

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

Кафедра радиохимии

*На правах рукописи*



Гуторова Светлана Витальевна

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

1.4.13 Радиохимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Матвеев П.И.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Обозначения и сокращения .....                                                      | 5  |
| 1. Введение.....                                                                    | 8  |
| 2. Обзор литературы .....                                                           | 13 |
| 2.1. Жидкостная экстракция на начальных стадиях ядерного топливного цикла.....      | 13 |
| 2.2. Жидкостная экстракция в закрытом ядерном топливном цикле.....                  | 16 |
| 2.2.1. PUREX-процесс .....                                                          | 17 |
| 2.2.2. GANEX-процесс .....                                                          | 18 |
| 2.2.3. COEX .....                                                                   | 20 |
| 2.2.4. UREX .....                                                                   | 20 |
| 2.3. Ториевый топливный цикл .....                                                  | 21 |
| 2.3.2. Добыча тория .....                                                           | 22 |
| 2.4. Прогресс в исследовании экстрагентов для извлечения и разделения урана(VI).... | 25 |
| 2.4.1. Фосфорорганические соединения .....                                          | 25 |
| 2.4.2. Производные каликсаренов.....                                                | 26 |
| 2.4.3. Амидные экстрагенты .....                                                    | 28 |
| 2.4.4. Бис-триазиновые-производные .....                                            | 29 |
| 2.4.5. Фенантролиновые производные .....                                            | 31 |
| 2.5. Заключение .....                                                               | 33 |
| 3. Экспериментальная часть.....                                                     | 35 |
| 3.1. Реагенты и материалы .....                                                     | 35 |
| 3.2. Жидкостная экстракция .....                                                    | 37 |
| 3.3. Спектроскопия поглощения в УФ- и видимом диапазоне .....                       | 41 |
| 3.4. Спектроскопия рентгеновского поглощения .....                                  | 41 |
| 3.5. Рентгеноструктурный анализ .....                                               | 42 |
| 3.6. КР-спектроскопия.....                                                          | 43 |
| 3.7. ИК спектроскопия .....                                                         | 43 |
| 3.8. Квантово-химические расчёты.....                                               | 43 |
| 4. Результаты и обсуждение.....                                                     | 45 |

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1. Исследование экстракции и координации U(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в условиях избытка экстрагента над металлом.....              | 45 |
| 4.1.1. Экстракция микроколичеств U(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина.....                                                                    | 46 |
| 4.1.2. Рентгеноструктурный анализ комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты при соотношении 1:1 металл:экстрагент... | 47 |
| 4.1.3. Определение состава комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в растворе: спектрофотометрическое титрование .....       | 49 |
| 4.2. Исследование экстракции и координации U(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в условиях избытка металла над экстрагентом.....              | 51 |
| 4.2.1. Экстракция макроколичеств U(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина.....                                                                    | 51 |
| 4.2.2. Рентгеноструктурный анализ комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты .....                                    | 54 |
| 4.2.3. Определение состава комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в растворе.....                                           | 55 |
| 4.2.3.1. Спектроскопия поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях .                                                                                                | 56 |
| 4.2.3.2. КР-спектроскопия.....                                                                                                                                           | 59 |
| 4.2.3.3. Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS).....                                                                                                              | 60 |
| 4.3. Исследование экстракции и координации U(VI) тридентатными экстрагентами на основе пиридина .....                                                                    | 62 |
| 4.3.1. Экстракция U(VI) тридентатными экстрагентами на основе пиридина.....                                                                                              | 62 |
| 4.3.2. Рентгеноструктурный анализ комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с тетра-(изопропил)-пиридин-2,6-дифосфонат.....                                                | 63 |
| 4.3.3. Оценка состава комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с экстрагентами на основе пиридина в растворе .....                                                        | 64 |
| 4.3.3.1. Спектроскопия поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях .                                                                                                | 65 |
| 4.3.3.2. Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS).....                                                                                                              | 65 |
| 4.3.4. Обсуждение возможных форм экстрагируемых комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с тетра-(2-этил-гексил)-пиридин-2,6-дифосфонатом .....                           | 69 |
| 4.4. Исследование влияния растворителя на механизм экстракции U(VI) тетрадентатными экстрагентами .....                                                                  | 70 |

|                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.1. Исследование экстракции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в хлороформе, октаноле, нитробензоле и толуоле .....                                                                                                              | 71  |
| 4.4.2. Определение структуры комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-фенил)-диамидом 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты в растворе: инфракрасная (ИК) спектроскопия ..... | 73  |
| 4.5. Исследование экстракции и координации Th(IV) тетрадентатными экстрагентами в присутствии U(VI) .....                                                                                                                     | 76  |
| 4.5.1. Спектроскопия поглощения в УФ- и видимом диапазоне .....                                                                                                                                                               | 76  |
| 4.5.2. КР-спектроскопия .....                                                                                                                                                                                                 | 77  |
| 4.5.3. Реэкстракция органической фазы, содержащей Th(IV) и U(VI) азотной кислотой .....                                                                                                                                       | 78  |
| 4.5.4. Экстракции Th(IV) тетрадентатными экстрагентами в присутствии макроколичеств U(VI) .....                                                                                                                               | 79  |
| 4.5.5. Экстракции Pu(IV) тетрадентатными экстрагентами в присутствии макроколичеств U(VI) .....                                                                                                                               | 80  |
| 5. Заключение.....                                                                                                                                                                                                            | 82  |
| 6. Выводы .....                                                                                                                                                                                                               | 85  |
| 7. Список литературы.....                                                                                                                                                                                                     | 86  |
| Приложение.....                                                                                                                                                                                                               | 96  |
| Благодарности .....                                                                                                                                                                                                           | 105 |

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ВАО – высокоактивные отходы

ЗЯТЦ – замкнутый ядерный топливный цикл

ИК – инфракрасный

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния

МА – минорные актиниды

ОЯТ – отработанное ядерное топливо

ПД – продукты деления

РЗЭ – редкоземельные элементы

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТВС – тепловыделяющая сборка

ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент

ТБФ (ТВР) – три(н-бутил)фосфат

УФ – ультрафиолетовый

ФЗ – мета-нитробензотрифторид

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЯТЦ – ядерно-топливный цикл

AMEX – извлечение с помощью амина, AMine Extraction

ВТР – 2,6-бис(5,6-диалкил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин, Bis-Triazine-Pyridine

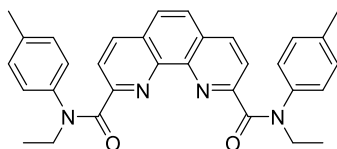
ВТВР – 6,6'-бис(5,6-диалкил-1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'-бипиридин, Bis-Triazine-Bipyridine

COEX – соизвлечение актинидов, CO-EXtraction of actinides

D – коэффициент разделения, Distribution ratio

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость

Et-Tol-DAPhen –

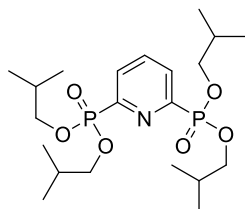


N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-2,9-  
диамид-1,10-фенантролином

EXAFS – тонкая структура спектра рентгеновского поглощения, Extended X-ray Absorption Fine Structure

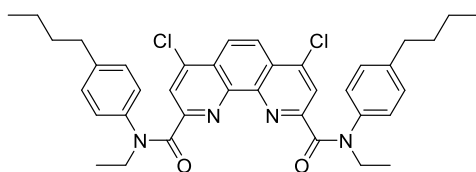
GANEX – групповое извлечение актинидов, Group ActiNide Extraction

iPr-PO-Pyr –



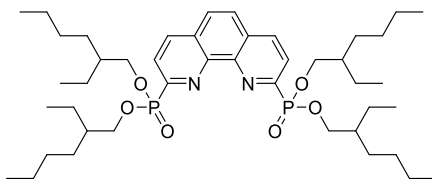
тетра-(изопропил)-пиридин-2,6-  
дифосфонат

L1 –



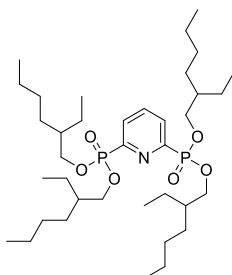
N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-бутил-  
фенил)-диамида 1,10- фенантролин-  
4,7-дихлор-2,9- дикарбоновой  
кислоты

L2 –



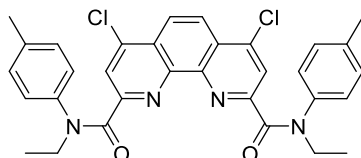
тетра-(2-этилгексил)(1,10-  
фенантролин-2,9-диил)дифосфонат

L3 –



тетра-(2-этил-гексил)-пиридин-2,6-  
дифосфонат

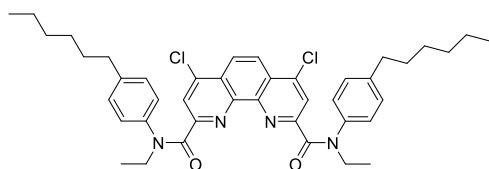
Me-PhenCl –



N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-метил-  
фенил)-диамида 1,10- фенантролин-  
4,7-дихлор-2,9- дикарбоновой  
кислоты

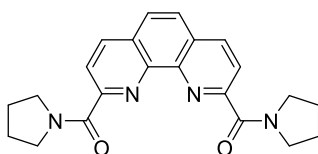
MOX – ядерное топливо, содержащее несколько видов оксидов делящихся материалов,  
Mixed Oxides fuel

PhenCl –



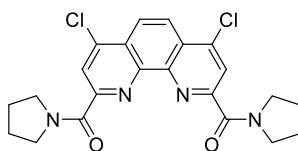
N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-  
фенил)-диамида 1,10- фенантролин-  
4,7-дихлор-2,9- дикарбоновой  
кислоты

PyrPhen –



N,N'-дипирролидин-диамида 1,10-  
фенантролин-2,9-дикарбоновой  
кислоты

PyrPhenCl –

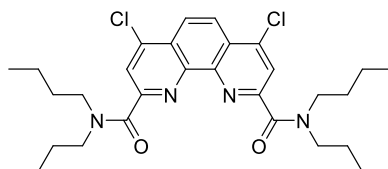


N,N'-дипирролидин-диамид 1,10-  
фенантролин-4,7-дихлор-2,9-  
дикарбоновой кислоты

PUREX – регенерация урана и плутония посредством экстракции, Plutonium Uranium Recovery by EXtraction

SF – фактор разделения, Separation Factor

TBuPhenCl –



N,N,N',N'-тетрабутил-диамид 1,10-  
фенантролин-4,7-дихлор-2,9-  
дикарбоновой кислоты

THOREX – переработка отработанного ториевого топлива, THORium-uranium Extraction

XAS – спектроскопия рентгеновского поглощения, X-ray Absorption Spectroscopy

# 1. ВВЕДЕНИЕ

## **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 ( $>0,1$  моль $\cdot$ 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); Х 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 объемом 14,2 усл. п. л.

### **Объем 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.

## 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Данный раздел диссертационной работы был подготовлен на основе публикации автора: S. V. Gutorova, M. V. Logunov, Yu. A. Voroshilov, V. A. Babain, A. Yu. Shadrin, S. V. Podoynitsyn, O. V. Kharitonov, L. A. Firsova, E. A. Kozlitsin, Yu. A. Ustynyuk, P. S. Lempert, V. G. Nenajdenko, A. V. Voronina, V. A. Volkovich, I. B. Polovov, K. N. Dvoeglazov, Yu. S. Mochalov, V. L. Vidanov, V. A. Kascheev, Yu. P. Zaikov, V. A. Kovrov, A. S. Holkina, D. Yu. Suntsov, E. D. Filimonova, O. V. Shmidt, V. I. Volk, A. B. Melentev, K. K. Korchenkin, K. E. German, Yu. A. Pokhitonov, I. G. Tananaev, E. Yu. Pavlyukevich, O. A. Bagautdinova, V. N. Alekseenko, L. N. Podrezova, V. V. Milyutin, N. A. Nekrasova, V. O. Kaptakov, L. I. Tkachenko, and S. N. Kalmykov. Modern Trends in Spent Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Fractionation // *Russian Journal of General Chemistry* — 2024. — Vol. 94, no 2 supplement — P. S243–S430. <https://doi.org/10.1134/S1070363224150015>

### 2.1. Жидкостная экстракция на начальных стадиях ядерного топливного цикла

Ядерный топливный цикл (ЯТЦ) – последовательность операций, начиная с добычи урана и заканчивая обращением с отработанным ядерным топливом (ОЯТ). (Рисунок 1). Существуют две схемы реализации ЯТЦ: открытый цикл, когда отработанное ядерное топливо захоранивается, и замкнутый цикл, когда ОЯТ перерабатывается с извлечением урана и плутония, которые затем возвращаются обратно в цикл [1].

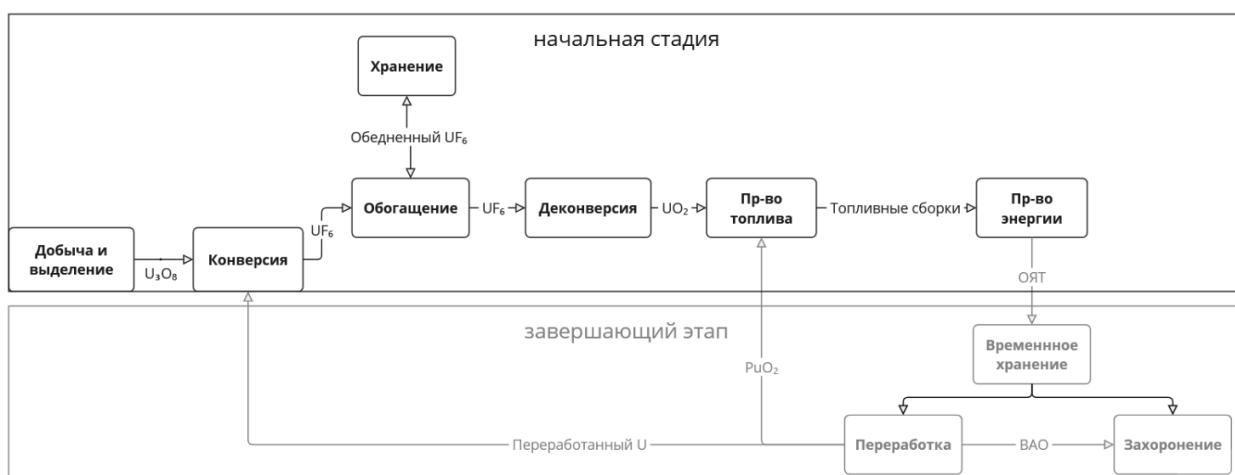
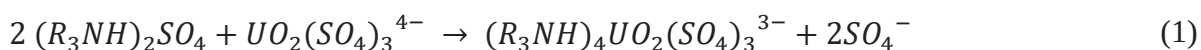


Рисунок 1 – Схема ядерного топливного цикла

#### Добыча и выделение урана

Ядерный топливный цикл начинается с добычи урана. Уран – основной компонент

ядерного топлива. Уран является литофильным, относительно распространенным элементом в земной коре (кларк 2,5 г т<sup>-1</sup>). Наиболее часто встречаемым уран-содержащим минералом является уранинит – UO<sub>2</sub> с примесью U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [2]. После добычи урановая руда дробится и измельчается в мельнице в тонкую суспензию, а затем выщелачивается в серной кислоте или раствором карбоната натрия, чтобы отделить уран от остальной породы. Затем его концентрируют за счет жидкостной экстракции или сорбции. Жидкостная экстракция является более предпочтительным методом концентрирования в промышленности. Поскольку после выщелачивания уран находится в растворе в анионной форме (UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> или UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>) [3], то для его извлечения используются анионообменные экстрагенты, в основном различные третичные амины, например, по реакции (1).



Также используется экстракция урана по сольватному механизму с использованием три(н-бутил)фосфат (ТБФ) в качестве экстрагента.

Обычно полученный таким образом U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> затем требует дальнейшей высокой очистки, аффинажа, из-за остатков примесей в руде [4]. Существуют различные процессы аффинажа, в том числе сверхкритическая экстракция углекислым газом, которая особенно подходит для фосфатных руд [5, 6]. Однако, наиболее часто используют в качестве экстрагента 30% ТБФ в керосине. Таким образом, уже на стадии добычи и выделения урана этапы концентрирования и аффинажа проходят с использованием методов жидкостной экстракции.

### **Конверсия в UF<sub>6</sub>**

Оксид урана, полученный после измельчения урана, не может напрямую использоваться в качестве топлива для ядерного реактора. Только 0,7 % природного урана представлена делящимся изотопом <sup>235</sup>U, а остальная часть – <sup>238</sup>U. Для поддержания цепной реакции требуется около 3,5-5% делящегося изотопа <sup>235</sup>U при использовании воды или углерода в качестве замедлителя. Поэтому для увеличения концентрации <sup>235</sup>U необходимо прибегнуть к физическому процессу, называемому обогащением урана. Этот процесс возможен в газовой фазе, единственное вещество способное существовать в газовой фазе в технологически приемлемых условиях – это гексафторид урана. Для его получения диоксид урана UO<sub>2</sub> сначала превращают в UF<sub>4</sub> за счёт гидрофторирования, затем окисляют с помощью F<sub>2</sub>, в результате чего получается UF<sub>6</sub> [7]. Из-за низкой потребности в газообразном фторе этот метод обычно предпочтительнее прямого

превращения оксидов во фториды. При твердофазных реакциях обычно образуются побочные продукты, которые также необходимо учитывать [8, 9]. Механизмы газофазных реакций были описаны ранее [10].

