

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Гуторова Светлана Витальевна**

**Выделение U(VI), Th(IV) и Pu(IV) из азотнокислых растворов  
системами на основе N,O-донорных экстрагентов**

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** – **Винокуров Сергей Евгеньевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), заместитель директора по научной работе, лаборатория радиохимии, главный научный сотрудник

– **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. Осипяна Российской академии наук, лаборатория квантовых кристаллов, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «24» сентября 2025 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр.10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6); svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru (Гуторова С.В., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3477>

Автореферат разослан «\_\_\_» июля 2025 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

А. В. Северин

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность темы исследования**

Атомная энергетика является одним из наиболее перспективных источников энергии, позволяющим снизить выбросы углекислого газа. Важными преимуществами ядерной энергетики в сравнении с другими альтернативными источниками энергии, в частности, гелио- и ветроэнергетикой, является независимость от внешних погодных условий и большая мощность вырабатываемой энергии на единицу площади, занимаемой необходимыми сооружениями.

Важной задачей атомной энергетики является обращение с отработанным ядерным топливом (ОЯТ) – сложной многокомпонентной химической системой, представляющей угрозу для окружающей среды. В рамках замкнутого ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) ОЯТ перерабатывают для извлечения урана и плутония и других радиотоксичных трансурановых элементов и возвращения их обратно в ЯТЦ. Для этих целей используются методы жидкостной экстракции. Исследуемые в работе полидентатные N,O-донорные экстрагенты являются перспективными реагентами для извлечения актинидов из ОЯТ. В литературе присутствуют работы, исследующие экстракцию урана(VI) диамидами фенантролиндикарбоновой кислоты в условиях избытка экстрагента над металлом. Однако, состав и структура комплексов при экстракции из высококонцентрированных промышленных растворов ( $>0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в избытке уранил-катиона над экстрагентом слабо изучены.

### **Степень разработанности темы исследования**

Главным препятствием на пути развития ядерной энергетики является необходимость переработки значительных количеств высокорadioактивного ОЯТ. Единственной промышленной технологией переработки ОЯТ в настоящее время является PUREX-процесс (Plutonium-Uranium Recovery by EXtraction). Однако данная технология имеет ряд недостатков и может быть усовершенствована. Перспективным направлением её дальнейшего развития является поиск селективных экстрагентов для разделения урана и плутония без применения окислительно-восстановительной стадии. В последние годы во всём мире разрабатываются разнообразные органические экстрагенты, обладающие сродством к уранил-катиону, включая амиды, фосфорорганические соединения, производные каликсаренов и др. Однако, большинство исследований посвящено экстракции следовых количеств урана, что не позволяет оценить эффективность этих систем для переработки растворов с высокой концентрацией урана.

Перспективными считаются N,O-гибридные экстрагенты на основе 1,10-фенантролина, которые демонстрируют высокую эффективность при извлечении минорных актинидов из азотнокислых сред. Каркас 1,10-фенантролина представляет собой универсальную основу для разработки различных экстрагентов, предназначенных для выделения актинидов. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый за последнее десятилетие, до сих пор не проведено реальное промышленное или полупромышленное тестирование данного класса экстрагентов. Отсутствие исследований, посвящённых составу и структуре комплексов при экстракции из высококонцентрированных промышленных растворов, является одним из ключевых препятствий для их применения.

### **Цель и задачи исследования**

**Целью** данной работы является установление экстракционных характеристик систем, содержащих полидентатные N,O-донорные экстрагенты на основе 1,10-фенантролина и пиридина при экстракции макроколичеств U(VI), Th(IV) и Pu(IV) из азотнокислых растворов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Установление механизма экстракции макроколичеств урана(VI) из азотнокислых растворов выбранными экстрагентами: тетрадентатными экстрагентами (на примере диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 1,10-фенантролин-2,9-дифосфонатов) и тридентатными экстрагентами (на примере пиридин-2,6-дифосфонатов) в полярном органическом растворителе мета-нитробензотрифториде (Ф3).
2. Установление влияния полярности органического растворителя на механизм экстракции макроколичеств урана(VI) из азотнокислых растворов диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот.
3. Установление механизма экстракции тория(IV) и плутония(IV) из азотнокислых растворов диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот в присутствии макроколичеств урана(VI).

### **Научная новизна**

1. Впервые показано образование ураном(VI) комплексов со структурой ионной пары  $\{[UO_2L(NO_3)]^+[UO_2(NO_3)_3]^- \}$  (где **L** – экстрагент на основе 1,10-фенантролина) в органическом растворе и в твёрдой фазе.
2. Впервые получены и охарактеризованы монокристаллы комплексов урана(VI) с серией экстрагентов на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и с тетра-(изопропил)-пиридин-2,6-дифосфонатом.

3. Впервые показана возможность совместного выделения и последующего разделения U(VI) и Pu(IV) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина.

#### **Практическая значимость**

Описанные в работе экстракционные системы после ряда дополнительных исследований могут быть использованы при разделении урана(VI) и плутония(IV) на предприятиях атомной промышленности России и мира.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. В условиях избытка металла над экстрагентом в полярном растворителе ФЗ экстракция уранил-катиона тетрадентатными экстрагентами (**L**) происходит с образованием комплексов со структурой ионной пары  $\{[UO_2L(NO_3)]^+[UO_2(NO_3)_3]^{-}\}$ .

2. При экстракции макроколичеств урана(VI) тридентатными экстрагентами, на примере пиридин-2,6-дифосфонатов (**L**), образуется смесь комплексов  $[L_2UO_2](NO_3)_2$  и  $[L_2UO_2][UO_2(NO_3)_3](NO_3)$  в органическом растворе.

3. В ходе последовательной экстракции урана(VI) затем тория(IV) происходит образование смешанной ионной пары  $\{[UO_2L(NO_3)]^+[Th(NO_3)_5]^{-}\}$ , где **L** – экстрагент на основе 1,10-фенантролина.

4. Тетрадентатные экстрагенты на основе 1,10-фенантролина позволяют разделять уран(VI) и плутоний(IV) с фактором селективности 10.

#### **Методология и методы исследования**

Для установления взаимосвязи «структура экстрагента – структура комплекса с *f*-элементом» были построены изотермы насыщения по урану(VI) для тридентатных и тетрадентатных экстрагентов. Определение концентрации металла в водной фазе после экстракции было проведено с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Формы нахождения актинидов(VI) и (IV) в органической фазе были описаны при помощи комбинации современных спектроскопических методов: спектрофотометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), инфра-красной (ИК)-спектроскопии, спектроскопии рентгеновского поглощения в виде протяжённой тонкой структуры спектров (EXAFS). Также в работе было проведено квантово-химическое моделирование для установления состава экстрагируемых комплексов.

#### **Соответствие паспорту научной специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 Радиохимия по следующим областям исследований: Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Химия ядерного топлива.

Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами.

### **Достоверность результатов работы**

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

### **Личный вклад автора**

Критический анализ литературы, участие в постановке цели работы и формулировке задач, проведение экстракционных экспериментов, приготовление образцов и интерпретация результатов, полученных методами спектроскопии поглощения в УФ- и видимом диапазонах и рентгеновского излучения, КР- и ИК- спектроскопии, обсуждение полученных результатов, написание и обсуждения текстов статей, тезисов конференций и текста диссертационной работы. Личный вклад автора в совместных публикациях преимущественно основополагающий.

### **Апробация результатов**

Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2025, 2024 и 2023 гг. (г. Москва, Россия); Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials (SRTC FM) 2024 г. (г. Томск, Россия) и 2023 г. (г. Новосибирск, Россия); Менделеевский съезд 2024 г. (федеральная территория Сириус, Россия); Symposium on Emerging Trends in Separation Science and Technology (SESTEC) 2024 г. (г. Мумбаи, Индия); Актуальные проблемы неорганической химии (АПНХ) 2023 и 2022 гг. (Моск. обл., Россия); Школа молодых учёных «Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла» 2023 г. (г. Коломна, Россия); X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022» 2022 г. (г. Санкт-Петербург, Россия); Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием 2021 г. (г. Краснодар, Россия).

### **Публикации**

Основные материалы работы отражены в 5 печатных публикациях, в том числе в 5 статьях в журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI), общим объёмом 14,2 усл. п. л.

## **Объём и структура работы**

Диссертационная работа изложена на 105 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Список цитируемой литературы содержит 121 наименование. Работа содержит 35 рисунков и 12 таблиц.

