

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

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

Научный руководитель **Матвеев Петр Игоревич** – кандидат химических наук

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

Смирнов Игорь Валентинович – доктор химических наук, старший научный сотрудник, Акционерное общество «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», ученый секретарь – начальник отдела ученого секретаря

Туранов Александр Николаевич – доктор химических наук, Государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, лаборатория квантовых кристаллов, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «17» декабря 2025 г. в 16⁰⁰ на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы 1 стр.10, ауд. 308.

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

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале:

<https://dissovet.msu.ru/dissertation/3670>

Автореферат разослан «__» ноября 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук

А.В. Северин

Общая характеристика работы

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 радиационная и гидролитическая стойкости компонентов. По этой причине поиск подходящего экстрагента и органического растворителя является актуальной задачей.

В качестве перспективных экстрагентов рассматриваются диамида 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. 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.

Степень разработанности темы исследования

На момент, предшествующий выполнению данной работы, описана эффективность и селективность экстракции $An(III)$ и $Ln(III)$ различными диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Данный подход основан на изменении структуры экстрагента и требует установления экстракционных свойств каждого нового соединения.

Смена растворителя при этом практически не рассматривается как подход для повышения селективности экстрагента к $Am(III)$ в присутствии $Cm(III)$ и $Ln(III)$ ввиду

сложности установления корреляции между параметрами растворителя и экстракционными свойствами N,O-донорных соединений.

Показано, что использование гидрофобной добавки хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК^-) с N,O-донорными экстрагентами влияет на параметры разделения An(III) и Ln(III) . Вопрос о механизме экстракции в присутствии слабокоординирующего аниона и формах образующихся комплексов требует дополнительного изучения.

Цель и задачи исследования

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 поставленной цели были 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 $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ 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 NTf_2^- 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 CsXДК и $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ 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 $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$;
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 $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$) и диамидов N-гетероциклических кислот в F-3 увеличивает коэффициенты разделения Am/Ln и не влияет на коэффициенты разделения Am/Cm из растворов 3М HNO_3 ;
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, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Список цитируемой литературы содержит 150 наименований. Работа содержит 29 таблиц и 56 рисунков.

Основное содержание работы

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

Обзор литературы (раздел 1) состоит из четырех подразделов. В первом описаны основные проблемы, связанные с обращением с высокоактивными отходами, и существующие подходы к их решению. Второй подраздел посвящен исследованию экстракционных систем на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в различных растворителях. Третий подраздел содержит информацию о возможности использования CsXДК и ионных жидкостей как гидрофобных добавок в экстракционных системах на основе N,O-донорных экстрагентов. В четвертом подразделе представлено заключение к обзору литературы.

Экспериментальная часть (раздел 2) содержит информацию об используемых реагентах и материалах, а также описание методик: синтез комплексных соединений и их монокристаллов, определение равновесных параметров экстракции и стехиометрии комплексов, проведение ^{11}B -ЯМР спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, масс-спектрометрии и DFT-расчетов.

Обсуждение результатов (раздел 3) состоит из трех подразделов. В первом исследованы экстракционные свойства по отношению к Am(III), Cm(III), Ln(III) и механизм экстракции N,N'-ди(пара-гексилфенил)-N,N'-диэтил-диамидом 4,7-дихлор-1,10-

фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (Et-HexPh-DAPhenCl) в различных растворителях, а также рассмотрены структурные особенности комплексных соединений этого экстрагента с нитратами La(III), Eu(III), Nd(III) и Lu(III). Второй подраздел посвящен двум гидрофобным добавкам – ионной жидкости C₄mimNTf₂ и CsXДК. Описаны экстракционные свойства систем на основе данных соединений в сочетании с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, а также установлен механизм комплексообразования в присутствии слабокоординирующих анионов. Третий подраздел содержит анализ перспектив использования каждой из гидрофобных добавок с диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в технологической практике с точки зрения осуществления разделения в экстракционном противоточном каскаде.

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

Растворитель – важный компонент экстракционной системы. Большинство предыдущих исследований основаны на изменении структуры экстрагента, при этом используемому растворителю уделено второстепенное внимание [1–4]. В данной работе рассмотрены основные физико-химические параметры молекулярных (толуол, хлороформ, додеканол-1, октанол-1, 1,2-дихлорэтан, F-3, нитробензол) и ионного (C₄mimNTf₂) растворителей и их влияние на экстракционную способность Et-HexPh-DAPhenCl (Рисунок 1а). Данное соединение выбрано в качестве объекта изучения ввиду высокой селективности к Am(III) в присутствии Cm(III) [5]. Для экстрагентов данного типа существует проблема соэкстракции Am(III) с Ln(III) начала ряда. Показано, что наиболее эффективными растворителями для Et-HexPh-DAPhenCl являются ионная жидкость C₄mimNTf₂ (Рисунок 1б), фторорганический растворитель F-3 (Рисунок 1в) и нитробензол (Рисунок 1г).

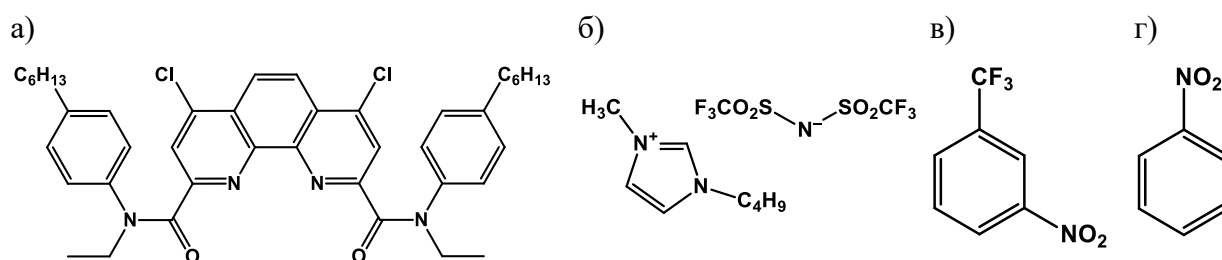


Рисунок 1. Структурные формулы Et-HexPh-DAPhenCl (а), C₄mimNTf₂ (б), F-3 (в) и нитробензола (г).