### **Обогащение**

В настоящее время в процессах обогащения урана преимущественно используются газовые центрифуги. Однако, существуют и альтернативные технологии, такие как газовая диффузия, которая широко использовалась в прошлом, а также лазерное и плазменное разделения, которые всё ещё находятся в стадии разработки [11]. Преимущество газоцентрифужного обогащения перед газодиффузионным состоит в более высоком коэффициенте разделения 1,3 против 1,003. Недостатком является конструкционная сложность и зависимость от условий эксплуатации.

### **Деконверсия и производство топлива**

После обогащения  $UF_6$  переводят в оксидную форму ( $UO_2$ ) для производства топлива. Одним из способов является гидролиз гексафторида урана в присутствии нитрата алюминия с получением нитрата уранила. Нитрат уранил затем извлекают из раствора с использованием ТБФ в керосине. На следующем этапе получают диуранат аммония и затем его отжигают в атмосфере водорода [12].

После получения чистого  $UO_2$ , его смешивают с пластификатором, прессуют, спекают и шлифуют для получения топливных таблеток. Для повышения стабильности и прочности ядерное топливо может быть легировано цирконием [13, 14, 15]. Полученные топливные таблетки загружают в тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы), представляющие собой тонкие металлические трубки, из которых потом собирают тепловыделяющие сборки (ТВС).

Для реакторов на быстрых нейтронах используют МОХ (Mixed OXides)-топливо. МОХ-топливо представляет собой смешанные оксиды урана и плутония. Степень обогащения урана при этом не так важна и на этом этапе возможно вовлекать обеднённый уран.

### **Производство энергии**

С точки зрения энергии нейтронов на данный момент используются два типа реакторов: реакторы на тепловых нейтронах и реакторы на быстрых нейтронах. Подавляющее большинство промышленных реакторов первого типа, на данный момент только два промышленных реактора на Белоярской АЭС работают на быстрых нейтронах.

В реакторах на тепловых нейтронах в качестве ядерного топлива используется диоксид урана  $UO_2$ , обогащённый изотопом  $^{235}U$  до уровня 3–5% (его естественное содержание составляет 0,72%). При захвате теплового нейтрона ядро  $^{235}U$  распадается на два более лёгких фрагмента с выделением огромного количества энергии (около 200 МэВ), как показано, например, в уравнении (2).



Нейтроны, образующиеся в результате этого процесса, обладают энергией в диапазоне  $10^5$ – $10^6$  эВ. Такие нейтроны не могут быть эффективно захвачены соседними атомами урана, поскольку их сечение захвата составляет менее 2 барн. Однако, при замедлении нейтронов до тепловых энергий (~0,03 эВ) сечение захвата увеличивается, что делает возможным поддержание цепной реакции. В реакторах на тепловых нейтронах в качестве замедлителя используется графит или вода. Изотоп  $^{238}U$  не делится при захвате тепловых нейтронов, но в результате последующих бета-минус-распадов и дополнительных захватов нейтронов он превращается в изотопы плутония (уравнение (3)). Эти изотопы также способны к делению и вносят вклад в общее энерговыделение реактора.



Топливные сборки, содержащие ядерное топливо, находятся в реакторе примерно 6 лет. За это время содержание изотопа  $^{235}U$  в топливе снижается до примерно 1%, и оно теряет способность поддерживать цепную реакцию. Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) содержит большое количество неотработанного урана (95,5%), короткоживущих продуктов деления (ПД) (3,3%), стабильных ПД (0,7%) и минорных актинидов (МА) (0,1%) [16]. Хотя содержание ПД и МА в ОЯТ невелико, их высокая радиоактивность может быть опасной для окружающей среды в течение миллионов лет. Попадание МА в природную среду и живые организмы является экополлютантным [17]. Поэтому для реализации замкнутого цикла главным является разработка передовых технологий переработки ОЯТ, позволяющих минимизировать опасность ОЯТ и обеспечить устойчивое развитие атомной энергетики.

## 2.2. Жидкостная экстракция в закрытом ядерном топливном цикле

Замкнутый ядерный топливный цикл (ЗЯТЦ) основывается на принципах фракционирования и трансмутации. Наиболее долгоживущие и радиотоксичные нуклиды

разделяются и выделяются на отдельные фракции. Невыгоревшие изотопы урана-235, урана-238 и плутония возвращаются в топливный цикл и используются для производства смешанного уран-плутониевого ядерного топлива (МОХ-топливо). Такой подход позволяет практически полностью реализовать потенциал природного урана [18, 19]. Разработка экологически безопасных методов и технологий переработки, утилизации и захоронения ОЯТ представляет собой серьёзную задачу. Основные существующие применяемые или разрабатываемые технологии переработки ОЯТ с целью извлечения урана и плутония рассмотрены ниже.

### 2.2.1. PUREX-процесс

Одна из основных стадий в замкнутом ЯТЦ, требующая селективного извлечения урана (и не только) – разделение ОЯТ. Используемый сегодня PUREX-процесс (Plutonium URanium EXtraction) был разработан в конце 1940-х годов. В качестве экстрагента используется три(н-бутил)фосфат (ТБФ), растворённый в алифатическом углеводороде [20]. На сегодняшний день он в той или иной степени реализован в нескольких странах. Упрощенная схема PUREX-процесса приведена на Рисунке 2.

После растворения топливных стержней в азотной кислоте, из органической фазы количественно экстрагируют Pu(IV) и U(IV) с помощью 30% раствора ТБФ в керосине. Затем плутоний восстанавливают до Pu(III). Коэффициент распределения Pu(III) составляет 0,008 против 1,55 для Pu(IV). Восстановление обычно осуществляется с помощью Fe(II), нитрата гидроксилamina или урана(IV). Использование Fe(II) неблагоприятно, поскольку в этом случае железо добавляется в ядерные отходы [21]. Преимущество четырёхвалентного урана в том, что он является более сильным восстановителем, чем нитрат гидроксилamina или Fe(II), а присутствие урана в технологическом потоке предотвращает образование дополнительных отходов. Недостатком U(IV) является то, что он легко окисляется до  $UO_2^{2+}$  в растворах азотной кислоты, поэтому U(IV) должен быть получен и стабилизирован. Обычно это достигается либо электрохимически, либо восстановлением водородом с помощью платинового (Pt) катализатора. Какой бы восстановитель ни был выбран, для предотвращения окисления Pu(III) необходимо использовать поглотитель азотной кислоты, например,  $N_2H_5^+$ . Затем уран можно селективно отделить разбавленной азотной кислотой. После выделения урана и плутония органическая фаза регенерирована и может быть использована повторно. Концентрация азотной кислоты в водной фазе должна тщательно контролироваться на этапе промывки, поскольку значения коэффициентов распределения плутония и урана сильно зависят от концентрации азотной кислоты [22].

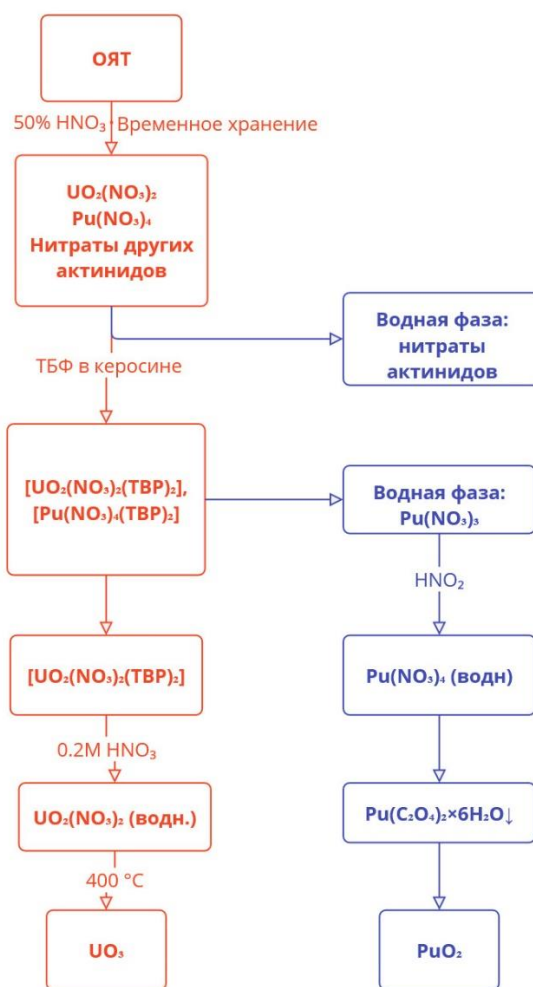


Рисунок 2 – Схема PUREX-процесса

### 2.2.2. GANEX-процесс

Процесс Group ActiNide Extraction (GANEX) считается перспективным для извлечения всех трансурановых элементов (Np, Pu, Am и Cm) вместе, без разделения (Рисунок 3) [23]. Этот процесс в том числе разработан для переработки термического МОХ-топлива и топлива для реакторов на быстрых нейтронах и способен работать с концентрациями 5-20 весовых % тяжелых металлов. В ходе GANEX-процесса сначала извлекают уран из растворённого топлива (GANEX-1, начальный процесс), оставляя трансурановые элементы и лантаноиды в водном рафинате. Затем следует второй цикл экстракции (GANEX-2), в котором экстрагируются Np, Pu, Am и Cm, а также оставшийся U [24].

GANEX-1 начинается с экстракции урана, который составляет основной компонент ОЯТ с содержанием около  $200-300 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $\geq 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). В этом процессе U(VI) извлекается с помощью N,N-ди-(этил-2-гексил)изобутирамида (DEHiBA, Рисунок 4), который обладает

высокой ёмкостью по отношению к урану [24]. Для второго этапа (GANEX-2) был выбран экстрагент N,N,N',N'-тетраоктил дигликоламид (TODGA, Рисунок 4) [25]. Однако недостатком является низкая ёмкость TODGA по отношению к Pu(IV). Поэтому в результате лабораторных испытаний была выбрана смесь 0,2 моль•л<sup>-1</sup> TODGA в сочетании с 0,5 моль•л<sup>-1</sup> N,N'-диметил-N,N'-октил-гексилэтокси-малонамида (DMDOHEMA, Рисунок 4). Такая смесь экстрагентов TODGA/DMDOHEMA обладает приемлемой ёмкостью и эффективностью для извлечения МА из ОЯТ (приемлемо при  $\leq 6$  моль•л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>) [26].

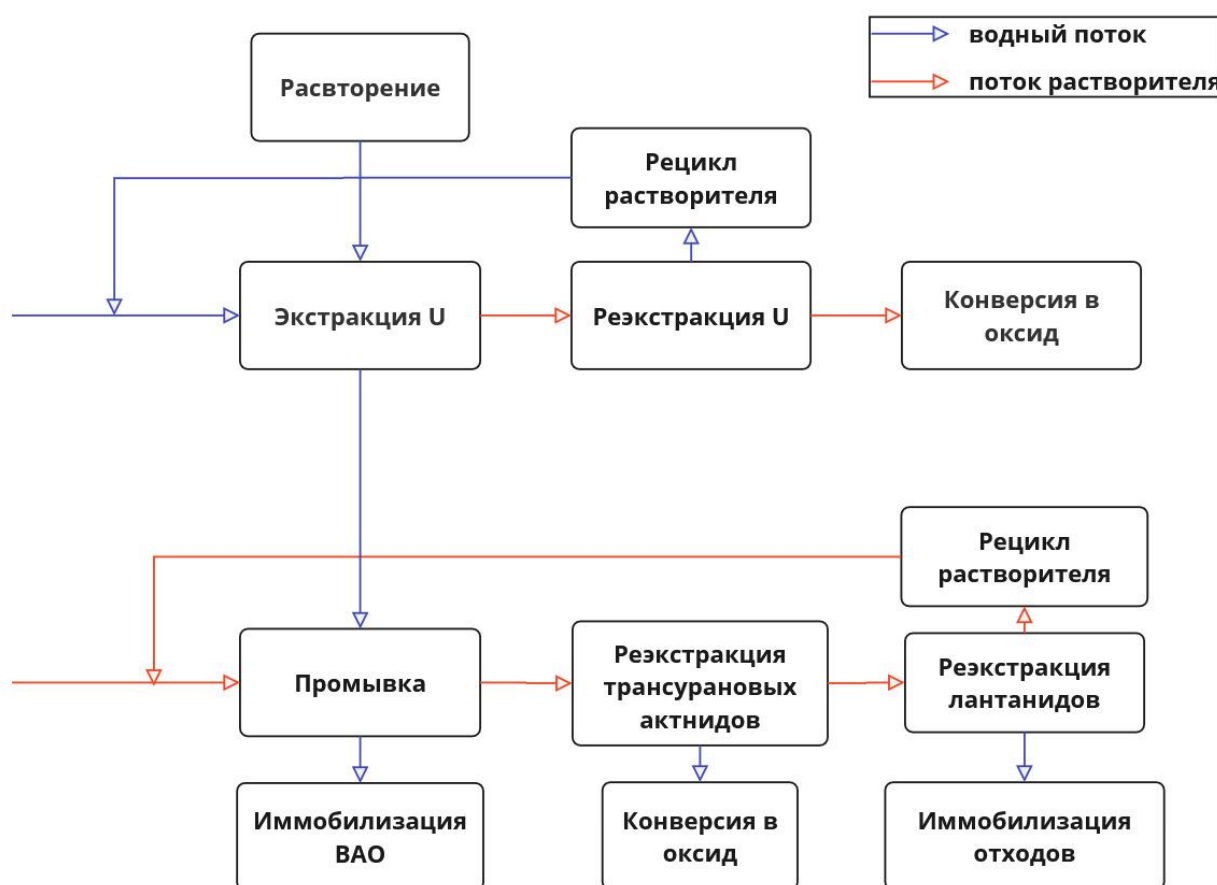


Рисунок 3 – Схема GANEX-процесса [26]

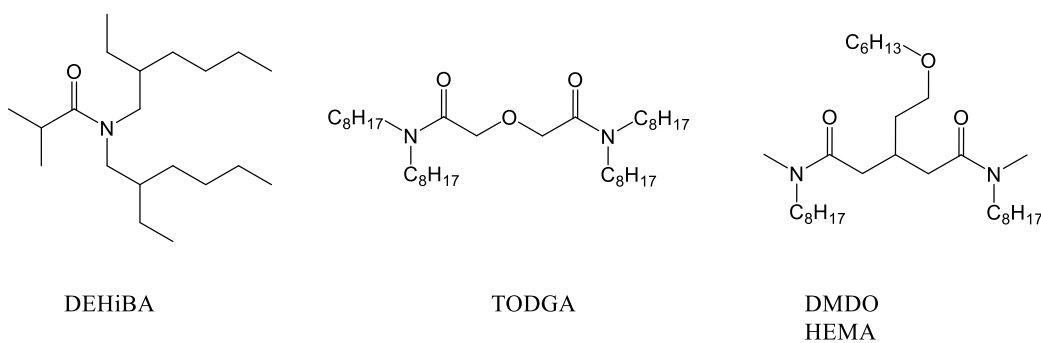


Рисунок 4 – Структура DEHiBA, TODGA и DMDOHEMA

### 2.2.3. COEX

Ещё одним разрабатываем процессом переработки ОЯТ с целью извлечения урана и плутония является COEX-процесс (CO-EXtraction of actinides). Он представляет собой модификацию технологической схемы PUREX-процесса, разработанную для обеспечения повышенной безопасности и нераспространения ядерных материалов. Он основан на тех же операциях, что и PUREX-процесс, но, в отличие от него, не требует полного разделения урана и плутония. В COEX-процессе чистый плутоний не отделяется от ОЯТ ни на одном этапе процесса [27]. Создаются два потока продукта, один из которых содержит чистый уран, а второй – смесь урана и плутония за счёт пропуска урана в продукт плутония. Впоследствии эти два потока могут быть смешаны для достижения желаемого соотношения плутония и урана. Кроме того, такой принцип позволяет в конце технологического цикла получить готовую смесь для производства МОХ-топлива. Конструкция COEX-процесса является модульной, что позволяет адаптировать её в зависимости от ядерной политики конкретной принимающей страны. Например, с небольшими изменениями в этой технологической схеме нептуний можно направить в качестве отдельного отхода, сделать частью потока чистого урана или сделать частью плутоний/уранового продукта. Основное преимущество COEX-процесса заключается в том, что он является относительно хорошо протестированным; это означает, что внедрение данного процесса может иметь экономические преимущества по сравнению с конкурирующими технологиями рециклинга и однократным топливным циклом [28].

### 2.2.4. UREX

Технологическая схема UREX (URanium EXtraction)-процесса (Рисунок 5), может рассматриваться как усовершенствованная версия PUREX-процесса, при котором плутоний остаётся в рафинате вместе с другими актинидами и продуктами деления. Аналогично PUREX-процессу, на первых стадиях раствор, содержащий ОЯТ в азотной кислоте, экстрагируется 30%-ным раствором ТБФ в н-додекане. Промывка раствором комплексообразователя и восстановителя позволяет отделить плутоний и нептуний, при этом из оставшейся органической фазы на следующих этапах выделяют и разделяют уран и технеций [29].