## **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, показана апробация работы и указан личный вклад.

**Обзор литературы** состоит из 5 разделов. В первом разделе рассмотрены начальные стадии ЯТЦ с акцентом на использование жидкостной экстракции для выделения, разделения и концентрирования соединений урана(VI) на различных этапах ЯТЦ. Второй раздел посвящён различным современным гидрометаллургическим подходам для переработки ОЯТ с выделением и разделением урана(VI) и плутония(IV) в рамках закрытого ЯТЦ. В третьем разделе изложены основы концепции ториевого топливного цикла и перспективы разделения урана(VI) и тория(IV) из отработанного ториевого топлива. Четвёртый раздел содержит обзор актуальных экстрагентов, разрабатываемых для извлечения урана(VI) из растворов ОЯТ. В пятом разделе представлено заключение из обзора литературы.

**Экспериментальная часть** содержит: перечень исследуемых в работе экстрагентов, используемого оборудования и реактивов; условия экспериментов по жидкостной экстракции; описание получения образцов для спектроскопии поглощения в УФ- и видимом диапазонах, EXAFS, КР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и PCA; описание экспериментов по измерению электропроводности и люминесцентному титрованию и описание квантово-химических расчётов.

**Обсуждение результатов** состоит из 5 разделов. В первом разделе исследована экстракция и координация микроколичеств урана(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина. Второй и третий разделы посвящены исследованию экстракции и координации макроколичеств урана(VI) в условиях избытка металла над тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина и тридентатными экстрагентами на основе пиридина. В четвёртом разделе представлены результаты по исследованию влияния полярности органического растворителя на экстракцию урана(VI) из азотнокислых растворов экстрагентами на основе 1,10-фенантролина. Пятый раздел

посвящён экстракции актинидов(IV), на примере тория(IV) и плутония(IV) в присутствии избытка урана(VI), экстрагентами на основе 1,10-фенантролина.

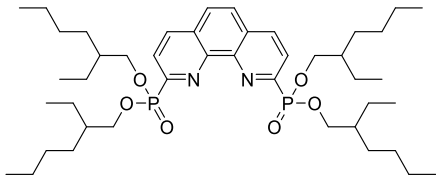
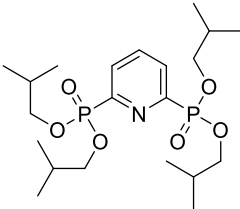
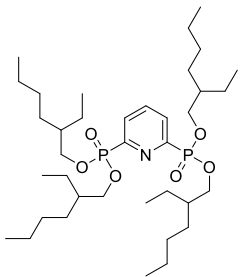
### Исследование экстракции и координации макроколичеств U(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина

Экстракционные и координационные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты по отношению к уранил-катиону исследованы частично [1, 2, 3]. Показано, что такие экстрагенты эффективно извлекают U(VI) при концентрациях  $10^{-7} - 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> нитрата уранила, т.е. в условиях избытка экстрагента над металлом, с образованием комплексов 1:1  $\{[UO_2L(NO_3)]^+(NO_3)^-\}$ , где **L** – экстрагент на основе 1,10-фенантролина. Однако, состав и структура комплексов при экстракции из высококонцентрированных промышленных растворов ( $>0,1$  моль·л<sup>-1</sup>) в избытке уранил-катиона над экстрагентом ещё не определены. Поэтому в данной работе основное внимание уделено исследованию экстракции макроколичеств урана(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе фенантролина.

Исследованные в работе экстрагенты (Таблица 1) синтезированы на кафедре органической химии и кафедре радиохимии Химического факультета МГУ и предоставлены в количествах, необходимых для проведения экстракционных испытаний и получения на их основе комплексных соединений с нитратами актинидов.

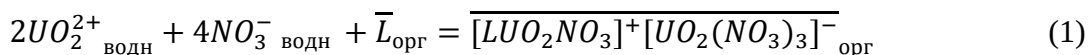
Таблица 1 – Обозначения, названия и структурные формулы экстрагентов, исследованных в работе

| Обозначение      | Структурная формула | Название                                                                                              |
|------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>L1</b>        |                     | N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-бутил-фенил)-диамида 1,10- фенантролин-4,7-дихлор-2,9- дикарбоновой кислоты  |
| <b>PhenCl</b>    |                     | N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-фенил)-диамида 1,10- фенантролин-4,7-дихлор-2,9- дикарбоновой кислоты |
| <b>TBuPhenCl</b> |                     | N,N,N',N'-тетрабутил-диамида 1,10- фенантролин-4,7-дихлор-2,9- дикарбоновой кислоты                   |

|                   |                                                                                   |                                                            |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| <b>L2</b>         |  | Тетра-(2-этилгексил)(1,10-фенантролин-2,9-диил)бисфосфонат |
| <b>iPr-PO-Pyr</b> |  | Тетра-(изопропил)-пиридин-2,6-дифосфонат                   |
| <b>L3</b>         |  | Тетра-(2-этил-гексил)-пиридин-2,6-дифосфонат               |

*Экстракция макроколичеств U(VI) тетраденатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина*

На первом этапе работы построили изотермы экстракции по U(VI) для двух экстрагентов: представителей диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой (**L1**, Рисунок 1А) и дифосфоновой кислот (**L2**, Рисунок 1Б). В обоих случаях при насыщении в органической фазе достигается соотношение U:L 2:1. По литературным данным нитрат уранила координируется с тетраденатными экстрагентами на основе фенантролина с образованием комплексного катиона  $[UO_2L(NO_3)]^+$ , обладающего высокой стабильностью в органических растворителях [4, 5, 6]. В связи с этим можно предположить, что такой комплексный катион  $[UO_2L(NO_3)]^+$  сохраняется и при экстракции макроколичеств уранил катиона. Также известно, что нитрат уранила легко присоединяет нитрат-анион в органических растворителях с образованием комплексных анионов:  $[UO_2(NO_3)_3]^-$ ,  $[UO_2(NO_3)_4]^{2-}$  и т.п. [7, 8]. Исходя из изложенных выше данных, было предложено следующее уравнение экстракции с образованием ионной пары (1):



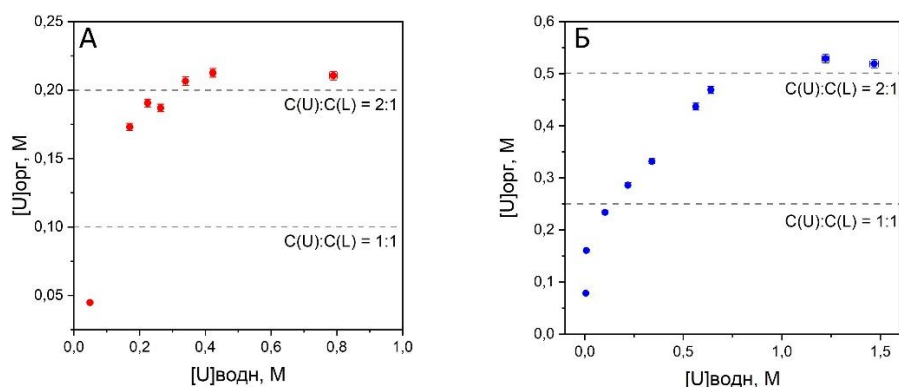


Рисунок 1 — Изотерма экстракции: зависимость равновесной концентрации урана(VI) в органической фазе от равновесной концентрации урана(VI) в водной фазе — для экстрагентов А) **L1** и Б) **L2**

*Рентгеноструктурный анализ комплексов нитрата уранила с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты*

Для подтверждения возможности образования ионной пары  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$  проводили синтез комплексного соединения и получили монокристаллы комплексов со стехиометрией  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2:\text{L} = 2:1$ . Удалось вырастить монокристаллы комплексов нитрата уранила с **L1** (Таблица 1), пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА). Структура полученного комплекса приведена на Рисунке 2.