Определены коэффициенты распределения (D) и коэффициенты разделения (α) для Am(III) и Eu(III) и показано, что в случае использования молекулярных растворителей с увеличением диэлектрической проницаемости (ε) происходит увеличение эффективности

извлечения данных элементов. Значения $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ не коррелируют с данным параметром растворителя (Рисунок 2). В случае ионной жидкости коэффициенты распределения для $\text{Am}(\text{III})$, $\text{Eu}(\text{III})$ и $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ существенно выше по сравнению с молекулярными растворителями: $D(\text{Am})=537$, $D(\text{Eu})=13,4$, $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})=40$.

Изучена реэкстракция $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$, являющаяся важным этапом технологического процесса с точки зрения регенерации растворителя для повторного использования и выделения целевого компонента. Для большинства молекулярных растворителей коэффициенты распределения $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$, полученные после контакта органических фаз с 0,5 М HNO_3 , меньше 0,1. Следовательно, эти элементы практически полностью перешли в водную фазу. В случае додеканол-1 при реэкстракции раствором 0,5М HNO_3 : $D(\text{Am})=8,8$ и $D(\text{Eu})=0,54$. В случае ионных жидкостей в данных условиях реэкстракция отсутствовала.

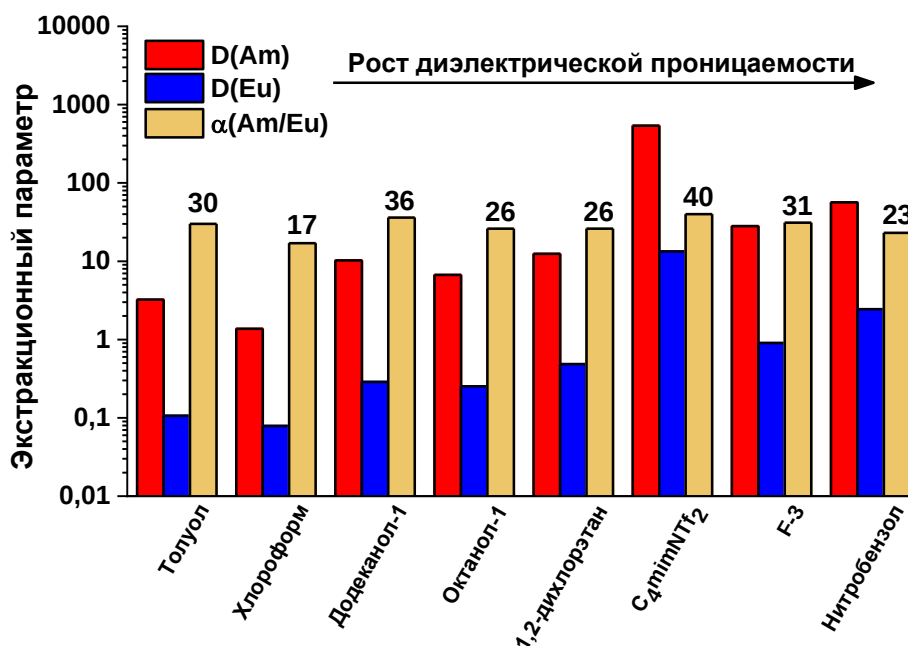


Рисунок 2. $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu})$ и $\alpha(\text{Am}/\text{Eu})$ для экстрагента Et-HexPh-DAPhenCl ($C=0,025$ М) в различных растворителях. Водная фаза: 3М HNO_3 . $t=10$ мин. (для ионной жидкости $t=2$ ч), $T=25\pm 1$ °С ($p=0,95$; $n=3$; $\text{СКО}<10\%$).

Помимо $\text{Am}(\text{III})$ в ВАО содержится большое количество $\text{Ln}(\text{III})$, особенно начала ряда. Важно определить влияние растворителя на их экстракционное извлечение. Для экстрагентов на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты легкие $\text{Ln}(\text{III})$ (лантан, церий) соэкстрагируются вместе с $\text{Am}(\text{III})$, что ограничивает возможность их применения для переработки ВАО. Изучена экстракция всех $\text{Ln}(\text{III})$ (кроме $\text{Pm}(\text{III})$) из 3М раствора HNO_3 в различных растворителях. Во всех случаях коэффициенты распределения уменьшались от $\text{La}(\text{III})$ к $\text{Lu}(\text{III})$ (Рисунок 3). Также стоит отметить, что в

большинстве случаев $D(\text{Ln})$ и диэлектрическая проницаемость растворителя изменялись симбатно. Показано, что в случае ионной жидкости $D(\text{Ln})$ выше, чем во всех молекулярных растворителях.

Разделение Am(III) и Cm(III) также является важной задачей. Cm(III) обладает высокой нейтронной эмиссией, что делает проблематичным использование его в качестве топлива. Следовательно, его также необходимо отделять от элементов, которые планируется использовать при фабрикации нового топлива. Получены экстракционные параметры для пары Am(III)/Cm(III) в различных молекулярных растворителях и ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$. С ростом диэлектрической проницаемости молекулярного растворителя повышались $D(\text{Am})$ и $D(\text{Cm})$, тогда как $\alpha(\text{Am/Cm})$ снижалась. Данная зависимость схожа с тем, что наблюдали для Ln(III) : повышение значений ϵ приводило к потере селективности экстрагента, но увеличивало степень извлечения f -элементов.

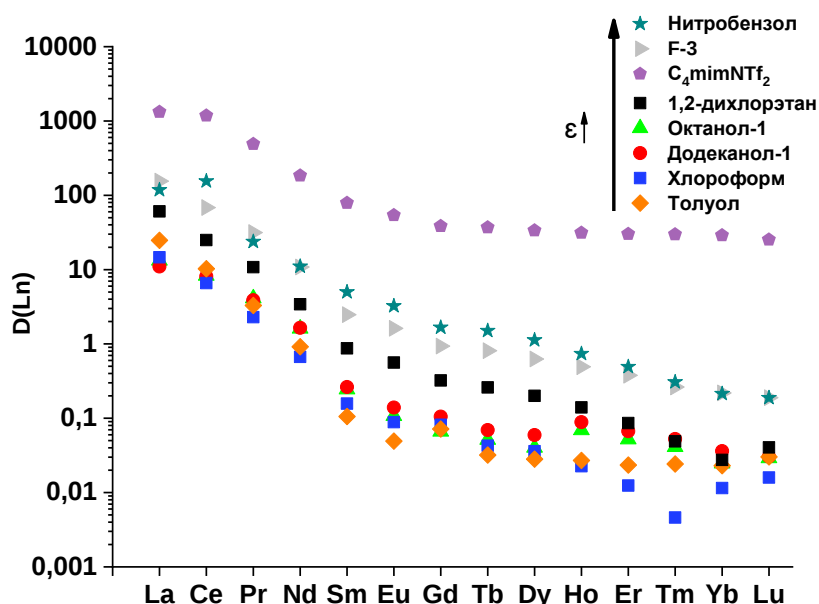


Рисунок 3. $D(\text{Ln})$ в различных растворителях. Водная фаза: 3М HNO_3 . Органическая фаза: 0,025М Et-HexPh-PhenCl в различных молекулярных и ионных растворителях. $t=10$ мин. (для ионной жидкости $t=2$ ч), $T=25\pm 1$ °C ($p=0,95$; $n=5$; число сканирований=10, число повторностей=10, СКО<5%).