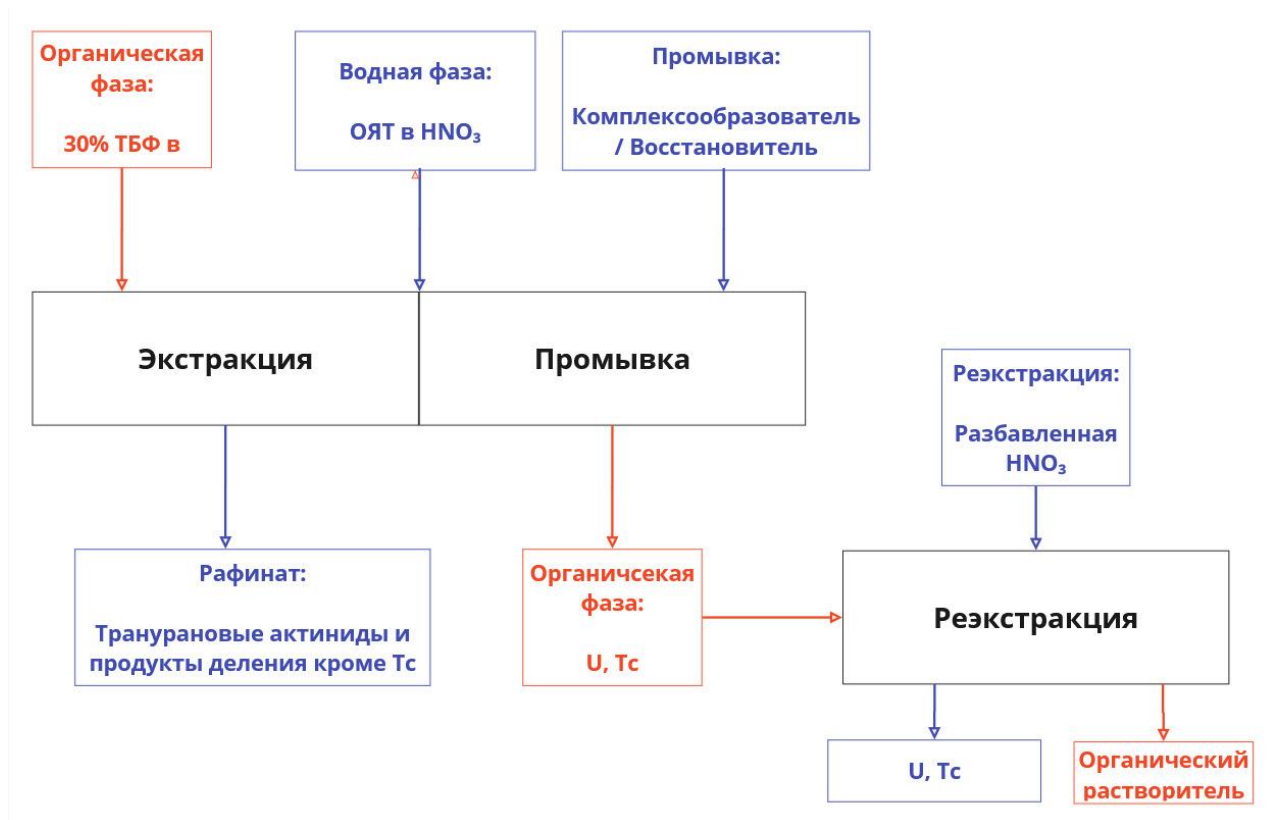


Рисунок 5 – Схема UREX-процесса [30]

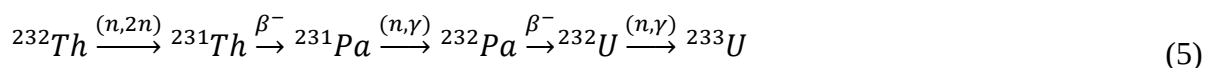
### 2.3. Ториевый топливный цикл

#### 2.3.1. Использование ториевого топлива

Широко известно, что торий в три-четыре раза более распространён [31] в природе, чем уран, исходя из его средней концентрации в земной коре. Торий существует в основном в виде монацитово́й руды в смеси с другими РЗЭ.

Первые исследования возможности использования тория в качестве ядерного топлива начались в США почти одновременно с изучением урана и плутония в рамках Манхэттенского проекта [32].  $^{232}\text{Th}$  подвергается ядерной трансмутации с образованием делящегося ядра  $^{233}\text{U}$ . Благодаря захвату тепловых нейтронов, реакторы, работающие на тории, производят  $^{233}\text{U}$  в результате следующих возможных реакций, описанных в уравнениях (4) и (5).  $^{233}\text{U}$  затем либо делится в ходе ядерной реакции, либо может быть извлечён химическим путем из отработанного топлива. Известно, что 90% ядер расщеплённого  $^{233}\text{U}$  испытывают дальнейшее деление, и только 10% попадает в отработанное топливо, что представляет собой более высокий уровень выгорания топлива по сравнению с  $^{235}\text{U}$  [33].





В ториевом топливном цикле основной делящийся материал –  ${}^{233}\text{U}$ . Однако, чтобы запустить цепную ядерную реакцию, в активной зоне реактора должно быть достаточно делящегося материала. Для этого в ториевое топливо добавляют  ${}^{235}\text{U}$  или  ${}^{239}\text{Pu}$ . Обогащение топлива более чем на 19,9% и с высоким содержанием плутония нежелательно с точки зрения распространения делящихся материалов. Кроме того, высокое обогащение отходов по  ${}^{239}\text{Pu}$  противоречит предполагаемым преимуществам ториевого цикла, связанным с более низкой концентрацией трансурановых элементов, которые вносят основной вклад в долгосрочную радиотоксичность ОЯТ и в глобальный ядерный терроризм. Таким образом, целесообразность ториевого топливного цикла ставится под сомнение из-за ограничений, связанных с обогащением топлива и рисками распространения делящихся материалов. [34]

### 2.3.2. Добыча тория

Монацит – редкоземельный фосфат, также содержащий торий и уран в качестве сопутствующих металлов. Его структурная группа содержит арсенат, фосфат и силикат, имеющих общую формулу  $\text{ABO}_4$ , где А соответствует РЗЭ, Th, U, Ca, Bi и т.д., а В –  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  или  $\text{Si}^{(4+)}$  [35, 36]. Монацит крекируется одним из двух следующих методов: (i) основной процесс с использованием раствора гидроксида натрия, где Th и U отделяются в процессе в виде гидроксида; (ii) кислотный процесс с использованием концентрата серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), где образуется щелок, содержащий элементы РЗЭ, Th и U [37, 38, 39].

Извлечение смешанных редкоземельных элементов, тория и урана из монацита сегодня осуществляется с помощью жидкостной экстракции [40]. Выделение тория из руды представляет не меньший интерес, чем выделение урана, поскольку его можно использовать в качестве топлива для реакторов-размножителей. Технологические процессы извлечения тория из сульфатных растворов с помощью аминов относятся к 1958-1959 годам [41]. С тех пор было опубликовано большое количество работ по селективному разделению тория и урана с помощью жидкостной экстракции. Процесс AMEX (AMine EXtraction), который лежит в основе большинства процессов, используемых в промышленности, был впервые описан в 1959 году. Крауз и Браун [41] описывают процесс, в котором торий и уран извлекаются в двух циклах экстракции растворителем. В этом процессе торий извлекается в первом цикле с помощью первичного амина, а уран - во втором цикле с помощью вторичного или третичного амина.

Группа Джанубия [42] описывает метод отделения тория и урана от РЗЭ-элементов,

в котором Th и U одновременно извлекаются из серного щелока, образующегося в процессе переработки монацита с использованием смеси первичного и третичного аминов (Рисунок 6). Авторы показали возможность одновременного извлечения тория и урана из растворителя, содержащего смесь первичного и третичного аминов. Степень извлечения тория составила более 99,9%, а урана - 99,4%.

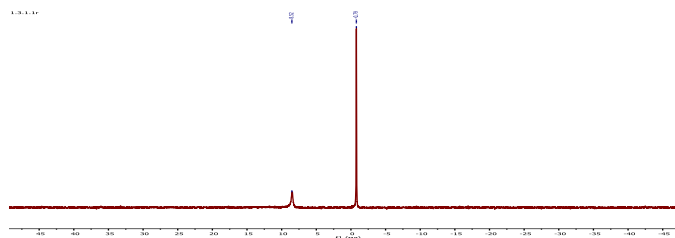


Рисунок 6 – Структурные формулы первичного и третичного аминов, использованные для извлечения тория и урана [42]

Группа Раби [43] описывает процесс извлечения урана из сернокислого раствора, образующегося при химической обработке монацита, с использованием метода экстракции растворителями. Были изучены влияние концентрации растворителя, эффект осаждающего агента, температуры, времени перемешивания и уровня pH. Результаты показали возможность полного извлечения урана с использованием три(н-бутил)фосфата (ТБФ) в качестве экстрагента из раствора, полученного после сернокислотного выщелачивания монацита. Процесс отмывки проводился холодной водой. Авторы также выбрали оптимальные условия процесса: концентрация экстрагента 40–50% ТБФ/керосин (разбавитель), концентрация щавелевой кислоты  $1,5\text{--}2\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  в качестве осадителя для тория (извлекаемого вместе с ураном), и температуры  $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3.3. Переработка отработанного ториевого топлива

Топливо на основе тория будет использоваться в закрытом ЯТЦ. Поэтому при разработке ториевого ЯТЦ необходимо учитывать дальнейшую технологию переработки.

Процесс переработки отработанного ториевого топлива разработан на основе технологии PUREX-процесса: экстракция Th(IV) и U(VI) раствором 30% ТБФ в керосине - и получил название THOREX (THORium-uranium EXtraction)-процесс [34, 44]. Нерастворимость  $\text{ThO}_2$  и  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  или  $(\text{Th}, \text{Pu})\text{O}_2$  в растворе азотной кислоты, используемом для растворения отработанного топлива в PUREX-процессе, является проблемой при переработке. Поэтому для растворения отработанного топлива на основе тория используется реагент THOREX, который представляет собой смесь азотной и плавиковой кислот и нитрата алюминия [ $13\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ HNO}_3 + 0,05\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ HF} +$

0,1 моль•л<sup>-1</sup> Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Фторид-ион добавляется к азотной кислоте для катализа реакции растворения, а нитрат алюминия помогает дезактивировать коррозионное воздействие фтора на оборудование из нержавеющей стали в реакторе.

На Рисунке 7 показана технологическая схема THOREX-процесса по переработке отработанного топлива на основе тория. Однако, THOREX-процесс до сих пор используется только в лабораториях и на пилотных установках [45]. Основные проблемы THOREX-процесса, требующие решения:

1. В цепочке реакции <sup>232</sup>Th присутствует <sup>233</sup>Pa в качестве промежуточного продукта с периодом полураспада в 27 суток. Поэтому, перед переработкой необходимо выдержать период распада около 12 месяцев, чтобы убедиться, что весь <sup>233</sup>Pa в отработанном топливе полностью распался до <sup>233</sup>U. Кроме того, в отходах извлечённых продуктов деления может быть обнаружен протактиний, что может создать радиологические проблемы, поскольку в процессе распада может образоваться <sup>231</sup>Pa, альфа-излучатель.

2. В цепочке распада <sup>232</sup>Th также образуется <sup>232</sup>U, который является альфа-излучателем, а затем распадается с образованием дочерних элементов, испускающих гамма-излучение высокой энергии. Как правило, <sup>232</sup>U распадается до <sup>208</sup>Tl, который распадается, испуская гамма-излучение с энергией 2,6 МэВ. Образование <sup>232</sup>U меньше в тепловых реакторах, но выше в быстрых реакторах, содержащих топливо на основе тория.

Действительно, эти проблемы, связанные с THOREX-процессом по переработке отработанного топлива, требуют проведения дополнительных испытаний и исследований, прежде чем использовать его для промышленного применения. Без реализации замкнутого ЯТЦ, предполагаемая экономия урановых ресурсов в случае с ториевым циклом будет ограничена.

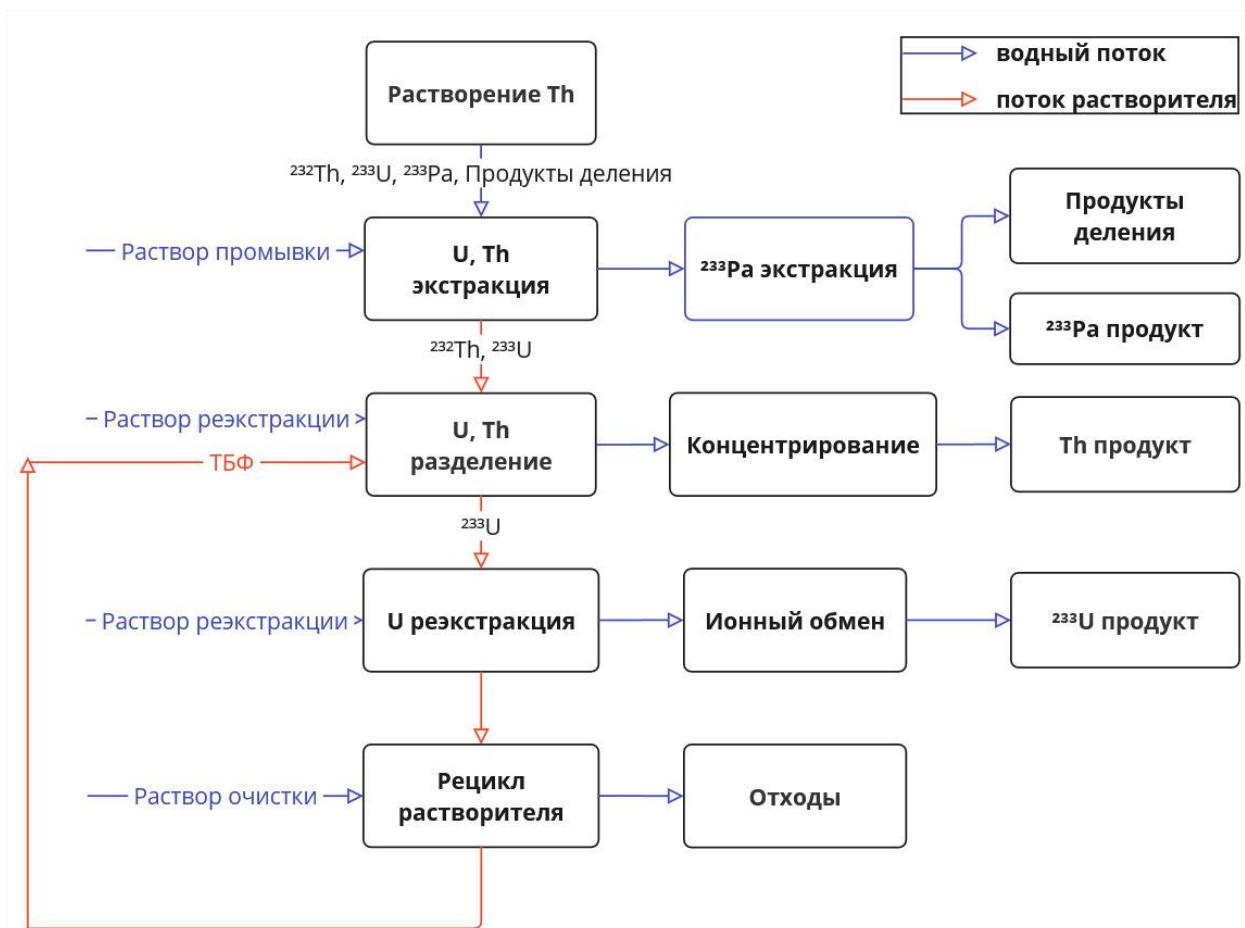


Рисунок 7 – Схема THOREX-процесса [44]

## 2.4. Прогресс в исследовании экстрагентов для извлечения и разделения урана(VI)

### 2.4.1. Фосфорорганические соединения

Фосфорорганические соединения являются одним из наиболее перспективных классов экстрагентов для извлечения урана, главным образом благодаря их способности образовывать комплекс с уранил-катионом. Ряд этих соединений (Рисунок 8) систематически исследуется для экстракции урана [46].

Наиболее известным и широко применяемым экстрагентом в ЯТЦ является три(н-бутил)фосфат (ТБФ или ТВР, Рисунок 8). Как было отмечено ранее в разделах 2.1. и 2.2.1. ТБФ является основным используемым на сегодняшний день экстрагентом для переработки ОЯТ в PUREX-процессе. Его главным недостатком является деградация до дибутилфосфата, монобутилфосфата и фосфорной кислоты под действием радиации [47, 48, 49]. Продукты радиолитического распада ТБФ влияют на эффективность разделения, проявляя различные свойства, например, повышенное сродство к цирконии, а также препятствуют реэкстракции урана(VI) в водную фазу.