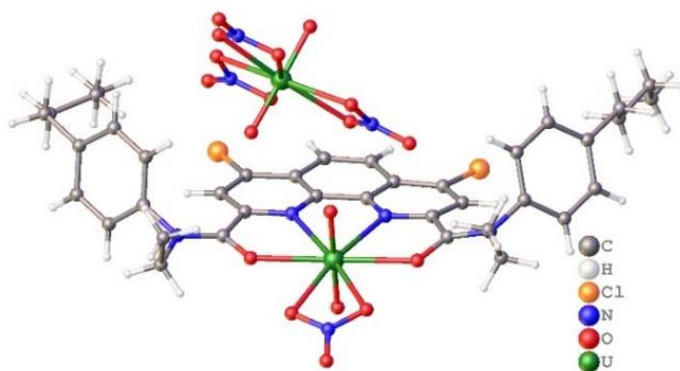


Рисунок 2 — Кристаллическая структура комплекса.  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ , где **L** = **L1**. Зелёным, синим, красным, серым, оранжевым и белым цветом отмечены атомы урана, азота, кислорода, углерода, хлора и водорода соответственно. Параметры атомного смещения установлены на уровне вероятности 50%

Строение комплексного соединения в твёрдой фазе и в растворе может отличаться. Для исследования состава комплексов нитрата уранила с тетрадентатными экстрагентами непосредственно в органическом растворе использовали комбинацию спектроскопии поглощения в УФ- и видимом диапазонах и спектроскопии EXAFS.

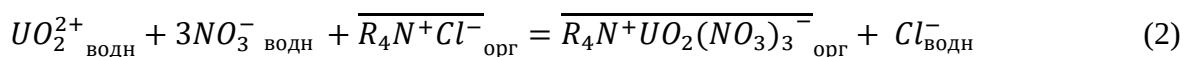
*Определение состава комплексов нитрата уранила с экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в растворе: спектроскопия поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях*

Для определения состава и строения органической фазы экстракционных систем при извлечении макроколичеств урана регистрировали спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах.

Все компоненты экстракционной системы ( $\text{UO}_2^{2+}$ , экстрагент и растворитель Ф3) поглощают в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Наибольший молярный коэффициент поглощения наблюдается для самого экстрагента, его полосы поглощения полностью перекрывают весь УФ-спектральный диапазон, что не позволяет регистрировать спектры непосредственно органической фазы после извлечения металла. Поэтому для регистрации спектров поглощения органические фазы разбавляли ацетонитрилом.

Сначала была выбрана насыщенная по урану фаза после проведения экстракции  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{L1}$ . Соотношение металл:экстрагент составляло 2:1, что предполагает присутствие в растворе комплексов состава  $[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ . Органическую фазу разбавляли в 20 раз ацетонитрилом до концентрации  $\text{L1}$   $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  для регистрации спектров поглощения урана(VI) (Рисунок 3А). Для комплекса нитрата уранила с  $\text{L1}$  наблюдаются три полосы поглощения при  $\sim 467, 452$  и  $437 \text{ нм}$ . Такое положение полос поглощения соответствует литературным данным по поглощению  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  в ацетонитриле [7], а также соответствует положению полос поглощения урана(VI) в комплексе с Аликватом-336, что косвенно подтверждает, что комплекс  $\text{U-L1}$  содержит уран в анионной форме  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ .

Для подтверждения этой гипотезы также провели экстракцию  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  нитрата уранила четвертичным аммониевым основанием Аликват-336  $((\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-)$ . Известно, что Аликват-336 экстрагирует уранил катион по анионообменному механизму (2) [9, 10]:



Полученные спектры поглощения урана(VI) в комплексе с Аликватом-336 полностью соответствуют спектрам комплекса  $\text{U-L1}$ , что подтверждает, что комплекс  $\text{U-L1}$  содержит уран в анионной форме  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ .

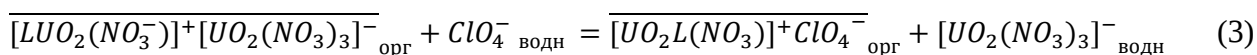
Для доказательства, что насыщенная по урану органическая фаза содержит уран не только в анионной форме, но также и в катионной форме, координированный с

экстрагентом  $[UO_2LNO_3]$ , регистрировали спектры поглощения экстрагента в комплексе с ураном(VI) и сравнивали со спектром чистого экстрагента (Рисунок 3Б). Для этого использовали разбавление ацетонитрилом в  $10^4$  раз до концентрации **L1**  $10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>. В спектрах наблюдаются изобестические точки, отвечающие образованию комплекса 1 к 1, который был исследован нами ранее.

Таким образом, спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах косвенно показывают, что уран одновременно существует в двух формах в органической фазе: в анионной  $[UO_2(NO_3)_3]^-$  и в форме  $UO_2^{2+}$ , связанный с **L1**.

Дополнительно, регистрировали спектры поглощения урана(VI) при разбавлении ацетонитрилом до концентрации **L1**  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>, для органических фаз, оставшихся после эксперимента по изотерме экстракции (Рисунок 3В). В спектрах поглощения органических фаз наблюдается смещение полос поглощения урана(VI) в область более коротких длин волн и увеличение интенсивности при увеличении исходной концентрации U(VI) в водной фазе.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что извлечение урана происходит одновременно по сольватному и анионообменному механизму с образованием комплексного уран-содержащего катиона  $[UO_2LNO_3]^+$  и аниона  $[UO_2(NO_3)_3]^-$ . Для дополнительного подтверждения присутствия  $[UO_2(NO_3)_3]^-$  провели следующий эксперимент: насыщенную по урану органическую фазу после проведения экстракции 1 моль·л<sup>-1</sup>  $UO_2(NO_3)_2$  с 0,1 моль·л<sup>-1</sup> **L1** промывали хлорной кислотой различной концентрации и затем регистрировали спектры поглощения (Рисунок 3Г). В первую очередь необходимо отметить, что после промывки хлорной кислотой концентрация урана в органической фазе уменьшалась вдвое. Анион  $ClO_4^-$  имеет высокую аффинность к органической фазе и низкую к  $UO_2^{2+}$  [7, 11], поэтому образование внутрисферного комплекса перхлорат аниона с  $UO_2^{2+}$  маловероятно. Более вероятно замещение перхлоратом аниона  $[UO_2(NO_3)_3]^-$  в комплексе  $[UO_2L(NO_3)]^+[UO_2(NO_3)_3]^-$  по реакции (3):



Переход половины урана в водную фазу при промывке хлорной кислотой свидетельствует в пользу предполагаемого анионообменного механизма (9) между комплексом  $[UO_2L1(NO_3)]^+[UO_2(NO_3)_3]^-$  и анионом  $ClO_4^-$ . Также, после промывки, полосы поглощения урана(VI) сместились в более длинноволновую область ~ 470, 454 и 438 нм, соответствующую поглощению органической фазе, ненасыщенной по урану(VI) (Рисунок

ЗВ, чёрная кривая). Можно предположить, что эти полосы поглощения соответствуют поглощению уранил катиона в катионной части комплекса  $[\text{UO}_2\text{L1}(\text{NO}_3)]^+$ .

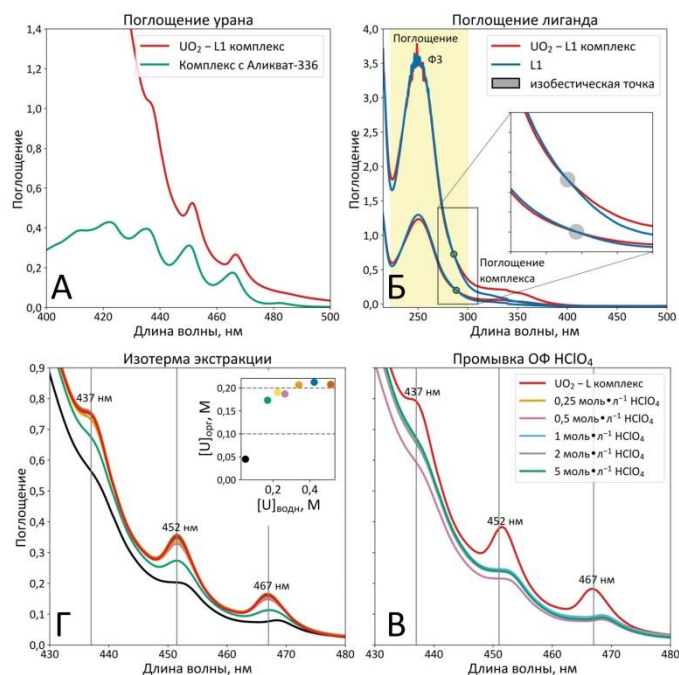


Рисунок 3 – Спектры поглощения в УФ- и видимой областях комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с **L1** в ФЗ. (А) Разбавление органической фазы до концентрации **L1**  $5 \cdot 10^{-3}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  – спектры поглощения  $\text{UO}_2^{2+}$ ; (Б) Разбавление органической фазы до концентрации **L1**  $10^{-5}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  – спектры поглощения экстрагента **L1**; (В) Спектры поглощения  $\text{UO}_2^{2+}$  (разбавление до концентрации **L1**  $5 \cdot 10^{-3}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) в органических фазах после экстракции; (Г) Спектры поглощения  $\text{UO}_2^{2+}$  (разбавление в 20 раз) в органических фазах до и после промывки хлорной кислотой