Полученные данные подтвердили необходимость использования высокополярных растворителей (F-3 , $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ и нитробензола) в сочетании с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты для разделения Am(III) и Ln(III) . Однако, возможности использования ионных жидкостей спорны из-за большого количества недостатков этих соединений: высокой вязкости, долгого времени установления экстракционного равновесия и проблеме повторного использования ввиду образования устойчивых комплексных соединений в органической фазе.

Для выяснения механизмов комплексообразования Et-HexPh-DAPhenCl в различных растворителях определены сольватные числа (СЧ) для Am(III) и Eu(III), показывающие среднее количество молекул экстрагента, координированных у иона металла в органической фазе. Как видно из Таблицы 1, 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. Нецелые значения СЧ связаны с образованием нескольких типов комплексов в органической фазе. Для Eu(III) в большинстве случаев преобладал комплекс с соотношением металл:лиганд 1:1, а для Am(III) – 1:2. Для ионной жидкости для Am(III) и Eu(III) преимущественно наблюдали соотношение металла к лиганду 1:2. Увеличение коэффициентов распределения и разделения Am(III) и Ln(III) в случае ионной жидкости C₄mimNTf₂ может быть связано с участием двух молекул экстрагента в связывании катионов *f*-элементов [6].

С помощью спектрофотометрического титрования определена устойчивость комплексных соединений в разных растворителях. Показано, что растворитель влияет на стабильность образующихся комплексов. Наиболее устойчивые комплексы получены в ацетонитриле с наибольшим значением ϵ , наименее стабильные – в октаноле-1, у которого значение ϵ наименьшее в выборке.

Таблица 1. СЧ(Am) и СЧ(Eu) для Et-HexPh-DAPhenCl в различных растворителях. Водная фаза: 3М HNO₃. Органическая фаза: 6,25 мМ – 0,1 М Et-HexPh-DAPhenCl (* для ионной жидкости C(Et-HexPh-DAPhenCl): 1,5 мМ – 0,025 М), 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%)

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

Таким образом, наиболее эффективными растворителями для исследуемых систем являются высокополярные растворители – нитробензол, F-3 и ионная жидкость C₄mimNTf₂. Их использование позволит применять меньшие концентрации экстрагента, что способствует его экономии. 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.

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 [7]. При этом может изменяться стехиометрия экстрагируемого комплекса f -элемента с N,O-донорным соединением. В данном разделе рассмотрены три экстрагента – Et-EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen и Et-HexPh-DAPhenCN (Рисунок 4) – в сочетании с гидрофобными добавками $C_4mimNTf_2$ и CsХДК в молекулярном растворителе F-3.

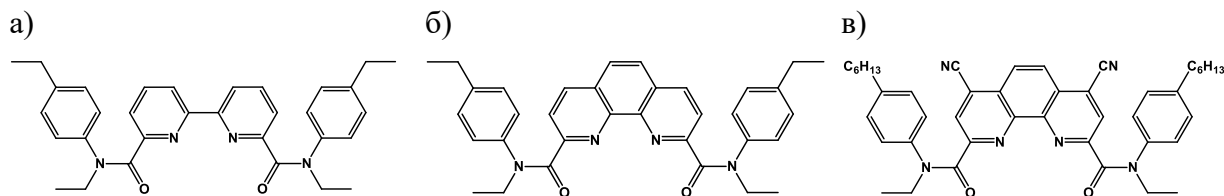


Рисунок 4. Структурные формулы Et-EtPh-DABiPy (а), Et-EtPh-DAPhen (б) и Et-HexPh-DAPhenCN (в).

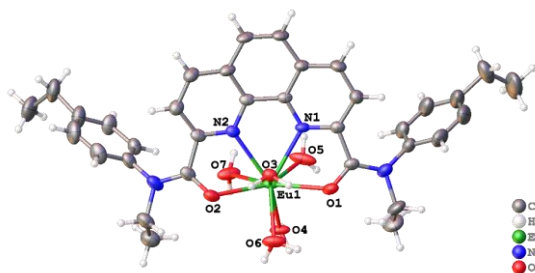
Для оценки влияния гидрофобных добавок на состав и строение комплексов f -элементов с N,O-донорными экстрагентами первоначально синтезировали комплексы с целью получения монокристаллов этих соединений с присутствием ХДК⁻ и NTf_2^- . Несмотря на то, что не удалось получить монокристаллы соединений с гидрофобными добавками для проведения рентгеноструктурного анализа, получены структуры CsХДК и ионная пара [Et-EtPh-DABiPy-H]⁺ХДК⁻, а также $ML(NO_3)_3$, где М – 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 ХДК⁻ и NTf_2^- [7,8].

При использовании ClO_4^- изменялось строение получаемых комплексных соединений. Получены монокристаллы $[Eu(Et-EtPh-DAPhen)(H_2O)_5](ClO_4)_3$ (Рисунок 5а) и

[Eu(Et-EtPh-DAPhen)₂](ClO₄)₃ (Рисунок 5б). В обеих структурах перхлорат-анионы расположены во внешней координационной сфере металла.