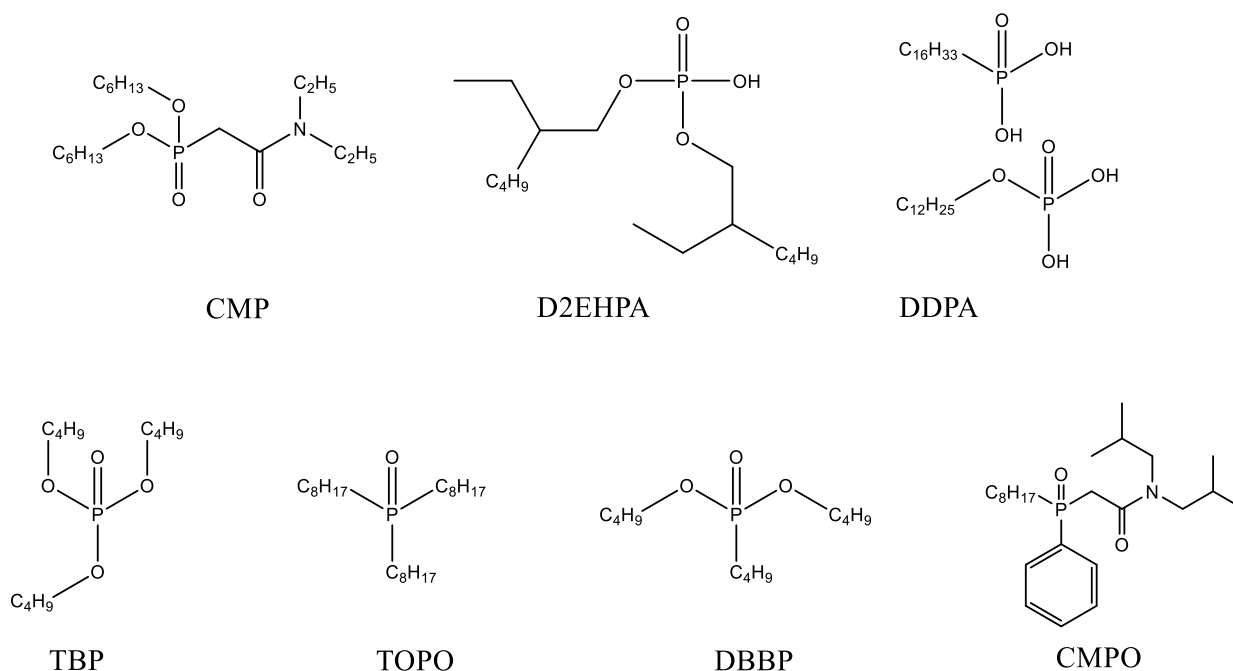


Рисунок 8 – Примеры фосфорорганических соединений, используемых для извлечения урана

Другим важным фосфорорганическим экстрагентом, широко используемым при переработке и рециклинге ядерного топлива, является CMPO (Рисунок 8). CMPO также обладает хорошей координационной способностью по отношению к катионам уранила в кислой среде [48] и препятствует образованию третьей фазы. Улучшение характеристик производных экстрагентов CMPO может быть достигнуто путем их присоединения к трехмерным каркасам или каликсаренам [50].

В различных лабораториях в качестве экстрагентов для извлечения урана изучаются и другие производные органических соединений фосфора (Рисунок 8), в том числе триоктилфосфин оксид (TOPO), дигексил-N,N-диэтилкарбамоил-метилфосфонат (CMP) [51], ди-2-этилгексилфосфорная кислота (D2EHPA) [52, 53, 54, 55], монододецилфосфорная кислота (DDPA) [56], глицерофосфат и ди-бутилбутилфосфонат (DBBP) [56].

#### 2.4.2. Производные каликсаренов

Ещё одним изучаемым классом реагентов для извлечения урана(VI) из морских вод и горных пород, являются каликсарены. Каликсарены состоят из пара-алкилфенольных единиц, присоединённых через метиленовые мостики в орто-положении к гидроксигруппам [57] (Рисунок 9). OR-группы являются хелатирующими и подбираются так,

чтобы обладать аффинностью и селективностью по отношению к определённому иону или молекуле. Заместители в ароматическом кольце в пара-положении влияют на гидрофильность/гидрофобность каликсарена и на его конформационные свойства. Благодаря настраиваемым размерам полостей, каликсарены и их производные являются универсальными макроциклическими экстрагентами для многих ионов металлов, способными включать в свою полость различные катионы, включая уранил-катион [58, 59]. В частности, показано, что каликсарены с размером цикла 5 и 6 являются наиболее эффективными экстрагентами для U(VI).

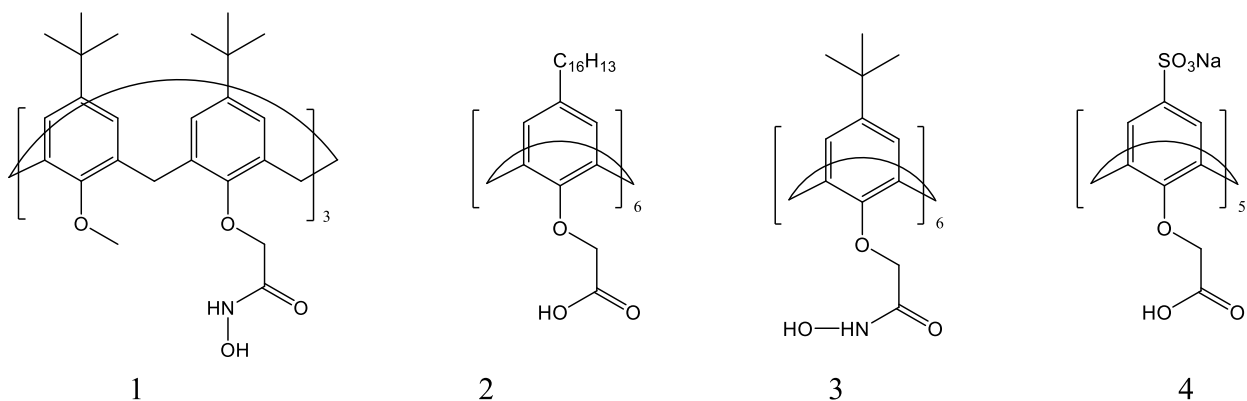


Рисунок 9 – Некоторые примеры известных производных каликсарена для извлечения урана(VI)

Современные методы исследования, такие как лазерно-индуцированная флуоресценция с временным разрешением и спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS), предоставляют мощные инструменты для изучения координации между каликсареном и катионом  $\text{UO}_2^{2+}$ . Было установлено, что каликсарены обычно образуют с  $\text{UO}_2^{2+}$  комплексы со стехиометрией металл:экстрагент 1:1 или 1:2. Каликсарены, содержащие заместители с фосфинооксидной (P=O) группой, демонстрируют более высокую эффективность по сравнению с традиционными экстрагентами, такими как ТБФ, ТОРО и СМРО [60]. Производные каликс[4]арена, содержащие гидроксаматы, гидроксипиридинон (НОРО) [61], ацидамины [62], сульфонамины (САМС) [61], или СМРО, селективно координируют уранил-катион. Каликсарены, декорированные НОРО и САМС, эффективнее координируются с ионами уранила при кислом/нейтральном pH и основном pH, соответственно [61]. Кроме того, аффинность к уранил-катиону для каликс[5]ароматики и каликс[6]ароматики также вызывают большой интерес. Кигиел подробно описал новые производные каликсаренов для извлечения уранил-катиона [57]. Однако в большинстве предложенных процессов используются дорогостоящие и токсичные галогенированные растворители, которые неприемлемы для промышленного применения. Кроме того, хотя каликсарены обладают хорошей химической

стабильностью, их радиационная стойкость слабо исследована [58]. Изучение каликсаренов для экстракции урана(VI) ограничивается лабораторными исследованиями, большинство изучаемых каликсаренов пока не нашли промышленного применения.

### 2.4.3. Амидные экстрагенты

Одними из потенциальных экстрагентов для разделения и очистки урана(VI) и плутония(IV) от продуктов деления являются экстрагенты на основе амидов карбоновых кислот. Амиды представляются перспективными экстрагентами для актинидов благодаря простому синтезу и экологически чистым продуктам радиолiza. Также важным преимуществом является то, что продукты радиолiza моноамидов и карбамидов не влияют на реэкстракцию U(VI) и Pu(IV), в отличие от продуктов радиолiza ТБФ [63]. Благодаря выраженной полярности функциональной группы амида (-CON-), наблюдается заметная склонность к координации с уранил-катионом. Семейство экстрагентов на основе амидов включает в себя широкий спектр соединений, в том числе моноамиды, диамидамы, амидоподантовые эфиры, амиды пиридина и другие (Рисунок 10). В частности, N,N-ди-(этил-2-гексил)изобутирамид (DENiBA) на данный момент предполагается использовать на первой стадии GANEX-процесса.

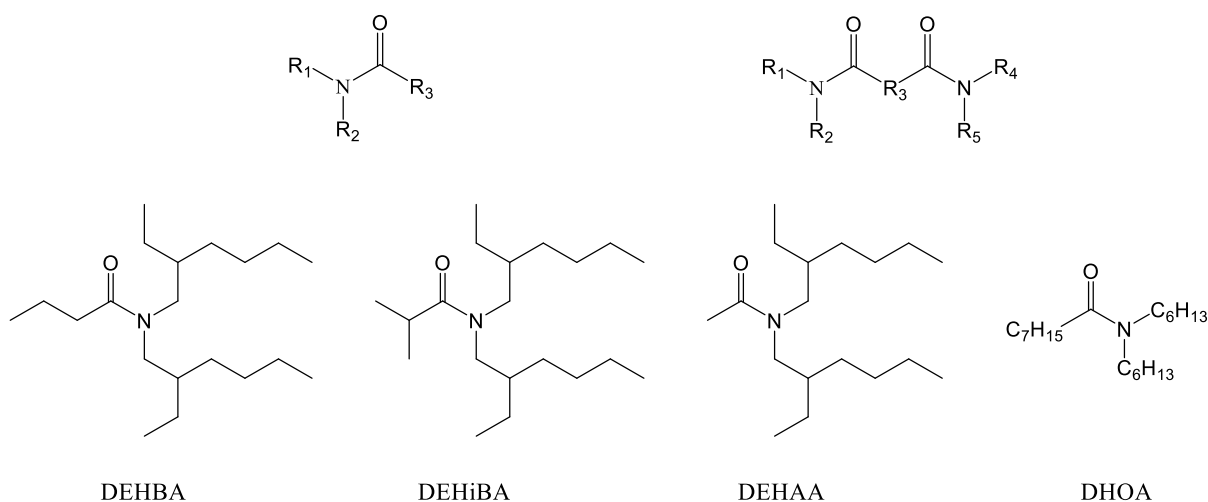
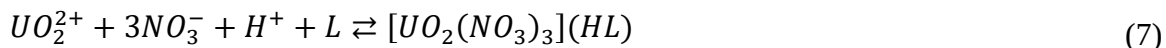


Рисунок 10 – Некоторые представители амидных экстрагентов (моноамиды и карбамиды)

Для экстрагентов как на основе моноамидов, так и карбамидов с ростом разветвлённости алкильной цепи заместителя уменьшается коэффициент распределения, предположительно из-за стерических затруднений [63]. И при удлинении ацильной цепи в экстрагентах на основе моноамидов, и при добавлении заместителей на  $\alpha$ -углероде амидной и ацильной цепей уменьшается коэффициент распределения, но увеличивается коэффициент разделения урана от плутония [63]. Также было показано, что тип экстрагируемого комплекса и, соответственно, коэффициент распределения, как для

урана(VI), так и для плутония(IV) зависит от концентрации азотной кислоты. В случае экстракции урана(VI) проходят две конкурирующие реакции комплексообразования [64]:



При низкой концентрации азотной кислоты преимущественно протекает реакция (6) с образованием нейтрального внутрисферного комплекса  $[UO_2(NO_3)_2L_2]$ . После повышения концентрации азотной кислоты начинает преобладать реакция (7), продуктом которой является внешнесферный комплекс  $[UO_2(NO_3)_3](HL)$ . Если использовать азотную кислоту с небольшой концентрацией (до 5 моль·л<sup>-1</sup>), то в органической фазе уран в основном будет существовать в виде нейтрального комплекса (>80%). При больших концентрациях азотной кислоты оба комплекса в растворе будут находиться в близких соотношениях. На соотношение двух комплексов в растворе также влияет диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  органического растворителя. При увеличении значения  $\epsilon$  растет содержание тринитратного комплекса в растворе [65]. С плутонием(IV), нептунием(IV) и торием(IV) амидные экстрагенты также образуют комплексы, состав которых зависит от концентрации азотной кислоты. При низкой концентрации образуются соответственно комплексы  $[Pu(NO_3)_4L_2]$ ,  $[Np(NO_3)_4L_2]$ ,  $[Np(NO_3)_4L_3]$ ,  $[Th(NO_3)_4L_2]$  и  $[Th(NO_3)_4L_3]$ , а при более высокой наблюдается окисление металлов с образованием комплексов типа  $[Pu(NO_3)_6](HL)_2$ ,  $[Np(NO_3)_5](HL)$  и  $[Np(NO_3)_6](HL)_2$  [63, 64, 66, 67]. Стоит отметить, что как исследования, направленные на изучение экстракционной эффективности данных экстрагентов, так и исследования по изучению форм экстрагируемых комплексов с U(VI) и Pu(IV) были выполнены в неполярных органических растворителях и в концентрационных условиях приближенных к промышленным – концентрация урана(VI)  $\approx 10^{-2}$ -1 моль·л<sup>-1</sup>, концентрация плутония(IV)  $\approx 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>. На данный момент амидные экстрагенты являются одними из наиболее изученных и перспективных экстрагентов для выделения и разделения U(VI) и Pu(IV).

#### 2.4.4. Бис-триазиновые-производные

Бис-триазиновые-производные N-гетероциклов представляются перспективными экстрагентами для GANEX-процесса [23, 68, 69]. Первыми синтезированными и исследованными представителями этого класса были производные 2,6-бис(5,6-диалкил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридина (bis-triazine-pyridine, ВТР, Рисунок 11). Основным

недостатком экстрагентов на основе ВТР является их неустойчивость к процессам радиолиза и гидролиза. Изучение механизма радиолиза экстрагентов показало, что их химическая нестабильность обусловлена в основном окислением атомов водорода, расположенных в альфа-положении к триазилильному кольцу [70]. Для повышения радиационной и химической стабильности н-алкильные заместители были заменены на циклические, не содержащие атомов водорода в альфа-положении - 2,6-бис(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидро-бензо-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин (CuMe<sub>4</sub>- ВТР, Рисунок 11). Однако такие экстрагенты настолько эффективно извлекают Am(III), что рекстракция актинидов обратно в водную фазу становится невозможной. Кроме того, еще один недостаток CuMe<sub>4</sub>-ВТР проявлялся в медленной кинетике экстракции. Экстрагент, лишённый этих недостатков - бис-2,6-(5,6,7,8-тетрагидро-5,9,9-триметил-5,8-метанобензо,1,2,4-триазин-3-ил)пиридин (CA-ВТР, Рисунок 11) [71]. CA-ВТР показал лучшую растворимость в октаноле-1 (200 ммоль•л<sup>-1</sup> по сравнению с 10 ммоль•л<sup>-1</sup> для CuMe<sub>4</sub>-ВТР), а также лучшие кинетические характеристики: достижение экстракционного равновесия за 10 минут, тогда как для экстрагента CuMe<sub>4</sub>-ВТР требуется 120 минут для достижения равновесия. Кроме того, данный экстрагент показал высокую селективность в разделении пары Am(III)/Eu(III) с коэффициентом селективности (SF)=100 при экстракции из 1 моль•л<sup>-1</sup> раствора азотной кислоты.

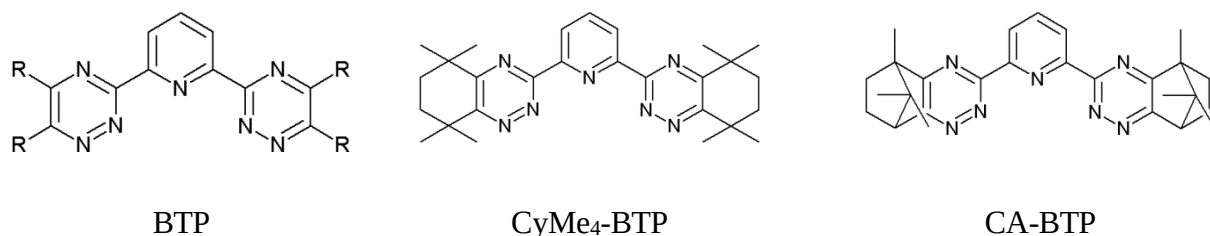


Рисунок 11 – Бис-триазилил-пиридины, упомянутые в этом разделе

Развитие класса N-гетероциклических производных, декорированных бис-триазилильными фрагментами, в качестве экстрагентов продолжилось изучением производных 6,6'-бис(5,6-диалкил-1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'- бипиридина (bis-triazine-bipyridine, ВТВР, Рисунок 12). Эти экстрагенты являются тетраденатными и образуют комплексы с актинидами со стехиометрией 1:2 в отличие от производных ВТР, которые образуют комплексы со стехиометрией 1:3. Как следствие, при деградации экстрагента в результате радиолиза снижение его концентрации оказывает меньшее влияние на коэффициент распределения в случае производных ВТВР. 2,6- бис(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидро-бензо-1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'-бипиридин (CuMe<sub>4</sub>-ВТВР, Рисунок 12) является "экстрагентом сравнения" для разработки новых экстракционных систем на

основе бис-триазиновых производных [68]. Этот экстрагент был протестирован в динамических условиях на растворах имитанта ВАО [72]. Были достигнуты высокие коэффициенты разделения для Am (7000) и Cm (1000). Однако недостатком этого экстрагента является низкая скорость извлечения.

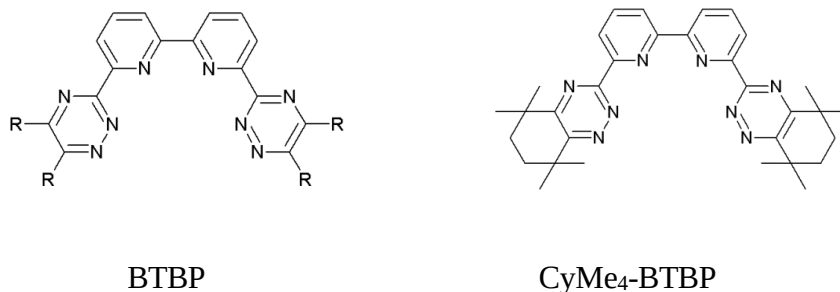


Рисунок 12 – Бис-триазирил-бипиридины, упомянутые в этом разделе

Традиционный способ достижения селективности при жидкостно-жидкостной экстракции заключается в использовании органорастворимого экстрагента, который переносит катион металла в органическую фазу путем комплексообразования. В качестве альтернативы может быть использован водорастворимый экстрагент. В этом отношении производное ВТР, 2,6-бис(5,6-ди(сульфофенил)-1,2,4-триазин-3-ил)- пиридин ( $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ , Рисунок 13), было использовано на второй стадии в испытании процесса GANEX [73]. Трансурановые элементы и лантаноиды созэкстрагируются раствором  $\text{N,N,N',N'}$ -тетра-*n*-октиламида дигликолевой кислоты (TODGA) и DMDONEMA в керосине, после чего происходит селективная реэкстракция трансурановых элементов азотнокислым раствором  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$  и ацетогидроксамовой кислоты.