*Определение состава комплексов нитрата уранила с экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в растворе: тонкая структура спектра рентгеновского поглощения (EXAFS)*

Для исследования состава комплексов непосредственно в органической фазе после экстракции макроколичеств нитрата уранила регистрировали также тонкую структуру спектров рентгеновского поглощения (EXAFS) на  $L_3$ -крае урана. Из предыдущих экспериментальных данных следует, что при экстракции макроколичеств нитрата уранила тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина **L1** и **L2** образуются комплексы строения  $[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ . Следует отметить, что в таком комплексе существует два урановых центра с различным локальным окружением. Поэтому для интерпретации полученных данных был проведен линейный комбинационный анализ экспериментальных спектров в терминах  $\chi(k) \cdot k^2$  от 2,5 до 11  $\text{\AA}^{-2}$ .

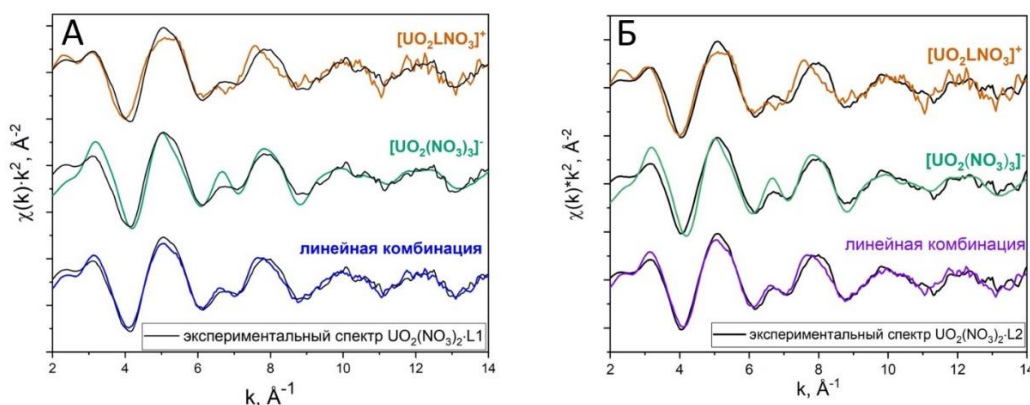


Рисунок 4 – EXAFS спектры в  $k$ -пространстве на  $L_3$ -крае урана для комплексов нитрата уранила с экстрагентами (а) **L1** и (б) **L2** (черный спектр) в сравнении со стандартами  $[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+$  (оранжевый спектр) и  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  (зелёный спектр) и их линейной комбинацией (синий и фиолетовый спектры)

В качестве базисных спектров были выбраны EXAFS спектры  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$  и  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ , представленные в литературе [5, 7] соответственно (Рисунок 4). В случае комплексов с обоими экстрагентами спектр комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}$  воспроизводится при использовании комбинации 1:1 стандартов  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$  и  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  (Таблица 2), что подтверждают образование ионной пары  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  при экстракции макроколичеств урана(VI) диамидами 1,10-фенантролин дикарбоновой кислоты.

Таблица 2 – Результаты линейного комбинационного анализа EXAFS спектров комплексов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}$  ( $\text{L}=\text{L1}, \text{L2}$ )

| Компоненты                       | Вклад           |                 |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
|                                  | U-L1            | U-L2            |
| $[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+$    | $0,51 \pm 0,03$ | $0,53 \pm 0,03$ |
| $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ | $0,49 \pm 0,03$ | $0,47 \pm 0,03$ |
| R-фактор                         | 0,057           | 0,046           |

В результате проведённых исследований показано, что экстракция урана(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в условиях избытка металла над экстрагентом происходит по новому сольватно-анионообменному механизму, являющимся комбинацией сольватного и анионообменного механизмов, с образованием ионной пары  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ . Образование таких комплексов, содержащих уран, как в катионной, так и в анионной частях, обеспечивает высокую ёмкость экстрагентов на основе 1,10-фенантролина, что делает их перспективными для выделения урана(VI) из ОЯТ.

## Исследование экстракции и координации U(VI) тридентатными экстрагентами на основе пиридина

Для исследования экстракции урана(VI) тридентатными N,O-донорными экстрагентами был синтезирован пиридин-2,6-дифосфонат **L3** (Таблица 1). 2-этилгексильные заместители в положениях 2,6-пиридинового были выбраны из-за их

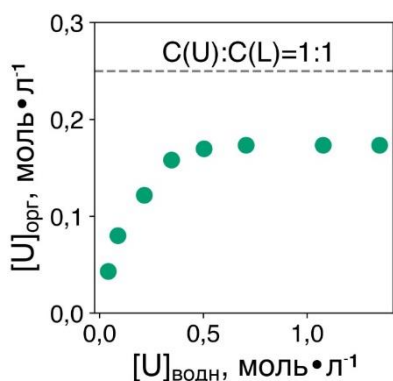


Рисунок 5 – Изотерма экстракции для экстрагента **L3**: зависимость равновесной концентрации урана(VI) в органической фазе от равновесной концентрации урана(VI) в водной фазе

высокой растворимости в органических растворителях и фазовой стабильности при контакте с высокими концентрациями нитрата уранила.

### *Экстракция U(VI) тридентатными экстрагентами на основе пиридина*

Аналогично, как и в случае с тетрадентатными экстрагентами, была построена изотерма экстракции (Рисунок 5). Ёмкость по урану для системы «1 моль·л<sup>-1</sup> U(VI)- 0,25 моль л<sup>-1</sup> **L3**» составила 40,5г·л<sup>-1</sup> (0,17 моль·л<sup>-1</sup>). Соотношение металл:экстрагент > 1:1,5.

### *Рентгеноструктурный анализ комплексов*

#### *UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с тетра-(изопропил)-пиридин-2,6-дифосфонатом*

Для изучения структуры комплексных соединений основное внимание было уделено получению монокристаллов. Были получены монокристаллы, пригодные для РСА, для комплекса нитрата уранила с изопропилзамещённым пиридин дифосфонатом **iPr-PO-Pyr** (Таблица 1). Попытки вырастить монокристаллы комплекса нитрата уранила с **L3** оказались безуспешными, вероятно, из-за стерических затруднений, создаваемых объёмными 2-этилгексильными заместителями, препятствующими кристаллизации. Монокристаллы были синтезированы методом медленного испарения растворителей из раствора комплекса нитрата уранила и **iPr-PO-Pyr** в смеси ацетонитрила, этанола и толуола в соотношении 1:1:1.

В полученном комплексе атом урана (КЧ = 8) координирован с экстрагентом через один атом кислорода Р=О группы (U-O 2,379(4) Å), при этом пиридиновый азот не участвует в комплексообразовании. Такая координация приводит к образованию полимерных цепочек, состоящих из [UO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> и экстрагента (Рисунок 6). Атомы кислорода фосфонатной группы Р=О экстрагента находятся в гош-конформации, вследствие чего полимерные цепочки принимают форму зигзага (Рисунок 6б).

Кристаллическая упаковка характеризуется слабыми непрямыми взаимодействиями (Рисунок 6в).