а)



б)

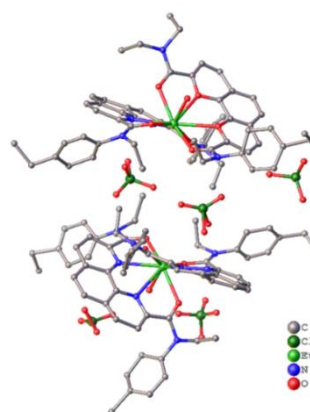
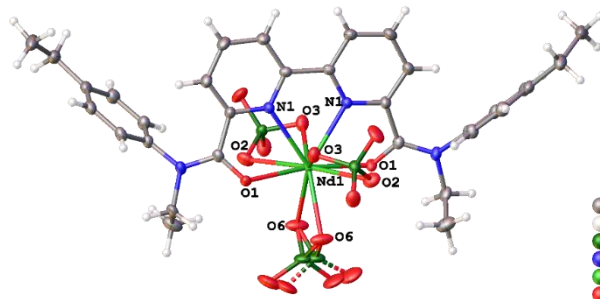


Рисунок 5. Структуры [Eu(Et-EtPh-DAPhen)(H₂O)₅]³⁺ и [Eu(Et-EtPh-DAPhen)₂](ClO₄)₃. Эллипсоиды смещения показаны с 50%-ной вероятностью для неводородных атомов. Молекулы анионов не показаны для ясности.

Получены две структуры для Nd(III) с Et-EtPh-DABiPy с ClO₄[−] в качестве противоиона – [Nd(Et-EtPh-DABiPy)](ClO₄)₃ (Рисунок 6а) и [Nd(Et-EtPh-DABiPy)₂(H₂O)₂](ClO₄)₃ (Рисунок 6б). В случае структуры с соотношением металл:лиганд равным 1:1 центральный атом координирован тремя бифункциональными перхлорат-анионами и одной молекулой лиганда. Это первый случай комплекса Ln(III) с органическим лигандом такого типа и тремя координированными ClO₄[−]. Обычно перхлорат-анион расположен во втором координационном слое комплекса [9] или, как показано в недавних работах, может быть монодентатным [10]. В случае второго комплексного соединения в координации Nd(III) участвовали две молекулы экстрагента и две молекулы воды. Координационное число Nd(III) равно десяти. Три перхлорат-аниона расположены во внешней координационной сфере и связаны с молекулами воды водородными связями.

а)



б)

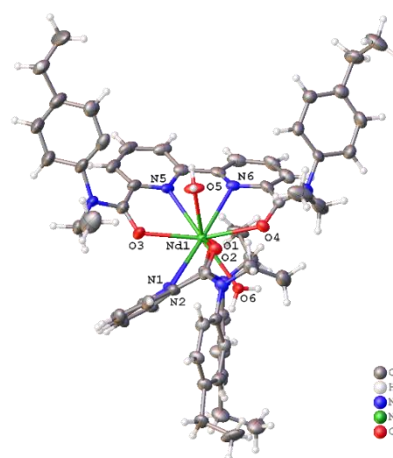


Рисунок 6. Структуры [Nd(Et-EtPh-DABiPy)](ClO₄)₃ и [Nd(Et-EtPh-DABiPy)₂(H₂O)₂]³⁺. Эллипсоиды смещения показаны с вероятностью 50% для неводородных атомов. Одна перхлоратная группа разупорядочена по симметрии (показана пунктирными линиями). Молекулы растворителя и аниона не показаны для ясности.

Показано, что при нахождении слабокоординирующего аниона во внешней координационной сфере металла происходит образование комплексных соединений с соотношением металла к лиганду равном 1:2, что также подтверждено DFT-расчетами. При этом во внутреннюю координационную сферу могут входить молекулы воды. Координация двумя молекулами лиганда может приводить к повышению эффективности извлечения $An(III)$ в присутствии $Ln(III)$, а также к образованию более устойчивых и липофильных комплексных соединений в органической фазе экстракционных систем на основе N,O-донорных экстрагентов [7].

2.1. Ионные жидкости как растворитель и гидрофобная добавка

Экстракционные системы на основе DAPhen или DABiPy с ионными жидкостями в качестве растворителя демонстрируют увеличение эффективности извлечения $An(III)$ и $Ln(III)$. Тем не менее их использование ограничено высокой вязкостью данных соединений по сравнению с молекулярными растворителями и долгим временем установления экстракционного равновесия. Для исследуемых соединений Et-EtPh-DAPhen, Et-EtPh-DABiPy и Et-HexPh-DAPhenCN в ионной жидкости $C_4mimNTf_2$ равновесие наступало через 2 часа контакта фаз, что значительно дольше, чем для систем, где в качестве растворителя использовали F-3 (<10 минут). Предположено, что разбавление ионных жидкостей растворителем F-3 нивелирует существующие недостатки.

Предположено, что использование смеси растворителей ионной жидкости $C_4mimNTf_2$ и F-3 в случае экстрагента Et-HexPh-DAPhenCN позволит решить проблему соэкстракции $An(III)$ и $Ln(III)$ начала ряда. Однако, в случае добавки $C_4mimNTf_2$ (0,25M) $D(Am) > 100$, $D(Eu) = 14 \pm 1$, т.е. присутствие ионной жидкости в органической фазе уменьшало селективность экстрагента к $An(III)$ в присутствии $Ln(III)$. Следовательно, данная модификация органической фазы не применима для экстрагента Et-HexPh-DAPhenCN.

Наибольшее влияние на экстракционную способность ионные жидкости оказывали в случае экстрагента на основе бипиридина, поэтому следующим этапом стало исследование экстракционных систем «F-3 – $C_4mimNTf_2$ – Et-EtPh-DABiPy». В случае смеси F-3 и $C_4mimNTf_2$ эффективность извлечения f -элементов оказалась выше, чем в индивидуальных растворителях. Увеличение селективности к $Am(III)$ в присутствии $Ln(III)$ наблюдали при небольшом содержании ионной жидкости $C_4mimNTf_2$ в органической фазе (<10 об.%). Максимальное значение $\alpha(Am/Eu)$, в 2,5 раза превышающее значение для индивидуального F-3, получено при концентрации $C_4mimNTf_2$ равной 0,25 М. 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. Дальнейшее увеличение концентрации $C_4mimNTf_2$ в органической фазе приводило к уменьшению коэффициентов распределения f -элементов (Рисунок 7).

Проверена реэкстракция компонентов из органических фаз после проведения экстракционных экспериментов в изучаемых системах. Для экстракционной системы с F-3 в качестве растворителя и концентрации HNO_3 , равной 0,05 М, показано, что $D(Am) \approx 0,01$ и $D(Eu) \approx 0,01$, 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: $D(Am)$ и $D(Eu) > 1000$. 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 .