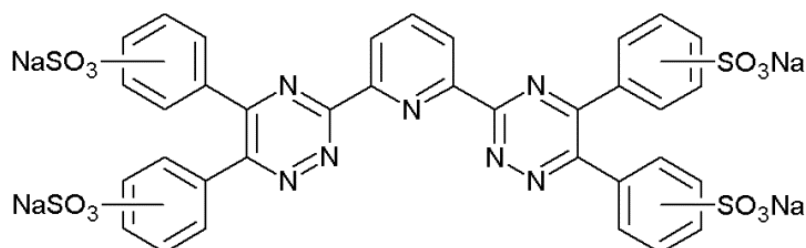


Рисунок 13 – Структура  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$

#### 2.4.5. Фенантролиновые производные

В последние годы ряд тетраденатных хелатирующих экстрагентов с предорганизованным фенантролиновым скелетом (Рисунок 14) привлёк большое внимание к разделению актинидов и лантаноидов из высокоактивных жидких отходов (ВАО) [74]. Благодаря относительно жёсткому предорганизованному фенантролиновому

скелету и N, O гибридным тетрадентатным хелатным донорным атомам, экстрагент DAPhen (1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксаимид) обладает аффинностью к ионам металлов с большими атомными радиусами, особенно лантаноидов и актинидов [75, 76, 77, 78]. Группа Сяо и др. впервые синтезировали экстрагент на основе фенантролин диамида (DAPhen) – N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-2,9-диамид-1,10-фенантролином (Et-Tol-DAPhen), который сочетает как жёсткие O донорные атомы, так и мягкие N донорные атомы [77, 78, 79, 80]. Такой экстрагент обладает высокой эффективностью по отношению к актинидам, особенно Pu(IV) и U(VI). Экстрагенты на основе фенантролин диамидов считаются перспективными для группового разделения актинидов из ОЯТ [81, 82, 83]. В условиях 2 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> значения D<sub>U(VI)</sub> и D<sub>Pu(IV)</sub> превышали 100, а значение D<sub>Am(III)</sub> было также > 10. В то же время коэффициенты распределения трёхвалентных лантаноидов, таких как Eu(III) и Pm(III), меньше 1.

Ван и др. изучили экстракционные и координационные свойства 4 экстрагентов DAPhen, содержащих разные заместители: метильную и этильную (DAPhen-2), пропильную (DAPhen-3), бутильную группы (DAPhen-4) - при амидном атоме азота [84]. Такие «асимметрично замещённые» экстрагенты проявляют более сильное сродство к UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> по сравнению с «симметрично замещёнными» экстрагентами, содержащих одинаковые заместители при амидном атоме азота. Кроме того, экстрагенты показали более высокое сродство к UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> по сравнению с Th<sup>4+</sup> и Eu<sup>3+</sup>, что было подтверждено экспериментами по экстракции и константам устойчивости. N,N'-диметил- N,N'-дибутил-2,9-диамид-1,10-фенантролин дал наибольшее значение коэффициента разделения D<sub>U(VI)</sub> 156,4 в 3 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> (фактор разделения SF<sub>(U(VI)/Th(IV))</sub> ≈ 10).

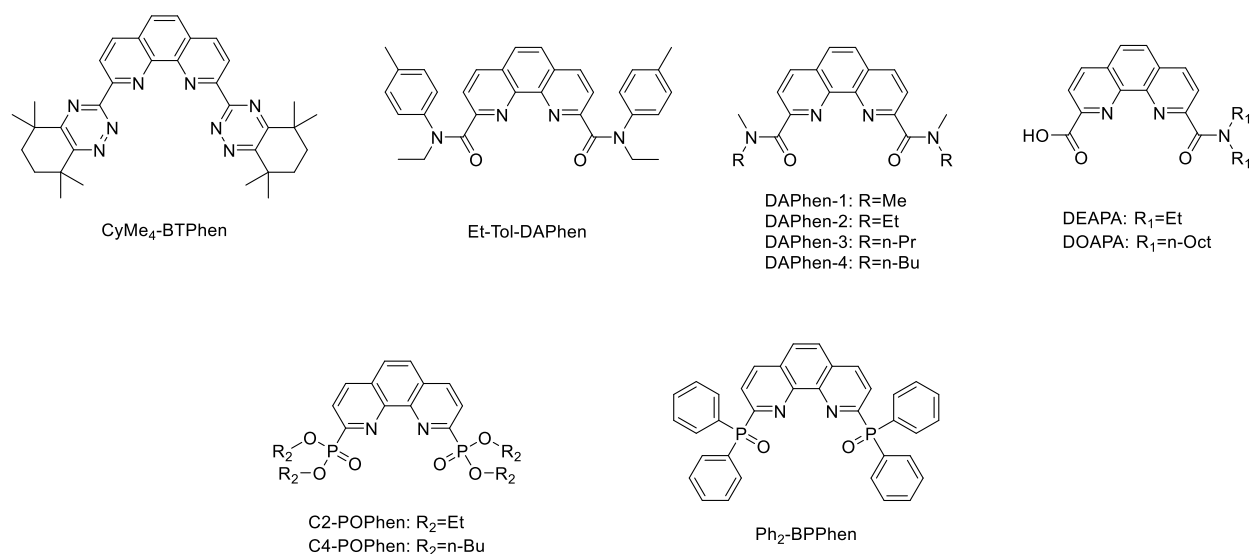


Рисунок 14 – Тетрадентатные экстрагенты на основе фенантролина, упомянутые в этом разделе

Для более эффективного выделения и разделения U(VI) и Th(IV) синтезировали несимметричные фенантролин-карбоксаимидные экстрагенты - 9-(N,N-диалкилкарбамоил)-1,10-фенантролин-2-карбоновую кислоту (DEAPA и DOAPA). Оба экстрагента демонстрируют высокое сродство к U(VI):  $D_{U(VI)}$  составляет 1566 и 4,  $SF_{U/Th} = 1582$  и 24 в 4М HNO<sub>3</sub> для DOAPA и DEAPA соответственно [85].

Основываясь на стратегии сочетания мягких и жёстких донорных атомов, группа Сяо и др. недавно разработала другой класс N, O донорных смешанных фенантролин-фосфонатных (POPhen) экстрагентов, таких как тетраэтил (1,10-фенантролин-2,9-диил)фосфонат (C2- PPOphen), который имеет N-донорный фенантролиновый скелет и O-донорные фосфонатные боковые цепи с сильной способностью связывания с актинидными ионами [86]. Экстрагенты на основе PPOphen показали отличную способность к координации и экстракции U(VI) и Th(IV) в концентрированной азотной кислоте [78]. Показано, что C4-PPOphen, несущий длинноцепочечные алкильные заместители, обладает более высокой способностью к экстракции U(VI) и Th(IV), чем C2-PPOphen. Примечательно, что Th(IV) показал большее сродство к обоим экстрагентам, чем U(VI), что было подтверждено константами устойчивости и результатами жидкостной экстракции.

Основные исследования по экстракции U(VI) и Th(IV) производными фенантролина были выполнены на микроколичествах актинидов, в концентрационном диапазоне  $10^{-7}$ - $10^{-3}$  моль•л<sup>-1</sup>. В качестве растворителя в органической фазе были исследованы как полярные растворители, типа ФЗ, так и неполярные углеводородные растворители, такие как додекан, октанол, керосин и тд.

## 2.5. Заключение

Жидкостная экстракция – один из наиболее широко используемых методов извлечения урана(VI) из водных растворов. Линейная структура уранил-катиона и возможность координации с различными экстрагентами открывают возможности для его экстракционного извлечения на разных стадиях ЯТЦ. Разработка процесса переработки ОЯТ с целью извлечения и разделения актинидов требует глубокого понимания координационной химии и термодинамических процессов комплексообразования жидкостной экстракции. Дополнительно, как было показано в обзоре литературы, процессы очистки урана также проводятся на начальных этапах ЯТЦ, в том числе и случае открытого ЯТЦ. В последние годы во всём мире разрабатываются разнообразные органические экстрагенты, обладающие сродством к уранил-катиону, включая амиды, фосфорорганические соединения, производные каликсаренов и др. Совершенствование

процессов выделения урана на разных этапах ЯТЦ – важно для дальнейшего устойчивого развития атомной энергетики и по этой причине поиск более эффективных экстрагентов – актуальная задача. В данном литературном обзоре были рассмотрены основные исследуемые классы экстрагентов для выделения и разделения U(VI) и Pu(IV) (Таблица 1). Нужно отметить, что в большей части работ проведено исследования экстракции микроколичеств урана, что не позволяет судить о пригодности экстракционной системы для извлечения высоких концентраций урана.

N,O-гибридные экстрагенты на основе фенантролина демонстрируют высокий потенциал в выделении минорных актинидов из сильноокислых растворов  $\text{HNO}_3$  методами жидкостной экстракции. Каркас 1,10- фенантролина обеспечивает 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 о составе и структуре комплексов при экстракции из высококонцентрированных промышленных растворов является одним из ключевых препятствий для их применения.

Таблица 1 – Исследованные концентрационные диапазоны по актинидам(VI) и (IV) и растворители для разных классов экстрагентов, рассмотренных в разделе 2.4

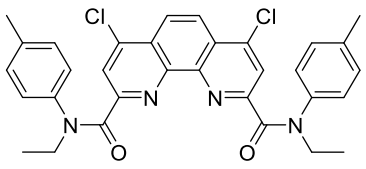
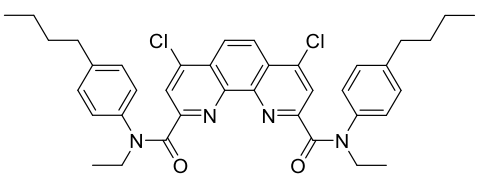
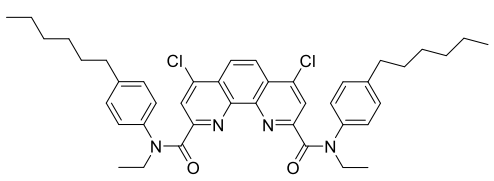
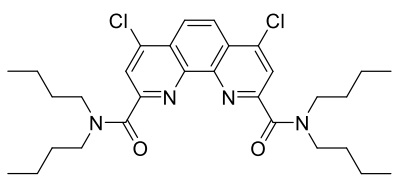
| Класс экстрагента                 | Исследованный<br>концентрационный<br>диапазон по<br>актинидам, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ | Растворитель                             | Ссылки                                         |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Фосфорорганические<br>экстрагенты | $10^{-2}$ -1                                                                                     | Додекан, керосин,<br>смесь углеводородов | [20, 21, 22, 47,<br>48, 49]                    |
| Производные<br>каликсаренов       | $10^{-7}$ - $10^{-3}$                                                                            | Хлороформ, орто-<br>дихлорбензол         | [50, 57, 58, 59,<br>60, 61]                    |
| Амидные экстрагенты               | $10^{-2}$ - 1                                                                                    | Додекан, октанол,<br>смесь углеводородов | [62, 63, 64, 65,<br>66, 67, 87]                |
| Бис-триазиновые-<br>производные   | $10^{-7}$ - $10^{-3}$                                                                            | Октанол, смесь<br>углеводородов          | [23, 70, 71, 72,<br>88, 89]                    |
| Фенантролиновые<br>производные    | $10^{-7}$ - $10^{-3}$                                                                            | Ф3, додекан, октанол,<br>керасин         | [74, 75, 76, 77,<br>78, 81, 82, 83,<br>84, 85] |

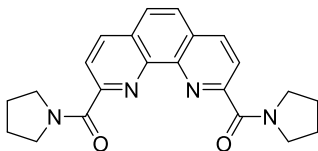
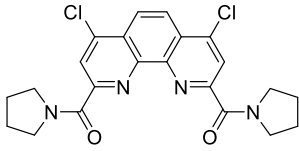
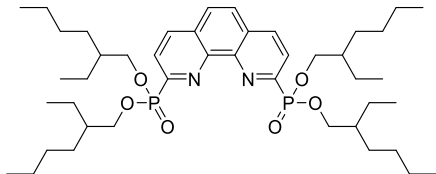
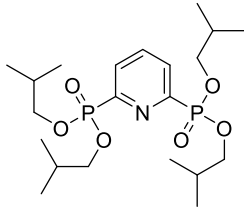
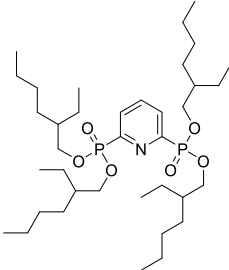
### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Реагенты и материалы

Исследованные в работе экстрагенты (Таблица 2) 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. Методики синтеза описаны в работах [90, 91].

Таблица 2 – Обозначения, названия и структурные формулы экстрагентов, исследованных в работе

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

|                   |                                                                                     |                                                                               |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PyrPhen</b>    |    | N,N'-дипирролидин-диамид 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты            |
| <b>PyrPhenCl</b>  |    | N,N'-дипирролидин-диамид 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты |
| <b>L2</b>         |    | Тетра-(2-этилгексил)(1,10-фенантролин-2,9-диил)дифосфонат                     |
| <b>iPr-PO-Pyr</b> |   | Тетра-(изопропил)-пиридин-2,6-дифосфонат                                      |
| <b>L3</b>         |  | Тетра-(2-этил-гексил)-пиридин-2,6-дифосфонат                                  |

В качестве растворителей были использованы мета-нитробензотригидрид (ФЗ) (ООО «ПИМ-ИНВЕСТ»), ацетонитрил (LiChrosolv, Reag. Ph Eur), хлороформ (Sigma-Aldrich Co. LLC), октанол-1 (Sigma-Aldrich Co. LLC, 97%), толуол (ООО «Химмед», 99%) и нитробензол (Sigma-Aldrich Co. LLC, 99%).

Деионизованную воду получали с использованием системы очистки MilliporeSimplicity (“Millipore”, Германия) с удельным сопротивлением 18 МОм•см.

Растворы U(VI) и Th(IV) готовились растворением навесок кристаллогидратов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а., Госкомитет по использованию атомной энергии СССР) и  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч., Госкомитет по использованию атомной энергии СССР) в мерных колбах и дальнейшим разбавлением концентрированной азотной кислоты (х.ч., Химмед).

## 3.2. Жидкостная экстракция

### 3.2.1. Проведение экстракционных экспериментов

Жидкостная экстракция проводилась в полипропиленовых эппендорфах объёмом 1,5 мл. Объём водной и органической фаз составлял 0,5 мл. Фазы приводились в контакт вортекс-шейкером в течение 30 минут. После экстракции проводилось центрифугирование образцов для ускорения разделения фаз, далее проводили отбор проб на анализ – по 0,35 мл водной фазы и доводили до 5 мл 0,5 М азотной кислотой. Анализ содержания U(VI) и Th(IV) в водной фазе проводили масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Analytic Jena Plasma Quant MS Elite.

### 3.2.2. Определение ёмкости по урану(VI)

Ёмкость по U(VI) определяли для серии диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты **Me-PhenCl**, **Et-PhenCl**, **L1** и **PhenCl** (Таблица 2). В качестве водной фазы использовали раствор 0,4 моль•л<sup>-1</sup> нитрата уранила в 3 моль•л<sup>-1</sup> азотной кислоте. Органическая фаза представляла собой раствор 0,1 моль•л<sup>-1</sup> экстрагента в Ф3.

### 3.2.3. Построение изотерм экстракции

Для построения экстракционных изотерм контактировали раствор экстрагента (0,1 моль•л<sup>-1</sup> **L1**; 0,25 моль•л<sup>-1</sup> **L2** и **L3**) в Ф3 с раствором нитрата уранила (0,08; 0,17; 0,34; 0,5; 0,7; 1; 1,3; 1,5 и 1,7 моль•л<sup>-1</sup>) в 3 моль•л<sup>-1</sup> азотной кислоте. Концентрация U(VI) в органической фазе рассчитывалась как разница между исходным раствором и равновесной водной фазой.

### 3.2.4. Установление зависимости коэффициента распределения U(VI) от концентрации экстрагента

Для установления зависимости  $\lg D(U) - \lg [L1]$  контактировали раствор 0,04 моль•л<sup>-1</sup> в 3 моль•л<sup>-1</sup> азотной кислоте с раствором экстрагента **L1** (0,001; 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 моль•л<sup>-1</sup>) в Ф3. Концентрация U(VI) в органической фазе рассчитывалась как разница между исходным раствором и равновесной водной фазой. Коэффициенты распределения (D) определяли как соотношение концентрации в органической и водной фазах. Кажущиеся сольватные числа устанавливали как угол наклона зависимости  $\lg D - \lg C$ .

### 3.2.5. Установление зависимости коэффициента распределения $U(VI)$ от концентрации азотной кислоты

Для установления зависимости  $\lg D(U) - \lg [HNO_3]$  контактировали раствор  $0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в азотной кислоте (0,5; 1; 2; 3 и 5  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) с раствором  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  экстрагента **L1** в Ф3. Концентрация  $U(VI)$  в органической фазе рассчитывалась как разница между исходным раствором и равновесной водной фазой. Коэффициенты распределения ( $D$ ) определяли как соотношение концентрации в органической и водной фазах. Кажущиеся сольватные числа устанавливали как угол наклона зависимости  $\lg D - \lg C$ .