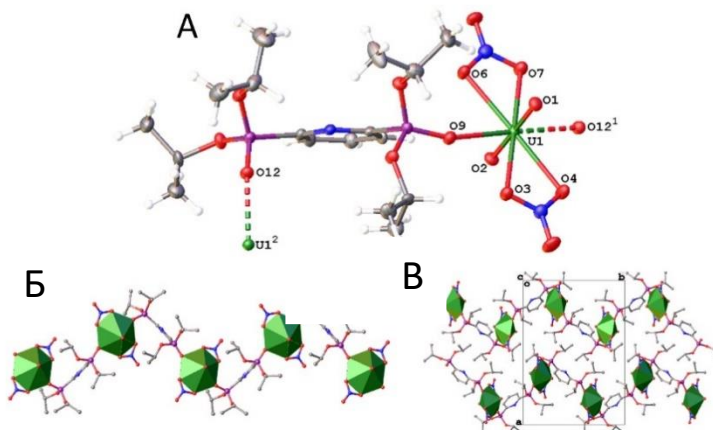


Рисунок 6 – Данные РСА для комплекса U(VI)-iPr-PO-Pyr. (А) Кристаллическая структура комплекса. (Б) Фрагмент полимерной цепи. (В) Фрагмент кристаллической упаковки

*Оценка состава комплексов нитрата уранила с экстрагентами на основе пиридина в растворе*

*Определение состава комплексов нитрата уранила с экстрагентами на основе пиридина в растворе: квантово-химические расчёты*

В первую очередь предположили возможные модели экстрагируемых комплексов и рассчитали их энергии комплексообразования (Таблица 3). Среди выбранных моделей наименьшей энергией обладают комплексы (2), (4) и (5), что указывает на возможность образования комплексов со стехиометрией U:L3 1:1, 1:2 и 3:2.

Таблица 3 – Энергии комплексообразования ( $\Delta E$ , ккал моль<sup>-1</sup>), приходящиеся на 1 атом урана

| Реакция                                              | $\Delta E$ , ккал моль <sup>-1</sup> |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| (1) $L + 1UO_2(NO_3)_2 = [LUO_2NO_3]NO_3$            | -29,6                                |
| (2) $L + 1UO_2(NO_3)_2 = [LUO_2(NO_3)_2]$            | <b>-39,9</b>                         |
| (3) $L + 2UO_2(NO_3)_2 = [LUO_2NO_3][UO_2(NO_3)_3]$  | -35,9                                |
| (4) $2L + 1UO_2(NO_3)_2 = [L_2UO_2](NO_3)_2$         | <b>-42,0</b>                         |
| (5) $2L + 3UO_2(NO_3)_2 = [L_2UO_2][UO_2(NO_3)_3]_2$ | <b>-42,2</b>                         |

Вероятно, из-за малого размера экстрагента  $UO_2^{2+}$  способен удерживать оба нитрата во внутренней координационной сфере с образованием комплекса  $[L3UO_2(NO_3)_2]$  (2). При этом перемещение второго нитрата во внешнюю координационную сферу

приводит к увеличению энергии на  $10,3 \text{ ккал моль}^{-1}$  (1). Можно предположить, что все три типа комплексов (2), (4) и (5) одновременно образуются в органической фазе в процессе экстракции, в результате чего соотношение U:L3 немного превышает 1:1,5, что наблюдается на изотерме экстракции.

*Определение состава комплексов нитрата уранила с экстрагентами на основе пиридина в растворе: тонкая структура спектра рентгеновского поглощения (EXAFS)*

Так же, как и в случае с тетрадентатными экстрагентами на основе фенантролина, для исследования координации уранил катиона в растворе были зарегистрированы спектры EXAFS на L<sub>3</sub>-крае урана. Для анализа полученных спектров также применяли линейно-комбинационный анализ. С тридентатными экстрагентами однозначных данных о типах экстрагируемых комплексов нет, поэтому при анализе EXAFS данных рассматривались все предложенные теоретические модели (1) – (5) (Таблица 3).

Для определения компонент, вносящих значимый вклад в экспериментальный спектр перед линейно-комбинационным анализом, был проведен анализ экспериментального спектра EXAFS комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L3}$  методом главных компонент. Следует отметить, что для  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  использовались экспериментальные спектры, представленные А. Икедой и коллегами [7], EXAFS спектры для теоретических моделей (1), (2) и (4) моделировались с помощью программы FEFF 8.5. Три компоненты:  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ , (2) и (4) - вносят значимый вклад в сигнал, тогда как компонентой (1) можно пренебречь. Далее проводили линейно-комбинационный анализ в  $k$ -пространстве в диапазоне от 2,5 до  $11 \text{ \AA}^{-2}$  с использованием трёх стандартов: экспериментального спектра  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и теоретических спектров (2) и (4). На Рисунке 7 представлен экспериментальный спектр  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L3}$  в сравнении со спектром  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ , теоретическими моделями (1), (2) и (4) и спектром, полученным в результате линейно-комбинационного анализа. Экспериментальный спектр наилучшим образом описывается как комбинация тринитрат уранил-катиона с наибольшим вкладом 67% и моделями (4) и (2) с равными вкладами 16 и 17%, соответственно (Таблица 4). С учётом, что комплекс (5) является линейной комбинацией  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и (4), по результатам EXAFS можно предположить одновременное существование комплексов (2), (4) и (5) в органической фазе после экстракции. Состав комплексов, образующихся при насыщении ураном(VI) тридентатного экстрагента на основе пиридина, оказался более сложным, чем в случае тетрадентатных экстрагентов на основе фенантролина. В случае последних, совокупность спектроскопических данных указывает на образование комплексов вида  $\{[\text{AnO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ , как в твёрдой фазе, так и в органическом растворе.

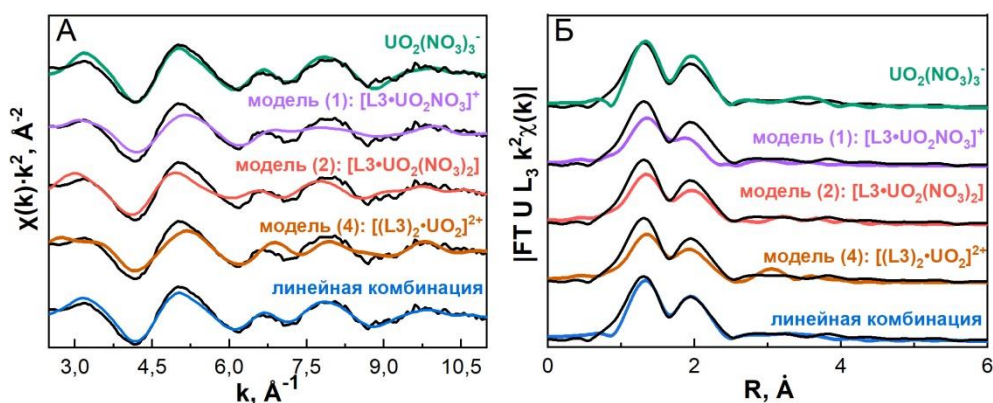


Рисунок 7 – EXAFS спектры на  $L_3$ -крае урана для комплекса  $UO_2(NO_3)_3 \cdot L3$  (чёрная кривая) в сравнении с теоретическими спектрами моделей (1, фиолетовая кривая), (2, красная кривая), (4, оранжевая кривая) и их линейной комбинацией (синяя кривая). (А) Спектры в  $k$ -пространстве. (Б) Фурье-трансформанты спектров

Таблица 4 – Результаты линейного комбинационного анализа EXAFS спектров комплексов  $UO_2(NO_3)_3 \cdot L3$ . R-factor= 0,069

| Компоненты                    | Вклад           |
|-------------------------------|-----------------|
| $[UO_2(NO_3)_3]^-$            | $0,67 \pm 0,05$ |
| $[2L3 \cdot UO_2]^{2+}$ (4)   | $0,17 \pm 0,05$ |
| $[L3 \cdot UO_2(NO_3)_2]$ (2) | $0,16 \pm 0,09$ |

Ёмкость по отношению к U(VI) для тетрадентатных экстрагентов на основе 1,10-фенантролина выше, чем для тридентатных на основе пиридина, что объясняется образованием комплекса в виде ионных пар, содержащих уран в катионной и анионной частях в случае тетрадентатных экстрагентов. Данный случай наглядно демонстрирует, как структура комплекса в органической фазе влияет на экстракционные параметры системы. В дальнейшем исследования были сосредоточены на тетрадентатных экстрагентах, обладающих высокой ёмкостью по урану.

#### Исследование влияния растворителя на механизм экстракции U(VI) тетрадентатными экстрагентами

Как было показано ранее, объёмные тетрадентатные экстрагенты экстрагируют макроколичества уранил-катиона по сольватно-анионообменному механизму с образованием комплексов  $U:L=2:1$  со структурой ионной пары  $\{[UO_2L(NO_3)]^+[UO_2(NO_3)_3]^- \}$ . Данный результат был получен в полярном растворителе Ф3. Однако, тип образуемых комплексных соединений и экстракционная ёмкость зависят от полярности среды. В связи с этим экстракционные и координационные свойства тетрадентатных экстрагентов (на примере экстрагента **PhenCl**, Таблица 1) по отношению к уранил-катиону были изучены в растворителях различной полярности.