Изучена совместная экстракция Am(III) и Eu(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 ионной жидкостью и F-3, соответственно.

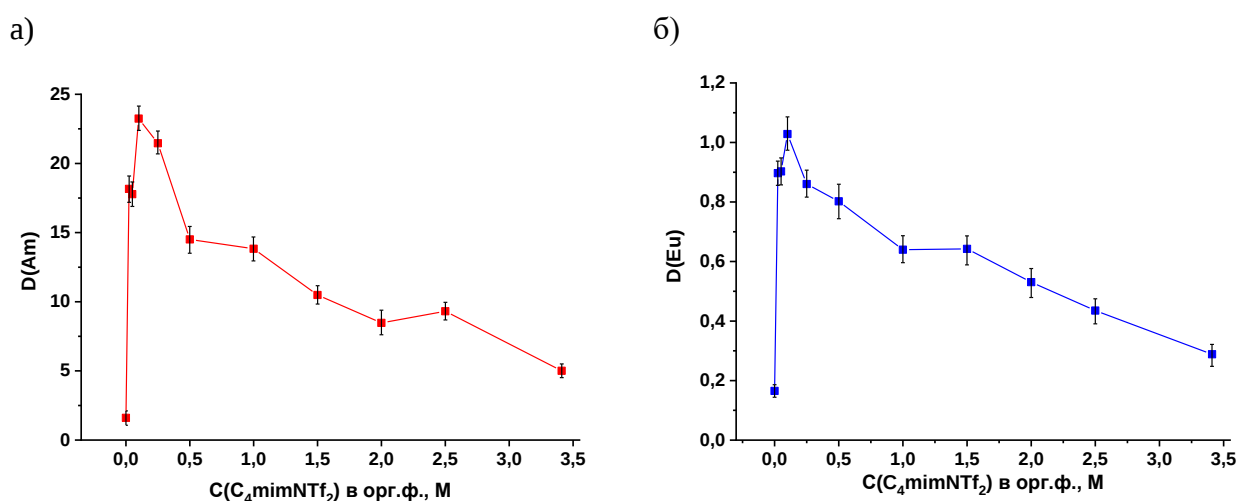


Рисунок 7. $D(Am)$ (а), $D(Eu)$ (б) для Et-EtPh-DABiPy в зависимости от концентрации $C_4mimNTf_2$ в F-3. Водная фаза: 3М HNO_3 . $T=25 \pm 1$ °C ($p=0,95$; $n=3$; СКО<10% для D , СКО<15% для α).

В случае пары Am(III)/Cm(III) показано, что добавление ионной жидкости в органическую фазу с F-3 приводит к повышению эффективности извлечения An(III), при этом не меняя $\alpha(\text{Am/Cm})$.

Изменение экстракционных параметров при использовании смеси растворителей может быть связано со следующими процессами: смена конформации молекулы экстрагента или специфические взаимодействия компонентов органической фазы в присутствии ионной жидкости, а также участие аниона NTf_2^- в стабилизации катионной части комплекса.

Для изучения возможных специфических взаимодействий между компонентами экстракционной системы зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния для экстрагента Et-EtPh-DABiPy в смеси ионной жидкости и F-3 в различном соотношении. Показано, что химические взаимодействия между экстрагентом и растворителями отсутствуют. Дополнительно это подтверждено методом спектрофотометрии. При этом возможны супрамолекулярные взаимодействия между компонентами органической фазы, например, образование ионных пар между протонированным экстрагентом и анионной частью ионной жидкости.

Показано, что в случае ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ и ее смеси с F-3 преимущественно образуются комплексы со стехиометрией 1:2 (металл:лиганд) (Таблица 2). Дополнительно это подтверждено с помощью метода спектрофотометрического титрования и экспериментами по насыщению органической фазы Nd(III) (Рисунок 8). Помимо смены стехиометрии извлекаемых комплексных соединений и локального окружения атома металла, ионная жидкость $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ является стабилизатором, повышающим фазовую устойчивость экстракционной системы.

Таблица 2. СЧ(Am) и Eu(III) в различных органических растворителях. Водная фаза: 3М HNO_3 . Органическая фаза: 0,005-0,075М Et-EtPh-DABiPy. Число точек=5, $R^2=0,99$, $t=10$ мин. (для ионной жидкости $t=2$ ч), $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ ($p=0,95$; $n=3$; $\text{СКО}<10\%$). $^*\text{C}(\text{C}_4\text{mimNTf}_2)=0,25$ М

Растворитель	СЧ	
	Am(III)	Eu(III)
F-3	$1,6 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
$\text{C}_4\text{mimNTf}_2$	$1,9 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
Смесь F-3 и $\text{C}_4\text{mimNTf}_2^*$	$1,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$

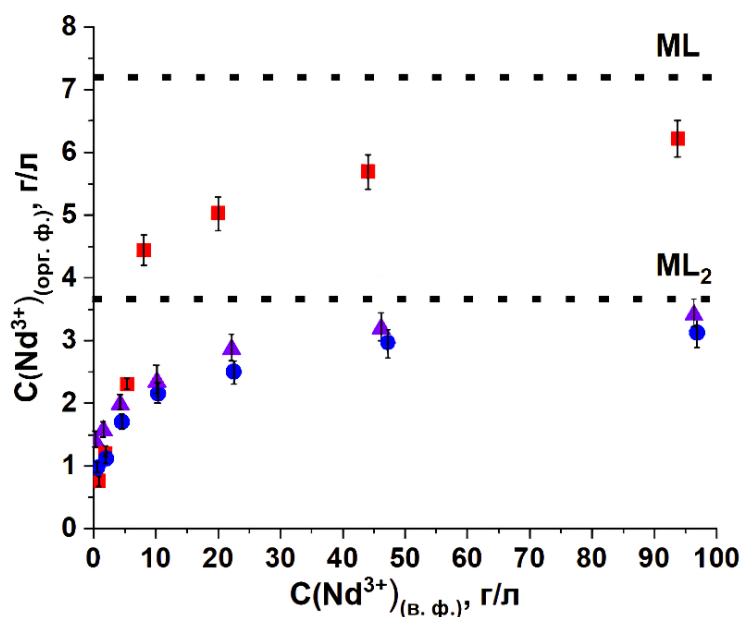


Рисунок 8. Насыщение органической фазы. Водная фаза: раствор Nd(III) в 3М HNO_3 . Органическая фаза: 0,05М Et-EtPh-DABiPy в F-3 (красный), $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ (синий), смеси F-3 и $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ ($C=0,25$ М) (фиолетовый). $t=10$ мин для F-3, $t=2$ ч для остальных растворителей, $T=25\pm1$ °C ($p=0,95$; $n=3$; $\text{СКО}<10\%$).