### 3.2.6. Промывка органической фазы, содержащей $U(VI)$ , хлорной кислотой

На первой стадии контактировали  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  нитрата уранила в  $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  азотной кислоте с  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  экстрагента **L1** в Ф3. Экстракция проводилась в полипропиленовых пробирках ёмкостью 10 мл. Объёмы водной и органической фаз составляли по 3 мл каждая. Фазы приводили в контакт путём встряхивания пробирок в течение 5 минут и разделяли центрифугированием. Отбирали по 0,1 мл водной и органической фаз для дальнейшего анализа с помощью ИСП-МС и спектроскопии в УФ- и видимом диапазонах (раздел 3.3).

Затем, отбирали 2,5 мл органической фазы, разделяли на 5 частей по 0,5 мл каждая и контактировали с 0,5 мл хлорной кислоты (0,1; 0,25; 0,5; 1 и 2  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).

### 3.2.7. Построение изотерм экстракции

Экстракция проводилась в полипропиленовых пробирках ёмкостью 10 мл. Объёмы водной и органической фаз составляли по 5 мл каждая. Водные фазы содержали 0,08; 0,25; 0,41; 0,63 и 0,92  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворов нитрата уранила в  $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  азотной кислоте. Органическая фаза представляла собой раствор  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  экстрагента в толуоле. Фазы приводили в контакт путем встряхивания пробирок в течение 5 минут и разделяли центрифугированием. После встряхивания система расслаивалась на 3 фазы. Концентрацию урана в водной фазе после экстракции определяли по спектру поглощения в УФ- и видимом диапазонах и ИСП-МС. Для определения концентрации урана(VI) в обеих органических фазах проводили реэкстракцию каждой из органических фаз. Для этого отбирали по 0,5 мл каждой из органических фаз и смешивали с равным объемом водного раствора  $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  азотной кислоты в полипропиленовых пробирках ёмкостью 1,5 мл. Фазы приводили в контакт с помощью вихревого шейкера в течение 30 минут и разделяли центрифугированием. Далее отделяли водную фазу и повторяли

реэкстракцию еще 2 раза. В полученных водных фазах определяли концентрацию урана(VI) аналогичными методами как для реэкстракции.

### **3.2.8. Промывка органической фазы, содержащей U(IV), нитратом тория**

На первой стадии проводили экстракцию раствора нитрата уранила ( $0,08$  и  $1$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) в  $3$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  азотной кислоте раствором  $0,1$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  **L1** в Ф3. Затем отбирали  $0,35$  мл органической фазы и контактировали с раствором нитрата тория ( $0,05$ ;  $0,1$ ;  $0,5$ ;  $0,75$  и  $1$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) в  $3$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  азотной кислоте. Отбирали по  $0,1$  мл водной и органической фаз для дальнейшего анализа с помощью ИСП-МС и спектроскопии в УФ- и видимом диапазонах (разделе 3.3). Также  $0,2$  мл органической фазы отбирали для анализа с помощью КР-спектроскопии (разделе 3.6).

### **3.2.9. Промывка органической фазы, содержащей U(VI) и Th(IV), азотной кислотой**

На первой стадии проводили экстракцию раствора  $1$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  нитрата уранила в  $3$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  азотной кислоте раствором  $0,1$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  **L1** в Ф3. Экстракция проводилась в полипропиленовых пробирках ёмкостью  $10$  мл. Объемы водной и органической фаз составляли по  $3$  мл каждая. Фазы приводили в контакт путем встряхивания пробирок в течение  $5$  минут и разделяли центрифугированием.

Затем отбирали  $2,5$  мл органической фазы и контактировали с  $2,5$  мл раствора нитрата тория  $0,1$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  в  $3$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  азотной кислоте. После промывки раствором нитрата тория, отбирали  $2$  мл органической фазы разделяли на  $6$  частей по  $0,25$  мл каждая и контактировали с  $0,25$  мл азотной кислоты ( $0,5$ ;  $1$ ;  $2$ ;  $3$ ;  $4$  и  $5$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ). Концентрации U(VI) и Th(IV) в органической фазе рассчитывались как разница между исходным раствором и равновесной водной фазой. Коэффициенты распределения ( $D$ ) определяли как соотношение концентрации в органической и водной фазах.

### **3.2.10. Экстракция нитрата тория в присутствии избытка нитрата урана(VI)**

Раствор, содержащий  $1$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  нитрата уранила и  $0,01$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  нитрата тория в азотной кислоте ( $0,5$ ;  $1$ ;  $2$ ;  $3$ ;  $4$  и  $5$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) контактировали с раствором  $0,1$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  **L1** в Ф3. Концентрации U(VI) и Th(IV) в органической фазе рассчитывались как разница между исходным раствором и равновесной водной фазой. Коэффициенты распределения ( $D$ ) определяли как соотношение концентрации в органической и водной фазах.

### 3.2.11. Экстракция нитрата плутония(IV) в присутствии избытка нитрата урана(VI)

Раствор, содержащий  $0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  нитрата уранила и  $0,008 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  нитрата плутония(IV) в азотной кислоте ( $0,5$  и  $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) контактировали с раствором  $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  L2 в Ф3. Концентрации U(VI) и Pu(IV) в органической фазе рассчитывались как разница между исходным раствором и равновесной водной фазой. Коэффициенты распределения (D) определяли как соотношение концентрации в органической и водной фазах.

Степень окисления плутония в водной фазе перед экстракцией подтверждалась спектрофотометрически.

Содержание Pu(IV) как альфа-излучающего радионуклида определяли альфа-спектрометрией.

Альфа-спектры регистрировали на приборе компании Canberra Ind на основе кремниевого детектора, модель 7401. Пробоподготовка к альфа-спектрометрии выполнялась следующим образом:

- В аликвоту образца ( $0,15 \text{ мл}$ ) добавляли  $0,1 \text{ мл}$  носителя церия  $0,1 \text{ моль/л}$  и  $3 \text{ мл}$  концентрированной фтороводородной кислоты
- Смесь взбалтывали и оставляли на  $30 \text{ минут}$
- Подготавливали прибор для фильтрации, фильтр Resolve  $0,1 \text{ мкм}$ ,  $25 \text{ мм}$
- Фильтр активировали несколькими каплями  $80\%$  этилового спирта, а затем промывали  $2-3 \text{ мл}$  воды
- Проводили фильтрацию ранее подготовленного образца
- Промывали фильтр сначала  $2-3 \text{ мл}$  воды, а затем  $1-2 \text{ мл}$   $80\%$  этилового спирта
- Фильтры извлекали, приклеивали на одноразовую чашку Петри двусторонним скотчем и сушили на воздухе
- Полученный образец помещали в альфа-спектрометр и проводили анализ.

Коэффициенты распределения плутония(IV) устанавливали, как отношение разницы между активностью исходного раствора и равновесного водного раствора к активности равновесного водного раствора.

### 3.3. Спектроскопия поглощения в УФ- и видимом диапазоне

Константы связывания комплексов экстрагентов (**TBuPhenCl**, **PyrPhenCl** и **PhenCl**) с U(VI) получали спектрофотометрическим титрованием растворов в осушенном на молекулярных ситах ацетонитриле. Спектры в УФ-области снимались при комнатной температуре ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) в диапазоне длин волн 250-400 нм (с шагом 0,5 нм) на спектрофотометре (Shimadzu UV-1800) с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 10 мм. Рабочие растворы экстрагентов ( $10^{-5}\text{M}$ ) готовили разбавлением исходных растворов ( $10^{-4}\text{M}$ ) в осушенном ацетонитриле. Рабочие растворы титрантов ( $10^{-3}\text{M}$ ) готовили растворением  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в осушенном ацетонитриле. 2 мл рабочего раствора экстрагента титровали 2 мкл рабочего раствора катиона металла. Для подтверждения воспроизводимости результатов титрование повторяли 2-3 раза. Доверительный интервал рассчитывали по формуле:  $\Delta x = \frac{S \times t}{\sqrt{n}}$ , где S-стандартное отклонение,  $t(n-1, p)$ - коэффициент Стьюдента, n – число измерений.

Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах регистрировали при температуре  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  в диапазоне длин волн 300-600 нм с шагом 0,5 нм на спектрофотометре (Shimadzu UV-1800) с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 10 мм.

Для анализа спектров поглощения уранил катиона в УФ- и видимом диапазонах, после экстракционных экспериментов, описанных в разделе 3.2, отбирали 0,1 мл органической фазы, разбавляли 2 мл ацетонитрила и регистрировали спектры поглощения.

Для анализа спектров поглощения экстрагента в УФ- и видимом диапазонах готовили рабочий раствор разбавлением 0,1 мл органической фазы после экстракции ацетонитрилом в  $10^3$  раз. Затем, к 0,02 мл и 0,1 мл рабочего раствора добавляли 2 мл ацетонитрила и регистрировали спектры поглощения.

В случае комплекса нитрата уранила с экстрагентом **L2** при анализе спектров поглощения проводили вычитание фона с помощью асимметричного метода наименьших квадратов, реализованного в п.п. OriginLab [92]. Пороговое значение для точек, не принадлежащих базовой линии, составляло 0,05, сглаживающий фактор – 4, проводилось 10 итераций для поиска базовой линии.

### 3.4. Спектроскопия рентгеновского поглощения

Регистрация спектров рентгеновского поглощения (XAS) на  $L_3$ -крае урана производилась на станции структурного материаловедения Курчатовского

специализированного источника синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" [93]. Спектры регистрировались по выходу флуоресценции. Монохроматизация синхротронного излучения выполнена с использованием прорезного монохроматора на основании кристалла кремния с отражающей плоскостью (111). Параметры накопительного кольца: 2,5 ГэВ, ток кольца 60-70 мА. Измерения проводились при комнатной температуре. Регистрацию спектров XAS проводили в диапазоне энергии фотонов 16915-18068 эВ с шагом 1,5 эВ и накоплением сигнала в течение 10 с в каждой точке. Предварительная обработка данных XAS в программе Athena [94] включала стандартные процедуры по вычитанию фона. Моделирование спектров протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, EXAFS) выполнили в п.п. FEFF8 [95, 96]. Метод главных компонент и линейный комбинационный анализ проводились в пространстве  $\chi(k) \cdot k^2$  и в диапазоне по  $k$  2,5-11 Å<sup>-2</sup> в программе Athena.

### 3.5. Рентгеноструктурный анализ

Для получения монокристаллов  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{H}(\text{NO}_3)_2]^- \cdot 2\text{PhCH}_3$  исходные растворы экстрагента (**PyrPhenCl**) в хлороформе и толуоле с концентрацией 0,015 моль·л<sup>-1</sup> в обоих растворителях были приготовлены взвешиванием навески экстрагента и последующим растворением. Рабочий раствор экстрагента был приготовлен смешением исходных растворов экстрагента в хлороформе и толуоле в соотношении 1:2 соответственно и использовался в качестве органической фазы в экстракционном эксперименте. После экстракции отобрали 0,35 мл органической фазы и разбавили до 7 мл смесью хлороформ:толуол в соотношении 1:2 соответственно. Далее 5 мл раствора отобрали и поставили медленно испаряться при температуре 4°C. Удалось получить кристаллический осадок, содержащий монокристаллы подходящего размера, далее использованные для рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ для комплекса  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{H}(\text{NO}_3)_2]^- \cdot 2\text{PhCH}_3$  ( $\text{L} = \text{PyrPhenCl}$ ) проведен на кафедре общей химии Химического факультета МГУ, в НИЛ структурной химии профессором, д.х.н. Яценко Александром Васильевичем. Использовался дифрактометр STOE STADIVARI, оснащённый тонкофокусным источником излучения Cu GeniX 3D (длина волны = 1,54186 Å) и детектор Pilatus 100K.

Для получения монокристаллов  $\{[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$  смешали экстрагент (**Me-PhenCl** и **L1**) с нитратом уранила в ацетонитриле в соотношении 1:2 экстрагент:металл и поставили медленно испаряться при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ проводили на Химическом факультете МГУ, с помощью

дифрактометра Bruker Quest D8 CMOS с использованием монохроматизированного излучения Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) при температуре  $T = 100 \text{ K}$ .

Для получения монокристаллов комплекса **iPr-PO-Pyr** с U(VI) в эквимольном количестве смешали нитрат уранила и экстрагент в смеси растворителей 1:1:1 ацетонитрил:этанол:толуол и поставили медленно испаряться при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ проведён в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Калле Паулиной, с помощью дифрактометра Bruker SMART APEX II с использованием монохроматизированного излучения Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) при температуре  $T = 100 \text{ K}$ .

Все структуры были решены прямым методом (SHELXT 2018/2) [97] и уточнены в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (SHELXL 2018/3) [98]. Позиции атомов водорода рассчитывали геометрически. Для получения графических изображений использовали программу Olex2 (версия 1.5.0) [99].

### 3.6. КР-спектроскопия

Спектры комбинационного рассеяния получены в ИФХЭ РАН, к.х.н. Авериним Алексеем Александровичем, на Рамановском спектрометре Renishaw inVia Reflex Microscope при длине волны возбуждающего излучения 633 нм (He-Ne лазер) мощностью  $<0,1 \text{ мВт}$  в диапазоне Рамановского сдвига  $100 - 3600 \text{ см}^{-1}$ . Экспериментальные спектры обрабатывали в программе Fityk [100].

### 3.7. ИК спектроскопия

ИК спектры непосредственно с органических фаз после экстракции регистрировали в ИФХЭ РАН, Крот Анна Дмитриевна, на приборе FTIR спектрометр FT-801 («СИМЕКС») с использованием приставки для нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ , число сканов 50, диапазон  $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ .

### 3.8. Квантово-химические расчёты

Оптимизация структур комплексов урана(VI) с **L3** и расчет энергий комплексообразования проводились с использованием гибридного meta-GGA функционала TPSSh [101] (в рамках ограниченного формализма Кона–Шэма) с включением дисперсионной коррекции по схеме Бекке–Джонсона с затуханием (D3BJ) [102, 103, 104] и учётом эффектов растворителя на уровне модели CPCM (в качестве растворителя выбрали ацетонитрил ( $\epsilon=36,6$ ) как наиболее подходящий органический растворитель). Для атома урана применяли псевдопотенциал Stuttgart-Dresden [105, 106] с соответствующим базисным набором [107], а для остальных атомов использовали

базисный набор def2-TZVP [108]. Все расчёты выполнялись в программе ORCA 5.03 [109, 110].

Все расчётные ИК-спектры для комплексов  $[\text{UO}_2\text{PhenCl}(\text{NO}_3)]^+\text{NO}_3$ ,  $[\text{UO}_2\text{PhenCl}(\text{NO}_3)]^+$ ,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  были выполнены с использованием гибридного hybrid-GGA функционала B3LYP [111, 112] и базисным набором LanL2DZ [113] с учётом эффектов растворителя на уровне модели CPCM (в качестве растворителя выбрали толуол ( $\epsilon=2,4$ )). Сначала были оптимизированы глобальные минимальные энергетические структуры комплексов. Затем были получены волновые числа нормальной моды колебаний, связанные с молекулой, а также их интенсивности в инфракрасном диапазоне.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данный раздел диссертационной работы был подготовлен на основе публикаций автора:

1. S. V. Gutorova, D. A. Novichkov, A. L. Trigub, Q. Wang, M.A. Gerasimov, P. Kalle, E. A. Arkhipova, A. S. Ivanov, M. V. Evsiunina, T. R. Poliakova, A. A. Averin, V. G. Petrov, A. V. Khvostov, A. A. Kirsanova, N. E. Borisova, and P. I. Matveev. 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>
2. S. V. Gutorova, P. I. Matveev, P. S. Lempert, D. A. Novichkov, I. P. Gloriozov, N. A. Avagyan, A. O. Gudovanny, Y. V. Nelyubina, V. A. Roznyatovsky, V. G. Petrov, K. A. Lyssenko, Yu. A. Ustynyuk, S. N. Kalmykov, and V. G. Nenajdenko. Solvation-anionic exchange mechanism of solvent extraction: Enhanced U(VI) uptake by tetradentate phenanthroline ligands // *Inorganic Chemistry*. — 2023. — Vol. 62, no. 1. — P. 487–496. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03571>
3. S. V. Gutorova, P. I. Matveev, P. S. Lempert, A. L. Trigub, A. S. Pozdeev, A. V. Yatsenko, B. N. Tarasevich, E. A. Konopkina, E. K. Khult, V. A. Roznyatovsky, Yu. V. Nelyubina, K. L. Isakovskaya, V. N. Khrustalev, V. S. Petrov, A. S. Aldoshin, Yu. A. Ustynyuk, V. G. Petrov, S. N. Kalmykov, and V. G. Nenajdenko. Structural insight into complexation ability and coordination of uranyl nitrate by 1,10-phenanthroline-2,9-diamides // *Inorganic Chemistry*. — 2022. — Vol. 61, no. 1. — P. 384–398. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02982>
4. S. V. Gutorova, P. I. Matveev, A. L. Trigub, P.S. Lempert, and S.N. Kalmykov. Evidence for the perchlorate anion coordination in the structure of uranyl cation complex with N,O-donor ligands in a solution: RMC-EXAFS study // *Crystallography reports*. — 2022. — Vol. 67, no 7. — P. 1152–1159. <https://doi.org/10.1134/S1063774522070203>

### 4.1. Исследование экстракции и координации U(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в условиях избытка экстрагента над металлом

Диамиды 1,10-фенантролин перспективные экстрагенты для извлечения актинидов из ОЯТ. Для более полного описания зависимости «структура экстрагента – структура комплекса с  $f$ -элементом – экстракционные свойства» и выявления драйверов

эффективности и селективности были выбраны диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с различными заместителями при амидном атоме азота и электрон-акцепторными заместителями в фенантролиновом ядре (Рисунок 15).