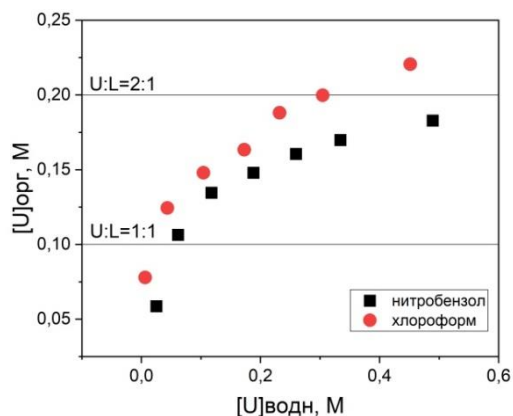


Рисунок 8 – Изотермы насыщения  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  в 3 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  экстрагентом **PhenCl** в хлороформе и нитробензоле

В первую очередь получали изотермы насыщения при экстракции  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  в 3 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  раствором 0,1 моль·л<sup>-1</sup> экстрагента в растворителях разной полярности: хлороформе, нитробензоле, октаноле и толуоле. В октаноле во всех случаях образовывалась третья фаза. Изотермы насыщения для хлороформа и нитробензола представлены на Рисунке 8. Нитробензол более полярный, чем ФЗ; хлороформ, наоборот, менее полярный. Тем не менее, в обоих растворителях при насыщении наблюдается

соотношение металл:экстрагент 2:1. Таким образом, можно сказать, что и в более полярном нитробензоле и в менее полярном хлороформе экстракция U(VI) происходит с образованием комплекса типа  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ .

В наименее полярном из рассматриваемых растворителей – толуоле, в результате экстракции наблюдается расслоение системы на три жидкие фазы, две из которых – «тяжёлая» и «лёгкая» – органические, в объёмном соотношении 1:0,8:0,2, соответственно. «Тяжёлая» фаза представляла собой тяжёлую маслянистую жидкость. «Лёгкая» фаза представляла собой «стандартную» органическую фазу.

Для обеих органических фаз после экстракции в толуоле регистрировали спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах и ИК-спектры (Рисунок 9). Стоит отметить, что положение основных полос колебаний в спектрах совпадает, так же, как и положение пиков в спектрах поглощения в УФ- и видимом диапазонах. В спектре для «тяжёлой» фазы наблюдаются некоторые колебания, отсутствующие в спектре для «лёгкой» фазы, что может быть связано с большей концентрацией комплекса в «тяжёлой» фазе, и, как следствие, большей интенсивностью всех полос колебаний. Совпадение положений полос колебаний в ИК- спектре и спектрах поглощения в УФ- и видимом диапазоне свидетельствует об образовании одинакового типа комплексов в обеих органических фазах.

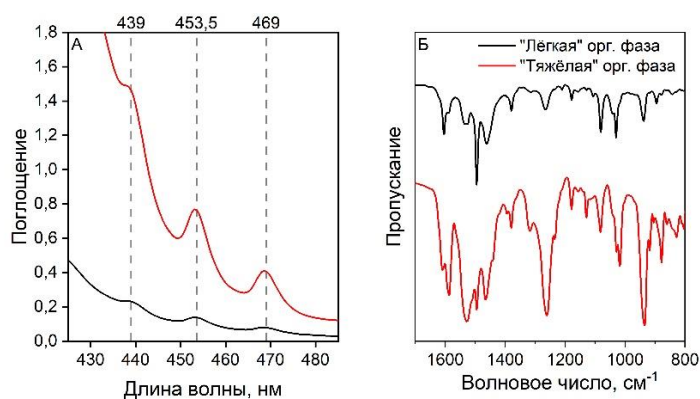
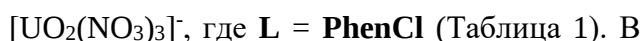


Рисунок 9 – Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах (А) и ИК спектры (Б) двух органических фаз: «лёгкой» и «тяжёлой» - после экстракции 1 моль•л<sup>-1</sup> UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 3 моль•л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> экстрагентом 0,1 моль•л<sup>-1</sup> **PhenCl** в толуоле

Для определения состава образующихся комплексов в обеих органических фазах, моделировали колебательные ИК спектры для различных предполагаемых комплексов:



В экспериментальном спектре присутствуют колебания нитрат аниона – внешнесферного и внутрисферного (от нитрата, который входит в состав комплекса). Колебания внешнесферного нитрат-аниона проявляются в спектре как симметричные (1017 см<sup>-1</sup>) и асимметричные (1266 см<sup>-1</sup> и 1317 см<sup>-1</sup>). В расчётных спектрах отдельно катиона [UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, аниона [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и комплексе {[UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>} их нет, поскольку нет внешнесферного нитрат аниона. В расчётном спектре для модели

[UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>) эти колебания присутствуют, что свидетельствует в пользу образования данного комплекса в обеих органических фазах. Поскольку полосы колебаний в ИК спектре и полосы поглощения уранил-катиона в УФ- и видимом диапазонах совпадают для «тяжёлой» и «лёгкой» органических фаз, можно сделать вывод, что обе фазы представляют собой комплексы состава [UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Таким образом, неполярный растворитель плохо стабилизирует ионную пару.

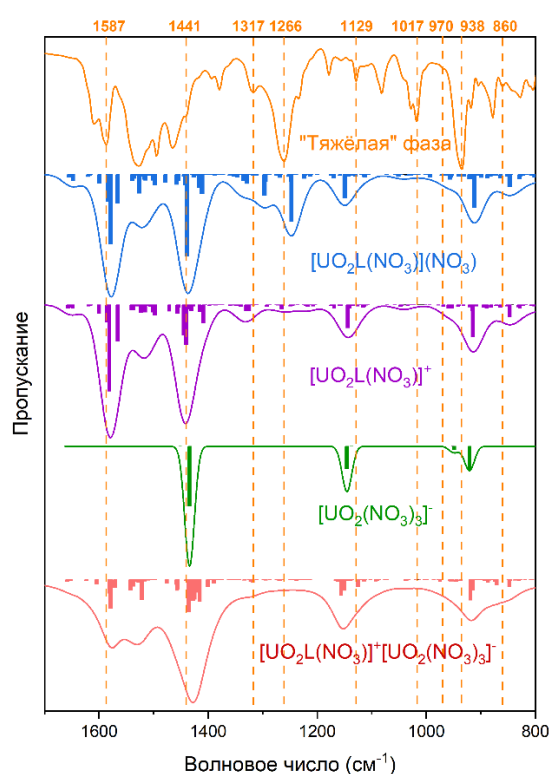
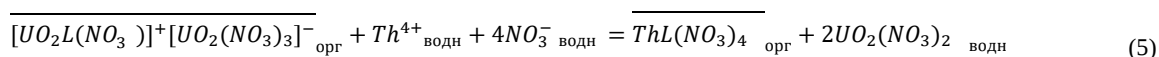
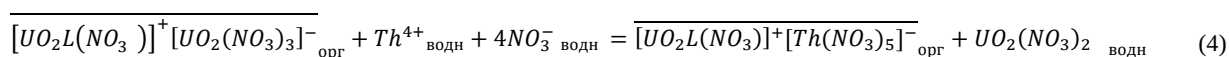


Рисунок 10 – Экспериментальный ИК спектр «тяжёлой» органической фазы в сравнении с расчётными ИК спектрами для моделей: [UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, [UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и {[UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>}. L = **PhenCl**. Расчётные спектры получены в приближении LANL2DZ/B3LYP/CPCM(толуол)

## Исследование экстракции и координации Th(IV) тетрадентатными экстрагентами в присутствии U(VI)

Переработка ядерного топлива включает в себя разделение урана и плутония. По этой причине при разработке новых экстракционных систем необходимо исследовать совместное выделение U(VI) и Pu(IV) из ОЯТ и их последующее разделение. Как неоднократно упоминалось выше, важно устанавливать экстракционные параметры при макроконцентрациях урана. Содержание плутония в растворе ОЯТ достигает единиц грамм. Для этого необходимо исследовать поведение актинида(IV), как минорного компонента, в присутствии макроколичеств урана(VI). Можно предположить два механизма реакции – образование комплексного аниона в составе ионной пары (4) или хелатирование экстрагентом (5):



Перед проведением экспериментов с плутонием(IV) были выполнены предварительные исследования с его легко доступным аналогом — торием(IV). В качестве экстрагента выбрали один из представителей фенантролин диамидов – N,N,N',N'-тетрабутил-диамид 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты.

