллективу лаборатории химической физики f -элементов за научный интерес,

Друзьям, близким и семье за терпение, любовь и бесконечную поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2025-583).