Таким образом, использование смеси ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ ($C=0,25$ М) 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. Для Et-HexPh-DAPhenCN присутствие ионной жидкости в органической фазе приводило к снижению селективности экстрагента к Am(III) в присутствии Ln(III). Следовательно, модификация органической фазы добавлением ионной жидкости не подходит для экстрагентов DAPhen.

2.2. Хлорированный дикарболлид кобальта как модификатор

Хлорированный дикарболлид кобальта (Рисунок 9) имеет обширный опыт промышленного применения, например, в рамках UNEX-процесса. Присутствие ХДК⁻ в органической фазе значительно усиливает экстракционные свойства нейтральных экстрагентов. К недостаткам данной гидрофобной добавки можно отнести влияние на кинетические параметры системы. Для Et-EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen и Et-HexPh-DAPhenCN в F-3 при добавлении CsХДК время достижения равновесия увеличивалось до 15, 30 и 10 минут, соответственно. Без CsХДК равновесие достигалось менее чем за 10 и 5 минут для производных DABiPy и DAPhen, соответственно.

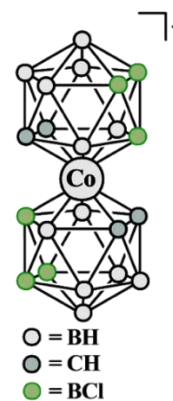


Рисунок 9.
Структурная
формула ХДК⁻.

Введение гидрофобной добавки влияет на эффективность извлечения Am(III) и Eu(III) и коэффициент их разделения для всех рассмотренных экстрагентов (Рисунок 10). В случае EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen наибольшие D(Am) и D(Eu) наблюдали при небольшом содержании гидрофобной добавки, затем происходило уменьшение коэффициентов распределения при увеличении концентрации ХДК⁻, что аналогично зависимости коэффициентов распределения от концентрации ионной жидкости в органической фазе (Рисунок 7). Для экстрагента Et-HexPh-DAPhenCN наблюдали увеличение эффективности извлечения Am(III) и Eu(III) с повышением концентрации гидрофобного аниона в органической фазе.

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 [11,12]. Для достижения оптимального разделения Am(III) и Eu(III) в случае Et-HexPh-DAPhenCN необходимо использование десятикратного избытка экстрагента относительно CsХДК.

Показано, что повышение кислотности водной фазы приводит к уменьшению коэффициентов распределения An(III) и Ln(III) в системах с CsХДК, что связано с образованием ионных пар между протонированным экстрагентом и гидрофобным анионом.

Изучена экстракция всех Ln(III) (кроме Pm(III)) из 3М раствора HNO₃ для экстракционных систем в отсутствие и с добавкой CsХДК при оптимальном соотношении для каждого экстрагента. В качестве растворителя использовали F-3. Для Et-EtPh-DABiPy добавление CsХДК приводило к увеличению D(Am) и D(Ln), при этом α(Am/Ln) возрастал от 2-5 до 25-40 в зависимости от Ln(III) (Рисунок 11а). Для Et-HexPh-DAPhenCN, при использовании которого получили Am(III) с чистотой по Cm(III) > 99% из раствора рафината PUREX-процесса ВВЭР-1000, существует проблема соэкстракции легких Ln(III)

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-НexPh-DAPhenCN. В случае циано-производной DAPhen и XДК⁻ наблюдали увеличение эффективности извлечения Am(III) и всего ряда Ln(III). Таким образом, использование гидрофобной добавки в данном случае нецелесообразно.