Для исследования возможности образования смешанных комплексов, органические фазы после экстракции: «ненасыщенную» по урану (полученную при экстракции 0,08 моль·л<sup>-1</sup> UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с 0,1 моль·л<sup>-1</sup> **TBuPhenCl** в Ф3) и «насыщенную» по урану (полученную при экстракции 1 моль·л<sup>-1</sup> UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с 0,1 моль·л<sup>-1</sup> **TBuPhenCl** в Ф3), промывали нитратом тория и регистрировали спектры поглощения в УФ- и видимой областях. На Рисунке 11 представлены спектры поглощения органических фаз, «насыщенной» и «ненасыщенной» по урану(VI), до и после промывки нитратом тория. Следует отметить, что в случае промывки Th(IV) органической фазы, насыщенной по урану(VI): а) концентрация урана в органической фазе уменьшается вдвое, что свидетельствует в пользу реакции (4); б) полосы поглощения урана смещаются в длинноволновую область, соответствующую [UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> – 469,5 и 463 нм, что указывает на возможное присутствие как [UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, так и [UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> в органической фазе после промывки Th(IV). Таким образом, можно предположить, что реакция (4) реализуется в случае промывки Th(IV) органической фазы, содержащей [UO<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> – анионная часть ионной пары

замещается на комплексный анион пентанитрата тория, а катионная часть остается неизменной.

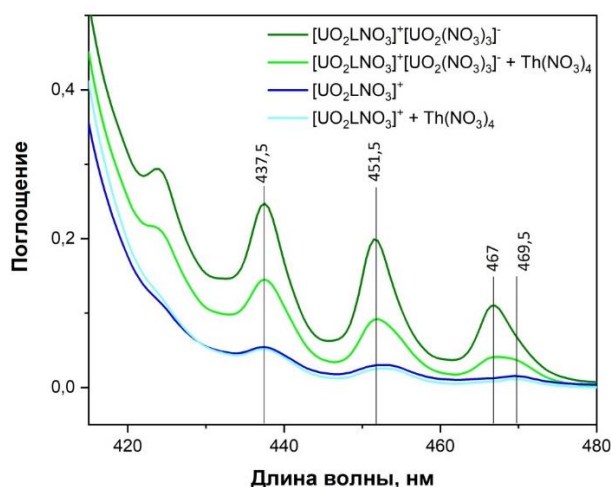


Рисунок 11 – Спектры поглощения комплексов  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$  до (тёмно-зелёная и тёмно-синяя кривые, соответственно) и после (светло-зелёная и светло-голубая кривые, соответственно) промывки нитратом тория

Таблицах 5 и 6 представлены коэффициенты распределения урана(VI), тория(IV) и плутония(IV) при одновременной экстракции из азотнокислых растворов. Th(IV) практически не переходит в органическую фазу вне зависимости от концентрации азотной кислоты. В отличие от тория(IV), плутоний(IV) экстрагируется из 3 моль  $\text{л}^{-1}$  азотной кислоты в присутствии избытка урана(VI), что можно связать с большей жёсткостью катиона  $\text{Pu}^{4+}$ , обусловленной меньшим ионным радиусом атома плутония по сравнению с атомом тория. При экстракции из 0,5 моль  $\text{л}^{-1}$   $D(\text{Pu}) < 1$  и фактор селективности между ураном(VI) и плутонием(IV) составляет 10, что позволяет разделить эти элементы. Таким образом, показана принципиальная возможность совместной экстракции урана(VI) и плутония(IV) из 3 моль  $\text{л}^{-1}$  азотной кислоты с дальнейшим разделением промывкой разбавленной азотной кислотой.

Таблица 5 – Коэффициенты распределения урана(VI) и тория(IV) в зависимости от концентрации азотной кислоты.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4] = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ .  $[\text{L1}] = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в Ф3

| $[\text{HNO}_3]$ , моль $\text{л}^{-1}$ | 0,5  | 1   | 2   | 3   | 4    | 5   |
|-----------------------------------------|------|-----|-----|-----|------|-----|
| $D_{\text{U}}$                          | 0,2  | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,4  | 0,2 |
| $D_{\text{Th}}$                         | 0,03 | 0,1 | -   | -   | 0,07 | 0,2 |

Таблица 6 – Коэффициенты распределения урана(VI) и плутония(IV) в зависимости от концентрации азотной кислоты.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] = 0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4] = 0,008 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в 0,5 и 3 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ .  $[\text{L2}] = 0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в Ф3

|                | 0,5 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ | 3 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ |
|----------------|--------------------------------|------------------------------|
| $D(\text{U})$  | 1                              | 3                            |
| $D(\text{Pu})$ | 0,1                            | 4                            |

Напротив, в случае ненасыщенной органической фазы, ненасыщенной по урану(VI), в которой присутствуют только комплексы  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]^+\text{NO}_3^-$ , промывка нитратом тория не приводит к сдвигу полос и практически не происходит реэкстракции урана в водную фазу.

В ОЯТ U(VI) и Pu(IV) присутствуют одновременно, поэтому наибольший интерес представляет именно одновременная экстракция U(VI) и Pu(IV) или его аналога Th(IV). В

## Заключение

Предложенные в данной работе экстракционные системы на основе диамидов и дифосфонатов фенантролина в полярном растворителе ФЗ позволяют экстрагировать до  $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  по урану, что сопоставимо с ёмкостью 30% ТБФ в керосине. При этом мольное содержание экстрагента в два раза меньше, чем урана, что связано с образованием иной пары состава  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ . В этих же условиях была показана принципиальная возможность проводить разделение урана и плутония. Таким образом, данные системы перспективны для дальнейших практических и фундаментальных исследований по разделению урана и плутония.

## Выводы

1. Показано, что в условиях избытка экстрагента над металлом в полярном растворителе ФЗ экстракция уранил-катиона тетрадентатными экстрагентами (на примере диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот) происходит с образованием комплексов  $\text{U:L}=1:1$  со структурой ионной пары  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+\text{NO}_3^-\}$ .

2. Показано, что в условиях избытка металла над экстрагентом в полярном растворителе ФЗ экстракция уранил-катиона объёмными тетрадентатными экстрагентами (диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 1,10-фенантролин-2,9-дифосфонатов) происходит по новому механизму, который является комбинацией сольватного и анионообменного механизмов с образованием комплексов  $\text{U:L}=2:1$  со структурой ионной пары  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ .

3. Показано, что при экстракции макроколичеств урана(VI) тридентатными экстрагентами, на примере пиридиндифосфонатов, образуются комплексы с соотношением  $\text{U:L}=1:1,5$ . Совокупностью спектроскопических методов (спектроскопия поглощения в УФ- и видимом диапазонах, EXAFS) и квантово-химических расчётов показано образование смеси комплексов  $[\text{L}_2\text{UO}_2](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{L}_2\text{UO}_2][\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3)$  в органическом растворе.

4. Установлено влияние полярности растворителя на экстракцию уранил-катиона тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина. Аналогично растворителю ФЗ, в нитробензоле и хлороформе уран(VI) экстрагируется по сольватно-анионообменному механизму с образованием ионных пар  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ . В углеводородных растворителях наблюдается образование третьей фазы при экстракции.

5. В ходе последовательной экстракции урана(VI) затем тория(IV) происходит образование смешанной ионной пары  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]^- \}$ . Экстракция тория(IV) в присутствии избытка урана(VI) не происходит.

6. В ходе экстракции плутония(IV) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в присутствии макроколичеств урана(VI) реализуется фактор селективности равный 10.