Несмотря на обширные исследования данного класса экстрагентов, в литературе мало исследований о влиянии заместителей в гетероциклическом ядре на экстракционные свойства. Введение атомов хлора в фенантролиновое ядро выполняет двойную роль. Во-первых, снижает основность атомов азота фенантролина, что может быть важным для работы в сильно кислых растворах. Во-вторых, открывает возможность дальнейшей модификации заместителей в положениях 4 и 7 с помощью простого нуклеофильного замещения, что позволяет регулировать экстракционные свойства экстрагентов.

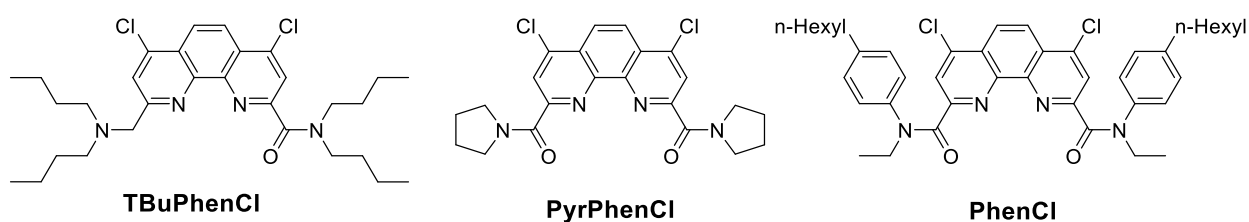


Рисунок 15 – Структурные формулы и обозначения 1,10-фенантролин диамидов, исследованных в разделе 4.1

#### 4.1.1. Экстракция микроколичеств U(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина

Была установлена зависимость коэффициента распределения U(VI) от концентрации азотной кислоты (Рисунок 16). Экстракционная эффективность экстрагентов возрастает в ряду **TBuphenCl**<**PyrPhenCl**<**PhenCl**. Кроме того, для всех экстрагентов наблюдается увеличение  $D(U)$  с ростом концентрации азотной кислоты. Для экстрагента с ароматическими заместителями **PhenCl** наблюдается рекордное для этого класса экстрагентов значение коэффициента распределения – 6000 – при экстракции из 4 моль л<sup>-1</sup> азотной кислоты. По этой причине в дальнейшем (в разделе 4.2) экстракция макроколичеств урана будет исследована на примере диамидов с ароматическими заместителями при амидном атоме азота, являющихся наиболее эффективными в изучаемом ряду.

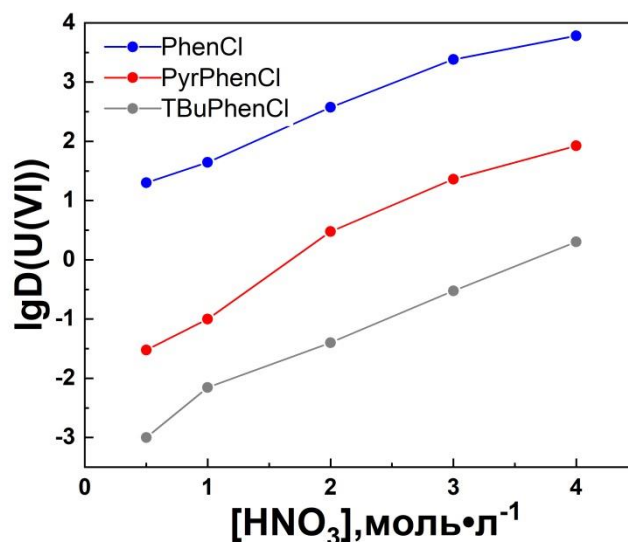


Рисунок 16 – Зависимость коэффициента распределения U(VI) от концентрации азотной кислоты. Органическая фаза 0,01 моль л<sup>-1</sup> L в Ф3. Водная фаза 10<sup>-3</sup> моль л<sup>-1</sup> UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 0,5- 4 моль л<sup>-1</sup> азотной кислоте

Для объяснения различий в экстракционной способности выбранных диамидов и описания особенностей комплексообразования необходимо знать состав комплекса. С этой целью первоначально были синтезированы монокристаллы комплексов урана(VI) с изучаемыми экстрагентами – для изучения строения комплекса в твердой фазе. Затем с помощью совокупности спектроскопических методов исследовали состав комплекса непосредственно в органической фазе.

#### 4.1.2 Рентгеноструктурный анализ комплексов UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты при соотношении 1:1 металл:экстрагент

Была установлена кристаллическая структура комплекса UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с экстрагентом **PyrPhenCl**, который представляет собой моносольватный комплекс [UO<sub>2</sub>LNO<sub>3</sub>]H(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2PhCH<sub>3</sub> (Рисунок 17). Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет симметрию P 2<sub>1</sub>/m, образован одной молекулой экстрагента и одним нитрат-анионом. В состав элементарной ячейки входят две молекулы толуола и димер азотной кислоты. Соотношение металл-экстрагент в комплексе составляет 1:1.

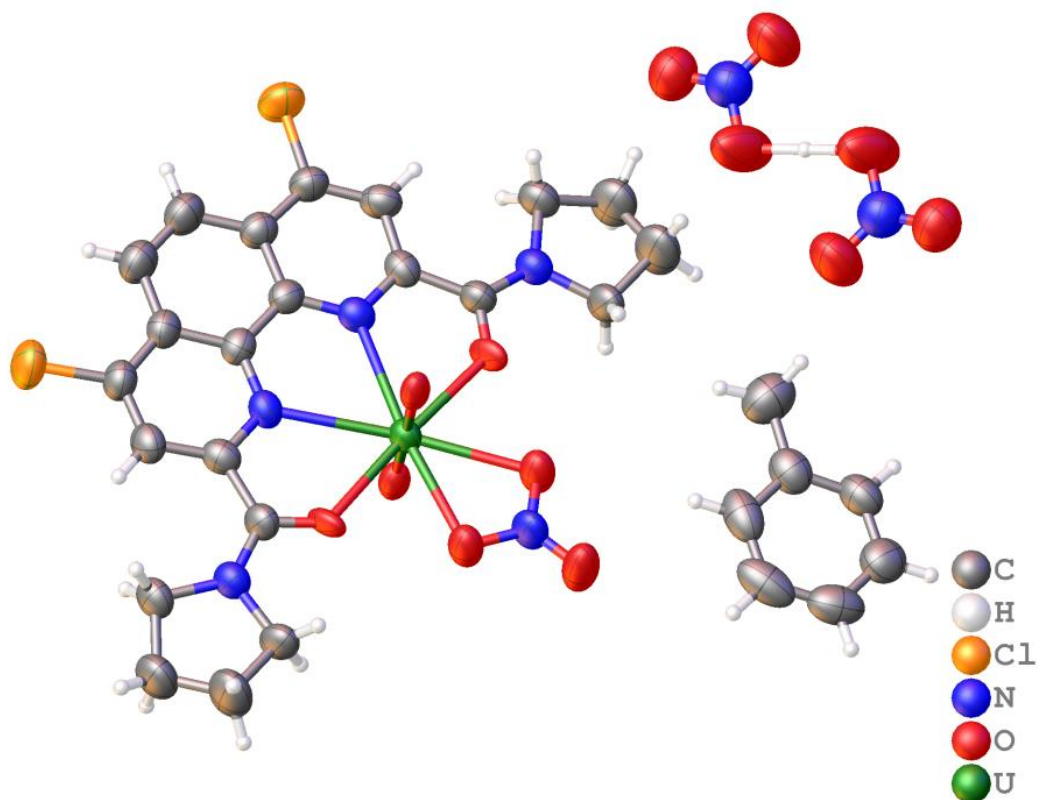


Рисунок 17 – Кристаллическая структура комплекса  $[\text{UO}_2(\text{PyrPhenCl})\text{NO}_3]\text{H}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{PhCH}_3$ . Зелёным, синим, красным, серым, оранжевым и белым цветом отмечены атомы урана, азота, кислорода, углерода, хлора и водорода соответственно. Параметры атомного смещения установлены на уровне вероятности 50%

Уран в комплексе 8-координирован и образует две связи с уранильными кислородами в аксиальной плоскости, в экваториальной плоскости - четыре связи с экстрагентом (две связи с атомами азота фенантролинового фрагмента и две связи с атомами кислорода карбонильных групп) и две связи с атомами кислорода нитрат-иона, координированного по бидентатно-хелатному типу. Фенантролиновый фрагмент экстрагента в образуемом комплексе практически плоский и лежит в экваториальной плоскости. Атом урана находится практически в одной плоскости с фенантролиновым ядром, торсионный угол  $\text{N}_{\text{Phen}}-\text{C}_{\text{Phen}}-\text{C}_{\text{амид}}=\text{O}_{\text{амид}}$  составляет  $3,1^\circ$  и  $-3,1$ . Угол между экваториальной плоскостью фенантролинового каркаса экстрагента и аксиальной прямой уранил-катиона ( $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$ ) составляет  $88,5^\circ$ . Полученный комплекс схож по структуре с ранее изученными комплексами U(VI) с диамидами [77].

Таблица 3 – Сравнение структурных параметров комплексов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с лигандами **PyrPhenCl** и **Et-Tol-DAPhen** [77]

| Параметр                                                                               | $[\text{UO}_2(\text{PyrPhenCl})\text{NO}_3]\text{H}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{PhCH}_3$ | $[\text{UO}_2(\text{Et-Tol-DAPhen})\text{NO}_3]^+ [77]$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| U-O (амидный)                                                                          | 2,39 Å                                                                                   | 2,40 Å                                                  |
| U-O<br>(нитрат-анион)                                                                  | 2,53 Å                                                                                   | 2,51 Å                                                  |
| U-N<br>(Phen)                                                                          | 2,64 Å                                                                                   | 2,59 Å                                                  |
| U-N<br>(нитрат-анион)                                                                  | 2,98 Å                                                                                   | 2,95 Å                                                  |
| Угол O=U-N <sub>Phen</sub>                                                             | 88,5°                                                                                    | 82,9°                                                   |
| Угол<br>N <sub>Phen</sub> -C <sub>Phen</sub> -<br>C <sub>амид</sub> =O <sub>амид</sub> | 3,1°<br>-3,1°                                                                            | 26,6°<br>29,6°                                          |
| Угол O <sub>амид</sub> -U-O <sub>амид</sub>                                            | 176,7°                                                                                   | 171,6°                                                  |

#### 4.1.3. Определение состава комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в растворе: спектрофотометрическое титрование

Константы устойчивости комплексов в ацетонитриле определяли спектрофотометрическим титрованием (Таблица 4, Рисунок 18). Обработку результатов выполняли с использованием программы HyperSpec. Титрование проводили добавлением 2 мкл раствора  $10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> нитрата уранила в ацетонитриле к 2 мл раствора  $10^{-5}$  моль л<sup>-1</sup> экстрагента в ацетонитриле. Экстрагент **PhenCl** с ароматическими заместителями при амидном атоме азота обладает наибольшей аффинностью к уранил-катиону, что согласуется также с его большей экстракционной способностью.

Таблица 4 – Константы устойчивости комплексов  $\text{LUO}_2(\text{NO}_3)_2$  в ацетонитриле

| Комплекс                                      | Константа устойчивости,<br>$\lg \beta_{1:1}(\text{U})$ |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>TBuPhenCl</b> $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ | 4,19±0,04                                              |
| <b>PyrPhenCl</b> $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ | 4,34±0,08                                              |
| <b>PhenCl</b> $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$    | 4,44±0,09                                              |

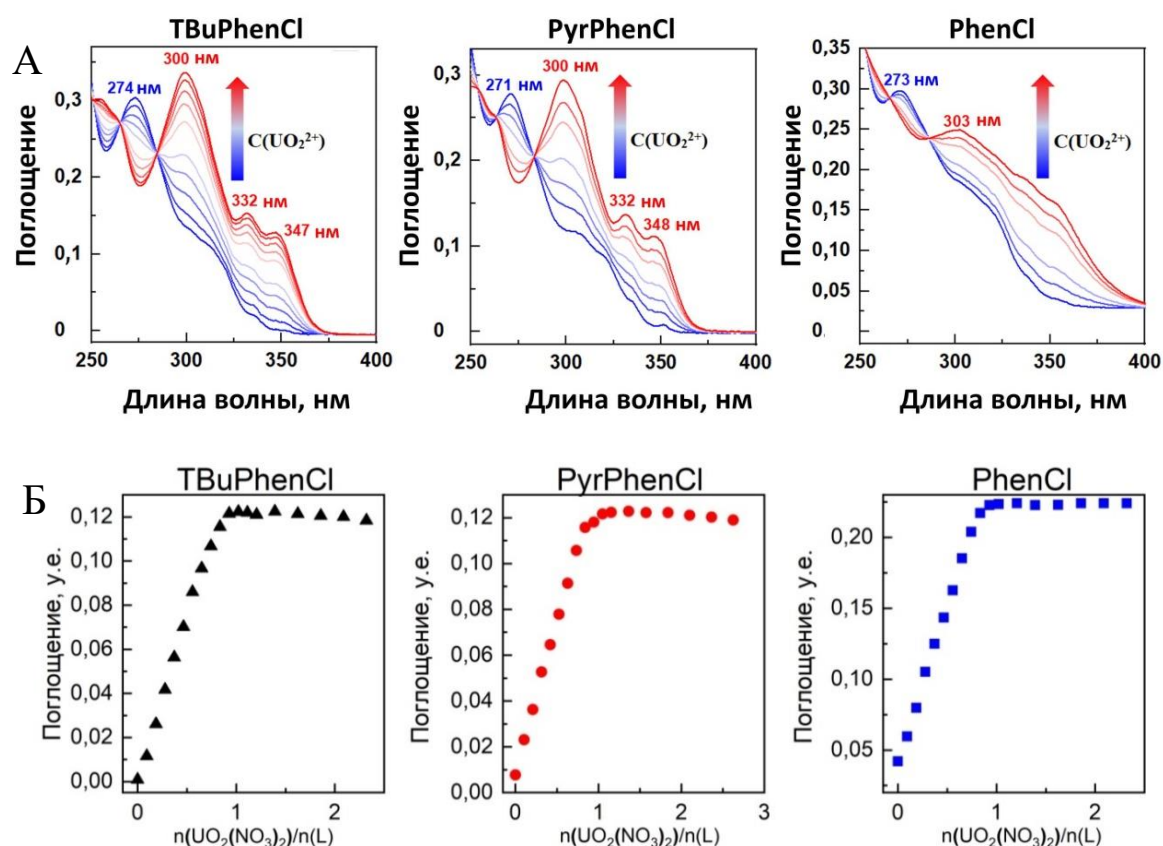


Рисунок 18 – (А) – Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазоне при титровании раствора экстрагента (**TBUphenCl**, **PyrphenCl**, **PhenCl**) раствором нитрата уранила в ацетонитриле. (Б) Кривые титрования  $UO_2(NO_3)_2$  экстрагентами **TBUphenCl**, **PyrphenCl**, **PhenCl** в осушенном ацетонитриле при длине волны 350 нм

Максимумы поглощения свободного экстрагента наблюдаются при длине волны  $\sim 273$  нм, что согласуется с известными в литературе спектрами поглощения в УФ- и видимом диапазоне диаминов 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты [77]. Максимумы поглощения всех трёх комплексов  $LUO_2(NO_3)_2$  наблюдаются при  $\sim 300$  нм. Увеличение концентрации  $UO_2^{2+}$  приводит к схожим изменениям в спектрах **TBUphenCl** и **PyrphenCl**, что указывает на одинаковую стехиометрию образующихся комплексов. Изменения формы спектра при титровании **PhenCl** нитратом уранила аналогичны тем, которые наблюдались ранее при титровании структурно схожего незамещённого хлором экстрагента Et-Tol-DAPhen [77].

Число независимых компонентов было определено методом факторного анализа в программе HyperSpec и составляло 2 (свободный экстрагент и комплекс с нитратом уранила). Стехиометрию комплексов определяли титриметрическим методом. Для всех комплексов  $LUO_2(NO_3)_2$  наблюдается стехиометрия металл:экстрагент 1:1. Таким образом, по данным спектрофотометрического титрования все три экстрагента образуют с нитратом уранила только один комплекс со стехиометрией 1:1.

## **4.2. Исследование экстракции и координации U(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в условиях избытка металла над экстрагентом**

Как было упомянуто в обзоре литературы, экстракционные и координационные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот по отношению к уранил-катиону исследованы частично. Показано, в том числе в данной работе (разделе 4.1), что такие экстрагенты эффективно экстрагируют 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  $\{[UO_2L(NO_3)]^+(NO_3)\}$ . 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 основные усилия приложены на исследование экстракции макроколичеств урана(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе фенантролина.

### **4.2.1. Экстракция макроколичеств U(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина**

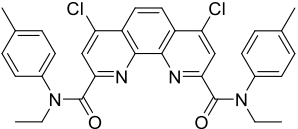
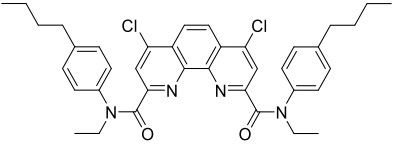
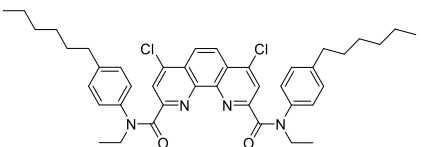
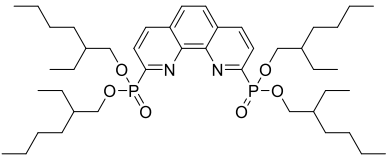
На первом этапе работы определили максимальную растворимость в Ф3 и ёмкости по U(VI) для серии тетрадентатных экстрагентов на основе фенантролина: диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты и фенантролин ди-фосфоната (Таблица 5).