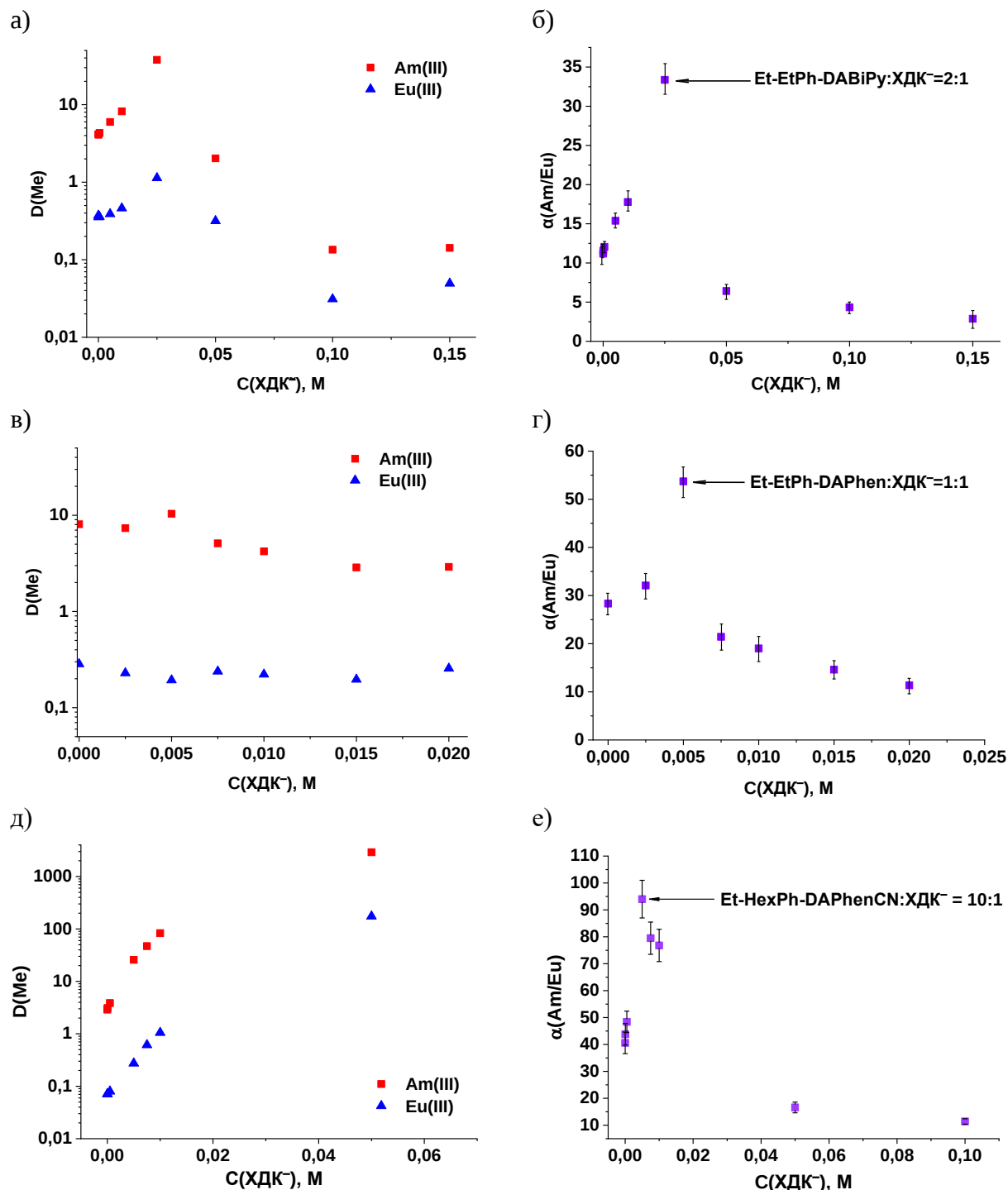


Рисунок 10. Зависимость $D(Am)$, $D(Eu)$ и $\alpha(Am/Eu)$ от содержания XDK^- в F-3 для Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05$ M) (а,б), Et-EtPh-DAPhen ($C=0,005$ M) (в,г) и Et-HexPh-DAPhenCN ($C=0,05$ M) (д,е). Водная фаза: 3M HNO_3 . $T=25 \pm 1$ °C. ($p=0,95$; $n=3$; $SKO < 10\%$ для D ; $SD < 15\%$ для α).

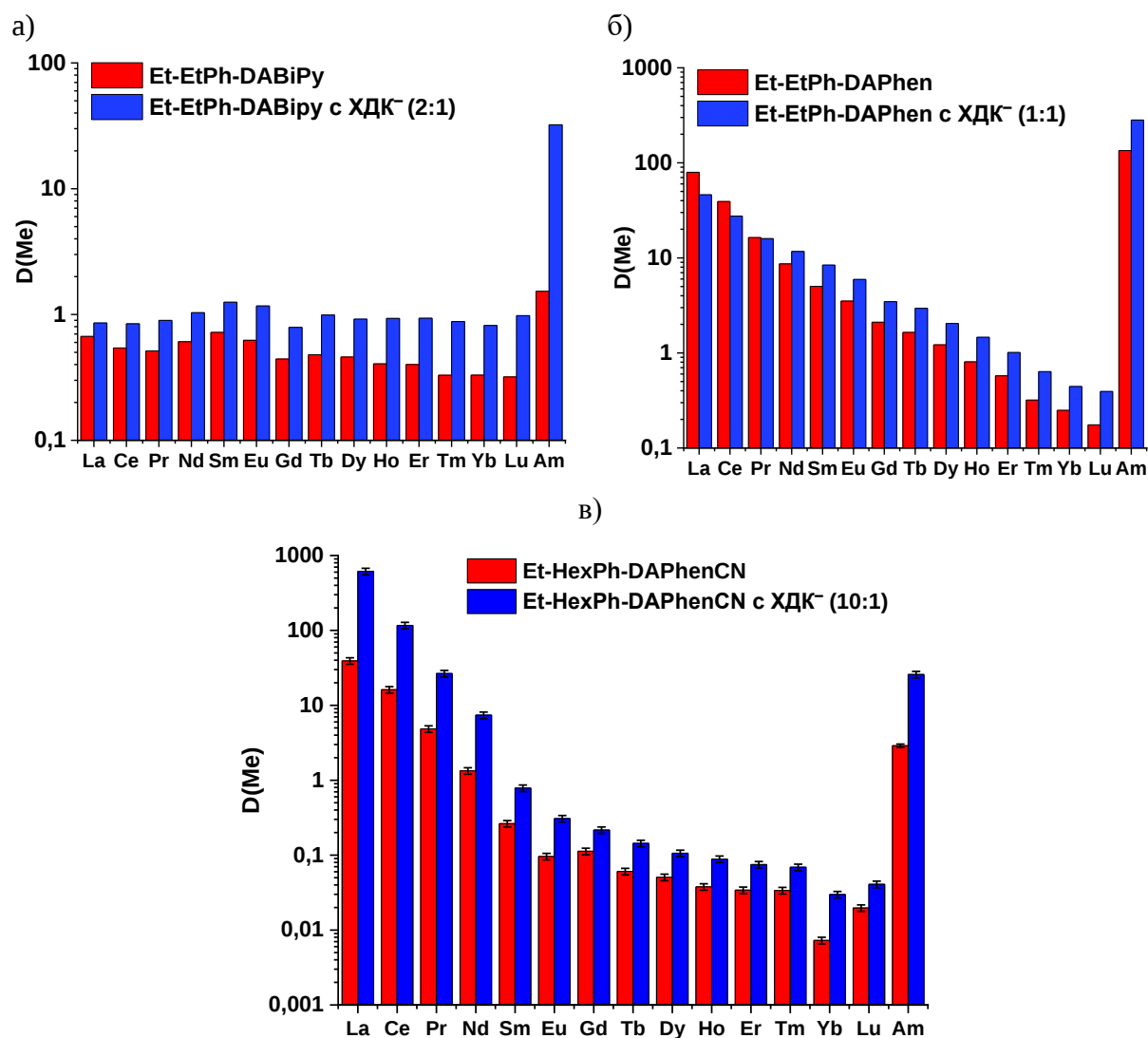


Рисунок 11. $D(\text{Am})$ и $D(\text{Ln})$ для Et-EtPh-DABiPy ($C=0,05\text{M}$) (а), Et-EtPh-DAPhen ($C=0,025\text{M}$) (б) и Et-HexPh-DAPhenCN (в) без и с добавлением CsXDK в F-3. Водная фаза: 3M HNO_3 с 1mM Ln(III) . $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ ($n=3$, число сканирований=10, число повторностей=10, $\text{СКО}<5\%$).