#### **Публикации автора с соавторами по теме диссертации**

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

1. **Gutorova S.V.**, Modern Trends in Spent Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Fractionation / Gutorova S.V., Logunov M.V., Voroshilov Yu.A., Babain V.A., Shadrin A.Yu, Podoynitsyn S.V., Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A., Ustynyuk Yu.A., Lemport P.S., Nenajdenko V.G., Voronina A.V, Volkovich V.A., Polovov I.B., Dvoeglazov K.N., Mochalov Yu.S., Vidanov V.L., Kascheev V.A., Zaikov Yu.P, Kovrov V.A., Holkina A.S., Suntsov D.Yu, Filimonova E.D., Shmidt O.V., Volk V.I., Melentev A.B., Korchenkin K.K., German K.E., Pokhitonov Yu.A, Tananaev I.G., Pavlyukevich E.Yu., Bagautdinova O.A, Alekseenko V.N., Podrezova L.N., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kaptakov V.O., Tkachenko L.I., Kalmykov S.N. // Russian Journal of General Chemistry. — 2024. — Vol. 94, no 2 supplement— P. S243–S430. <https://doi.org/10.1134/S1070363224150015> (WoS, JIF = 0,9, Q4, п.л. 11,75/10%)

2. **Gutorova S.V.**, Disclosing the mechanism of uranium(VI) solvent extraction by polydentate ligands in a polar solvent: The role of ion pairs / Gutorova S.V., Novichkov D.A., Trigub A.L., Wang Q., Gerasimov M.A., Kalle P., Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Evsiunina M.V., Poliakova T.R., Averin A.A., Petrov V.G., Khvostov A.V., Kirsanova A.A., Borisova N.E., Matveev P.I.. Disclosing the mechanism of uranium(VI) solvent extraction by polydentate ligands in a polar solvent: The role of ion pairs // Journal of Molecular Liquids. — 2024. — Vol. 415, part B. — article number 126382. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126382> (WoS, JIF = 5,3, Q1, п.л. 0,625/60%)

3. **Gutorova S.V.**, Solvation-anionic exchange mechanism of solvent extraction: Enhanced U(VI) uptake by tetradentate phenanthroline ligands / Gutorova S.V., Matveev P.I., Lemport P.S., Novichkov D.A., Gloriov I.P., Avagyan N.A., Gudovanny A.O., Nelyubina Yu.V., Roznyatovsky V.A., Petrov V.G., Lyssenko K.A., Ustynyuk Yu.A., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G.// Inorganic Chemistry. — 2023. — Vol. 62, no. 1. — P. 487–496. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03571> (WoS, JIF = 4,3, Q1, п.л. 0,56/60%)

4. **Gutorova S.V.**, Structural insight into complexation ability and coordination of uranyl nitrate by 1,10-phenanthroline-2,9-diamides / Gutorova S.V., Matveev P.I., Lemport P.S., Trigub A.L., Pozdeev A.S., Yatsenko A.V., Tarasevich B.N., Konopkina E.A., Khult E.K.,

Roznyatovsky V.A., Nelyubina Yu.V., Isakovskaya K.L., Khrustalev V.N., Petrov V.S., Aldoshin A.S., Ustynyuk Yu.A., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G. // *Inorganic Chemistry*. — 2022. — Vol. 61, no. 1. — P. 384–398. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02982> (WoS, JIF = 4,3, Q1, п.л. 0,86/60%)

5. **Gutorova S.V.**, Evidence for the perchlorate anion coordination in the structure of uranyl cation complex with N,O-donor ligands in a solution: RMC-EXAFS study / Gutorova S.V., Matveev P.I., Trigub A.L., Lempert P.S., Kalmykov S.N. // *Crystallography reports*. — 2022. — Vol. 67, no 7. — P. 1152–1159. <https://doi.org/10.1134/S1063774522070203> (WoS, JIF = 0,6, Q4, п.л. 0,44/70%).

#### Список цитируемой литературы

1. Selective separation between  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{Pu}^{4+}$  by novel tetradentate chelate phenanthroline diamide ligand in 1-octanol / X.-F. Yang, F.-F. Li, P. Ren [et al.] // *Separation and Purification Technology*. — 2021. — Vol. 277. — № July. — P. 119521.
2. A new solvent system containing N,N'-diethyl-N,N'-ditolyl-2,9-diamide-1,10-phenanthroline in 1-(trifluoromethyl)-3-nitrobenzene for highly selective  $\text{UO}_2^{2+}$  extraction / X. Zhang, L. Yuan, Z. Chai, W. Shi // *Separation and Purification Technology*. — 2016. — Vol. 168. — P. 232-237.
3. Extraction kinetics of uranium(VI) and thorium(IV) with di(1-methylheptyl)methyl phosphonate from nitric acid medium using a Lewis cell / L. Song, Y. Liu, S. Ding [et al.] // *Separation and Purification Technology*. — 2019. — Vol. 217. — № February. — P. 258-264.
4. Excellent Selectivity for Actinides with a Tetradentate 2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline Ligand in Highly Acidic Solution: A Hard–Soft Donor Combined Strategy / C.-L. Xiao, C.-Z. Wang, L.-Y. Yuan [et al.] // *Inorganic Chemistry*. — 2014. — Vol. 53. — № 3. — P. 1712-1720.
5. Structural Insight into Complexation Ability and Coordination of Uranyl Nitrate by 1,10-Phenanthroline-2,9-diamides / S. V. Gutorova, P. I. Matveev, P. S. Lempert [et al.] // *Inorganic Chemistry*. — 2022. — Vol. 61. — № 1. — P. 384-398.
6. Efficient  $\text{UO}_2^{2+}$  extraction by DAPhens with asymmetric terminal groups: The molecular design, spectral titration, liquid-liquid extraction and mechanism study / H. Wang, T. Cui, J. Sui [et al.] // *Separation and Purification Technology*. — 2022. — Vol. 282. — № PA. — P. 120046.
7. Structural determination of individual chemical species in a mixed system by iterative transformation factor analysis-based X-ray absorption spectroscopy combined with UV-visible absorption and quantum chemical calculation / A. Ikeda, C. Hennig, A. Rossberg [et al.] // *Analytical Chemistry*. — 2008. — Vol. 80. — № 4. — P. 1102-1110.
8. Speciation of Uranyl Nitrate Complexes in Acetonitrile and in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / K. Servaes, C. Hennig, I. Billard [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2007. — Vol. 2007. — № 32. — P. 5120-5126.
9. A comparison of the extraction of carrier-free  $^{176}\text{W}$ ,  $^{177}\text{W}$  and  $^{99}\text{Mo}$  with that of U, Th, Am, Cm, La, Ce, Tm, Yb, Lu and Hf into Aliquat 336 in toluene from nitric, phosphoric, and sulphuric acid media / M. Johansson, J. Alstad, J. P. Omtvedt, G. Skarnemark // *Radiochimica Acta*. — 2003. — Vol. 91. — № 6. — P. 351-355.
10. R. Shabana, H. R. On Use of Quaternary Ammonium Nitrate: 1. Separation of Uranium and Fission Products / H. R. R. Shabana // *Radiochim. Acta*. — 1976. — Vol. 23. — № s.3–4. — P. 148.

11. Selective cloud point extraction of uranium from thorium and lanthanides using Cyanex 301 as extractant / H. Liang, Q. Chen, C. Xu, X. Shen // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 210. – № August 2018. – P. 835-842.

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность:

Матвееву Петру Игоревичу, научному руководителю, который направлял автора в исследованиях и стал для автора примером современного учёного, отличающегося искренней любознательностью и «горящими глазами»,

Лемпорту Павлу Сергеевичу за предоставленные для работы экстрагенты,

Петрову Владимиру Геннадьевичу за небезучастное отношение к исследованиям автора и ценные советы,

Соавторам, кто помогал в спектроскопических исследованиях, а именно – Тригубу Александру Леонидовичу и Новичкову Даниилу Андреевичу за проведение ХАС-исследований; Герасимову Михаилу Алексеевичу и Евсюниной Марии Валерьевне за помощь в проведении анализов с использованием ИСП-МС, Калле Паулине, Яценко Александру Васильевичу и Нелюбиной Юлии Владимировне за исследование полученных монокристаллов рентгеноструктурным анализом, Аверину Алексею Александровичу и Поляковой Татьяне Романовне за проведение КР-спектроскопических исследований, Крот Анне Дмитриевне за проведение ИК-спектроскопических исследований, Борисовой Наталье Евгеньевне за проведение ЯМР исследований,

Поздееву Антону Сергеевичу за проведение квантово-химических расчётов,

Студентам, кто помогал с проведением экспериментов в рамках курсовых и магистерских работ: Ван Цюши, Медведевой Марии и Безбородовой Алине,

Борисовой Наталье Евгеньевне, Орловой Марине Алексеевне и Чернышевой Марии Григорьевне за рецензирование работы,

Семье за терпение, любовь и потраченные время и силы на вычитывание опечаток в рукописи автора,

И, наконец, Химическому факультету МГУ и сотрудникам кафедры радиохимии за возможность выполнения работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2024-534).