Получены экстракционные параметры для пары Am(III)/Sm(III) для систем на основе Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-DAPhen в F-3 как без добавки CsXDK , так и при её наличии. Экстракцию проводили из 3M HNO_3 . Во всех случаях введение слабокоординирующего аниона увеличивало эффективность извлечения Am(III) и Sm(III) , при этом значения $\alpha(\text{Am/Sm})$ практически не изменялись. Следовательно, CsXDK повышает эффективность извлечения An(III) в органическую фазу.

Увеличение коэффициентов распределения и разделения An(III) и Ln(III) в присутствии CsXDK связано с изменением механизма комплексообразования, что согласуется с кажущимися сольватными числами для Am(III) и Eu(III) (Таблица 3). В случае сочетания экстрагента с гидрофобным анионом кажущиеся $\text{СЧ}(\text{Am})$ и $\text{СЧ}(\text{Eu})$ выше и приблизительно равны 2, следовательно, в присутствии гидрофобной добавки

преимущественно получены комплексы состава $ML_2(NO_3)_2^+$ или $ML_2(NO_3)^{2+}$, где М – Am(III), Eu(III), L – экстрагент. В данном случае, анион $ХДК^-$, не имеющий координирующих атомов, может являться только внешнесферным анионом, который повышает липофильность, следовательно, устойчивость данной формы в органической фазе.

Таблица 3. $СЧ(Аm)$ и $СЧ(Eu)$ для Et-EtPh-DABiPy и Et-EtPh-DAPhen без и с добавлением $ХДК^-$ в F-3. $С(Et-EtPh-DABiPy)=0,001-0,015$ М, $С(Et-EtPh-DAPhen)=0,001-0,025$ М. Водная фаза: 3М HNO_3 . $T=25\pm 1$ °С. Число точек=5, $R^2=0,99$ ($p=0,95$; $n=5$; $СКО<10\%$)

	Et-EtPh-DABiPy	Et-EtPh-DABiPy с $ХДК^-$ (2:1)	Et-EtPh-DAPhen	Et-EtPh-DAPhen с $ХДК^-$ (1:1)
Am(III)	$1,6 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$
Eu(III)	$1,3 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,2$

Методами ^{11}B -ЯМР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния изучены процессы, приводящие к снижению коэффициентов распределения при увеличении концентрации азотной кислоты. Получена структура продукта взаимодействия протонированного экстрагента с $ХДК^-$ (Рисунок 12). Присутствие подобных соединений в органической фазе доказано методом ^{11}B -ЯМР спектроскопии. В данной структуре гетероциклический остов находился в связывающей *син*-конформации. По результатам спектроскопических исследований установлено, что гидрофобный анион находится во внешней координационной сфере металла, стабилизируя катионную часть комплекса с двумя молекулами лиганда на один катион металла.

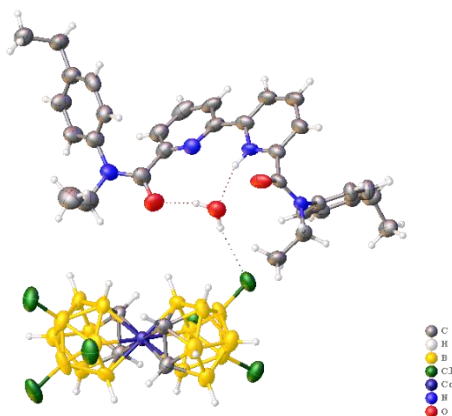


Рисунок 12. Структура $[LH]^+ХДК^-$ для L – Et-EtPh-DABiPy. Эллипсоиды смещений показаны на уровне 50% вероятности для неводородных атомов.

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

Технологические схемы для селективного извлечения Am(III) в присутствии Cm(III) и Ln(III) подразумевают использование противоточного экстракционного каскада. Важным этапом 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. Расчёт производился по методике, изложенной в работе Вольдмана Г.М., основанный на постоянстве значений коэффициентов распределения по всем ступеням экстракционного каскада [13].

Показано, что в случае Et-EtPh-DABiPy использование гидрофобных добавок снижает общее число теоретических ступеней каскада, необходимых для выделения An(III) в присутствии Ln(III), и уменьшает объем жидких РАО за счет уменьшения расходов фаз на разных этапах. Однако, использование гидрофобных добавок приводит к возникновению другой проблемы – сложность рекстракции америция. Образование более устойчивых комплексных соединений препятствует переносу компонентов из органической фазы в водную. В присутствии гидрофобных добавок для рекстракции целевого компонента необходимо использование концентрированных растворов азотной кислоты (>8М). К недостаткам применения ионной жидкости также относится наличие атомов серы в её структуре, что усложняет переработку отработавшей органической фазы.

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

Заключение

Данная работа представляет собой исследование возможностей модификации состава органической фазы, а именно замены растворителя или введения гидрофобных добавок (на примере CsXДК и ионной жидкости C₄mimNTf₂) в экстракционных системах на основе N,O-донорных экстрагентов для разделения Am(III), Cm(III) и Ln(III). Показано, что введение гидрофобных добавок является более эффективным и практически применимым подходом к модификации органической фазы экстракционной системы для увеличения степени разделения An(III) и Ln(III) N,O-донорными экстрагентами, в особенности диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Установлено, что слабокоординирующие анионы, входящие в состав добавок, находятся во внешней координационной сфере металла и смещают равновесие в сторону образования комплексных соединений с двумя молекулами лиганда на один катион металла.

Практическая значимость работы продемонстрирована на примере полнопротивоточного экстракционного каскада для Et-EtPh-DABiPy.

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 (CsXДК и C₄mimNTf₂) с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты нецелесообразно ввиду чрезмерно высокой эффективности извлечения An(III) и Ln(III);
5. Слабокоординирующие анионы NTf₂⁻ и XДК⁻, 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.

Публикации автора с соавторами по теме диссертации

Статьи, опубликованные в научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности и отрасли наук:

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.,

- Evsyunina 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: UZHKAU (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., Yarenikov 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%).

Список цитируемой литературы

1. Alyapyshev M.Y. et al. New polar fluorinated diluents for diamide extractants // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 310, № 2. P. 785–792.
2. 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.
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. 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.
5. Матвеев П.И. Экстракционные системы на основе диамидов 4,7-замещённых фенантролин дикарбоновых кислот для выделения и разделения америция(III) и кюрия(III) // Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. 2019. С. 127.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.

12. 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.
13. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии // Металлургия, 1982. С. 376.

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).