Растворимость лигандов в Ф3 не зависит линейно от длины заместителя в арильном фрагменте. Наибольшая растворимость наблюдается для лиганда **L1**, содержащего бутильные заместители в арильном фрагменте.

Все выбранные экстрагенты имеют высокую ёмкость по U(VI), сопоставимую с экстракционными системами, используемыми сегодня в промышленности – PUREX-процесс (30% ТБФ в керосине ёмкость по U(VI)  $\approx 100$  г л<sup>-1</sup>  $\approx 0,42$  моль л<sup>-1</sup>) [114] и первый этап GANEX-процесса (1 моль л<sup>-1</sup> D2EHBA ёмкость по U(VI)  $\approx 30$  г л<sup>-1</sup>  $\approx 0,13$  моль л<sup>-1</sup>) [73]. Кроме того, в случае диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты в органической фазе соотношение достигается соотношение металл:экстрагент  $>1$ , что отличается от результатов экстракции  $10^{-7}$  -  $10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> урана(VI). Поэтому далее для наиболее растворимого экстрагента в Ф3 – **L1** - была построена изотерма насыщения по U(VI).

В случае экстракции U(VI) 0,9 моль·л<sup>-1</sup> фенантролиндифосфонатом наблюдалось образование третьей фазы, что может быть связано с пресыщением органической фазы ураном(VI), поэтому дальнейшие эксперименты проводили при концентрации этого экстрагента - 0,25 моль л<sup>-1</sup>.

Таблица 5 – Растворимость в ФЗ и ёмкость по U(VI) для серии экстрагентов на основе фенантролина

| Экстрагент                                                                                      | Растворимость<br>в ФЗ, моль•л <sup>-1</sup> | C(L),<br>моль•л <sup>-1</sup> | C(U) <sub>орг</sub> ,<br>моль•л <sup>-1</sup> | Соотношение<br>металл:лиганд |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------|
|                | 0,1                                         | 0,1                           | 0,195<br>±0,004                               | 1,9:1                        |
| <br><b>L1</b>  | 0,3                                         |                               | 0,213<br>±0,004                               | 2,1:1                        |
|                | 0,15                                        |                               | 0,175<br>±0,004                               | 1,7:1                        |
| <br><b>L2</b> | 0,9                                         | 0,9                           | Третья<br>фаза                                | -                            |
|                                                                                                 |                                             | 0,25                          | 0,51                                          | 2,0:1                        |

Для двух выбранных экстрагентов, обладающих наибольшей растворимостью в ФЗ, – **L1** и **L2** – были построены изотермы экстракции (Рисунок 19а и Рисунок П1). В обоих случаях при насыщении в органической фазе достигается соотношение U:L 2:1. Также для экстрагента **L1** построили зависимость коэффициента распределения U(VI) от концентрации азотной кислоты (Рисунок 19б) и от концентрации экстрагента (Рисунок П2). Угол наклона  $\lg D(U(VI)) - \lg [HNO_3]$  составил  $3,7 \pm 0,3$ , что указывает на переход  $\sim 4$  анионов  $NO_3^-$  в органическую фазу. Кажущееся сольватное число для **L1** составило  $0,67 \pm 0,03$ , что свидетельствует в пользу образования комплекса со стехиометрией металл:экстрагент выше 1:1.

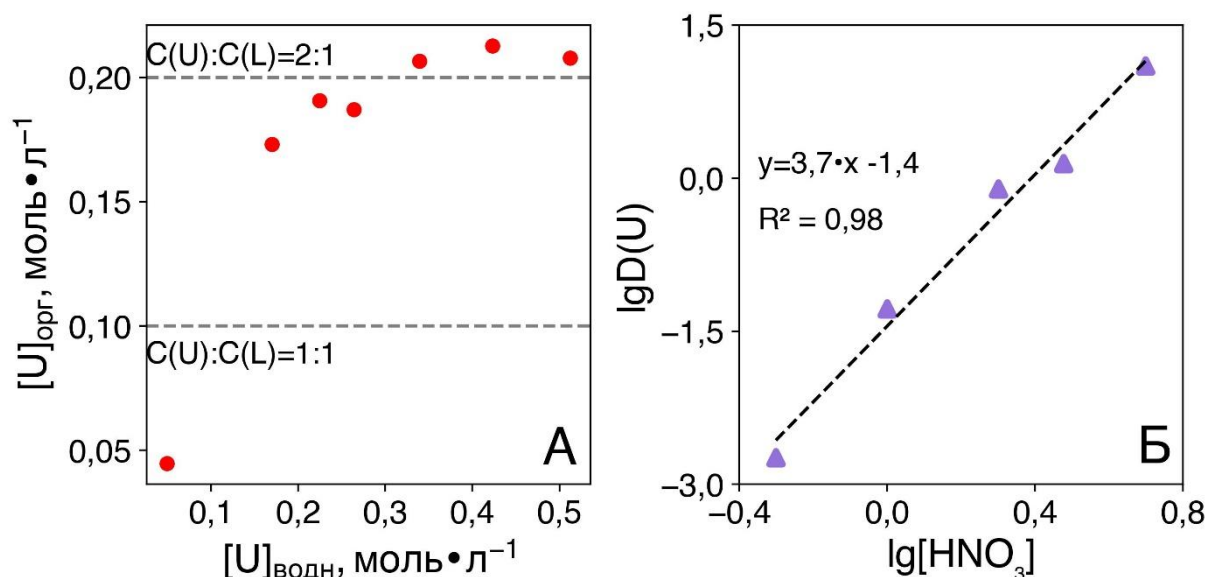
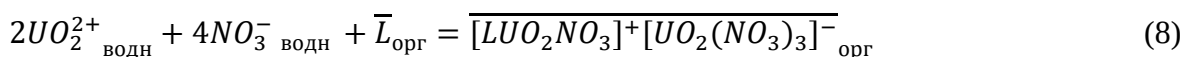


Рисунок 19 – Экстракция U(VI) экстрагентом **L1**. (А) Изотерма экстракции: зависимость равновесной концентрации урана(VI) в органической фазе от равновесной концентрации урана(VI) в водной фазе. (Б) Зависимость коэффициента распределения U(VI) от концентрации азотной кислоты

По литературным данным нитрат уранила координируется с тетрадентными экстрагентами на основе фенантролина с образованием комплексного катиона  $[UO_2L(NO_3)]^+$ , обладающего высокой стабильностью в органических растворителях [77, 84, 90]. 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. [115, 116].

Исходя из изложенных выше литературных и экспериментальных данных, было предложено следующее уравнение экстракции с образованием ионной пары (8):



Дальнейшие исследования направлены на изучение возможности образования ионной пары  $[UO_2LNO_3]^+[UO_2(NO_3)_3]^-$ .

#### 4.2.2. Рентгеноструктурный анализ комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 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 химический синтез и вырастили монокристаллы комплексов со стехиометрией  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2:\text{L} = 2:1$ . Удалось вырастить монокристаллы комплексов нитрата уранила с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты – **L1** и **Me-PhenCl**, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА). Полученные структуры комплексов приведены на Рисунках 20 и ПЗ. Комплекс  $\{[\text{UO}_2\text{L1}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет симметрию  $P2_1/c$ , при 100 К:  $a = 15,0136(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,6645(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 25,5792(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 94,9330(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 5228,22(17) \text{ \AA}^3$ . Комплекс  $\{[\text{UO}_2(\text{Me-PhenCl})(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$  кристаллизуется в орторомбической сингонии и имеет симметрию  $\text{Pna}2_1$ , при 110 К:  $a = 24,895(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,666(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,9873(17) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4095,1(10) \text{ \AA}^3$ .

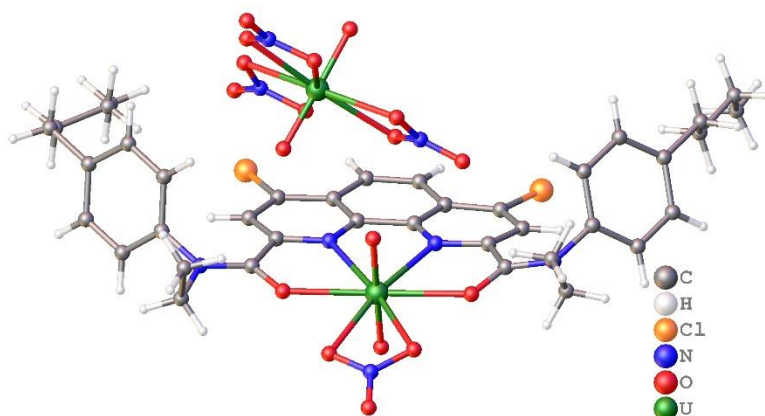


Рисунок 20 – Кристаллическая структура комплекса  $\{[\text{UO}_2\text{L1}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ . (А). Зелёным, синим, красным, серым, оранжевым и белым цветом отмечены атомы урана, азота, кислорода, углерода, хлора и водорода соответственно. Параметры атомного смещения установлены на уровне вероятности 50%

В комплексном катионе  $[\text{UO}_2\text{L1}(\text{NO}_3)]^+$  атом урана ( $\text{KЧ} = 8$ ) координируется с двумя атомами кислорода  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  ( $\text{U}-\text{O}$  1,762(2) и 1,762(3)  $\text{\AA}$ ) - в аксиальной плоскости, двумя атомами азота фенантролинового фрагмента ( $\text{U}-\text{N}$  2,629(3) и 2,618(3)  $\text{\AA}$ ), двумя атомами кислорода  $\text{C}=\text{O}$  групп ( $\text{U}-\text{O}$  2,368(2) и 2,393(2)  $\text{\AA}$ ) экстрагента **L1** и нитрат-анионом по бидентатно-хелатному типу ( $\text{U}-\text{O}$  2,511(2) и 2,505(3)  $\text{\AA}$ ) - в экваториальной плоскости. В комплексном анионе  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  связанные с ураном атомы – шесть атомов

кислородов трёх нитрат-анионов (U-O 2,452(3) – 2,464(3) Å) и два аксиальных кислорода (U-O 1,762(3) и 1,766(3) Å) – образуют гексагональную бипирамиду. Расстояние между атомами урана в комплексных катионе и анионе U(1)...U(2) 5,3691(7) Å. Угол между плоскостью, образованной фенантролиновым фрагментом экстрагента **L1** и связанным с ним атомом урана, и плоскостью, образованной тремя нитрат-анионами вокруг атома урана в комплексном анионе, составляет 43,50(7)°. Стоит отметить, что комплексный анион находится только с одной стороны от плоскости фенантролинового фрагмента комплексного катиона.

Кратчайшее расстояние U...U между катионными фрагментами составляет 8,9452(4) Å (Рисунок 20б). Такая конфигурация комплексных аниона и катиона потенциально стабилизируется C-H...O контактами между орто-водородами фенильных фрагментов экстрагента **L1** и атомами кислорода молекул уранил-катиона и нитрат-анионов (C...O 3,301(4) и 3,588(5) Å, CHO 152,9(2) и 159,8(2)°), а также контактами O...O и Cl...O (O...O 2,993(4) и 2,983(4) Å, Cl...O 3,224(3) Å) между нитрат-анионами и атомами кислорода уранил-катиона и хлора в 4,7-положения фенантролинового кольца **L1** (Рисунок П4). Длины и углы связей в **L1** и {[UO<sub>2</sub>**L1**NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>} близки к ожидаемым значениям для данного класса соединений. Амидные группы экстрагента в кристалле почти ортогональны к фенантролиновому ядру, что свидетельствует об отсутствии сопряжения между этими двумя фрагментами. Также в экстрагенте C=O группы амидных фрагментов ориентированы в одном направлении. В кристалле {[UO<sub>2</sub>**L1**NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>} комплекс образует цепочки с сериями коротких контактов O...N (2,7 Å), Cl...O (3,2 Å) O...O (3,0 Å).

#### **4.2.3. Определение состава комплексов UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в растворе**

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 спектроскопических методов: спектроскопию поглощения в УФ- и видимом диапазонах, спектроскопию комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) и спектроскопию рентгеновского поглощения (XAS).

Спектры XAS регистрировали непосредственно в ФЗ. Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазоне регистрировали при разбавлении органической фазы в ацетонитриле из-за высокого молярного коэффициента поглощения экстрагента. Спектры КР регистрировали в хлороформе из-за перекрытия колебательных полос ФЗ и экстрагента. В

разделе 4.4. показано, что в хлороформе экстракция нитрата уранила тетрадентатными экстрагентами происходит аналогично экстракции в ФЗ.

#### 4.2.3.1. Спектроскопия поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях

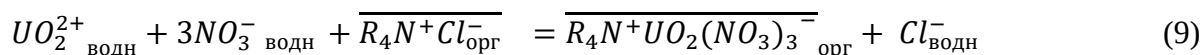
Для определения состава и строения органической фазы экстракционных систем при извлечении макроколичеств урана регистрировали спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах.

Все компоненты экстракционной системы ( $\text{UO}_2^{2+}$ , экстрагент и растворитель ФЗ) 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 моль $\cdot$ л $^{-1}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с 0,1 моль $\cdot$ л $^{-1}$  **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 **L1**  $5 \cdot 10^{-3}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  для регистрации спектров поглощения урана(VI) (Рисунок 21а).

Для комплекса нитрата уранила с **L1** наблюдаются три полосы поглощения при  $\sim$  467, 452 и 437 нм. Такое положение полос поглощения соответствует литературным данным по поглощению  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  в ацетонитриле [115].

Для подтверждения этой гипотезы также провели экстракцию 1 моль $\cdot$ 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 (9) [117, 118]:



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

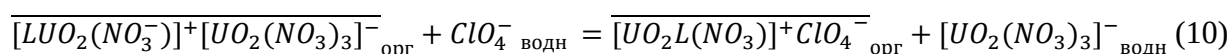
Для доказательства, что насыщенная по урану органическая фаза содержит уран не только в анионной форме, но также и в катионной форме, координированный с лигандом

$[\text{UO}_2\text{LNO}_3]$  регистрировали спектры поглощения экстрагента в комплексе с ураном(VI) и сравнивали со спектром чистого экстрагента (Рисунок 21б). 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  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ , связанный с **L1**.

Дополнительно регистрировали спектры поглощения урана(VI) при разбавлении ацетонитрилом до концентрации **L1**  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>, органических фаз, оставшихся после эксперимента по изотерме экстракции. (Рисунок 21в). Аналогичные эксперименты были проведены для органических фаз после проведения экстракции 1 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с 0,25 моль·л<sup>-1</sup> **L2** (Рисунок П5). В обоих случаях 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 мы установили, что извлечение урана происходит одновременно по сольватному и анионообменному механизму с образованием комплексного уран-содержащего катиона  $[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+$  и аниона  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ . Для дополнительного подтверждения присутствия  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  провели следующий эксперимент: насыщенную по урану органическую фазу после проведения экстракции 1 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с 0,1 моль·л<sup>-1</sup> **L1** промывали хлорной кислотой различной концентрации и затем регистрировали спектры поглощения (Рисунок 21г). В первую очередь необходимо отметить, что после промывки хлорной кислотой концентрация урана в органической фазе уменьшалась вдвое (Рисунок П6). Анион  $\text{ClO}_4^-$  имеет высокую аффинность к органической фазе [119] и низкую к  $\text{UO}_2^{2+}$  [115, 120], поэтому образование внутрисферного комплекса перхлорат аниона с  $\text{UO}_2^{2+}$  маловероятно. Более вероятно замещение перхлоратом аниона  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  в комплексе  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  по реакции (10):





21в, чёрная кривая). Можно предположить, что эти полосы поглощения соответствуют поглощению уранил катиона в катионной части комплекса  $[\text{UO}_2\text{L1}(\text{NO}_3)]^+$ .

Таким образом, данные спектроскопии поглощения в УФ- и видимой областях подтверждают образование комплекса в виде ионных пар  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  в ходе экстракции урана(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в условиях избытка металла над лигандом.

#### 4.2.3.2. КР-спектроскопия

Исследование структуры комплекса нитрата уранила с экстрагентом в органическом растворе проводили также с помощью КР-спектроскопии на примере тетрадентатного экстрагента на основе фенантролина – **TBuPhenCl** (Рисунок 22). Предположили, что в спектре органической фазы, «насыщенной» по урану (полученной при экстракции 1 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с 0,1 моль·л<sup>-1</sup> **L1**), будут наблюдаться колебательные моды, характерные для комплексного аниона  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  (Рисунок 22, зелёная кривая). Для сравнения использовали комплекс Аликвата-336 с нитратом уранила (Рисунок 22 красная кривая), как стандарт на  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ , и комплекс органическую фазу, «ненасыщенную» по урану (полученную при экстракции 0,08 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с 0,1 моль·л<sup>-1</sup> **L1**) (Рисунок 22, синяя кривая). Образцы для исследования получали экстракцией нитрата уранила с экстрагентом в хлороформе. Поскольку колебательные полосы растворителя Ф3 перекрываются с колебательными полосами экстрагента и комплекса с уранил катионом в интересующем диапазоне 800-1700 см<sup>-1</sup>, в качестве растворителя был выбран хлороформ.

При сравнении спектров комплексов «насыщенного» и «ненасыщенного» по урану и комплекса уранил-катиона с Аликватом-336 выделяется пик 1025 см<sup>-1</sup>, присутствующий в спектрах комплекса с Аликватом-336 и комплекса с **TBuPhenCl**, «насыщенного» по урану. Данная колебательная полоса является характерной для комплексного аниона  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ , что подтверждает предположение об образовании комплекса  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  при экстракции макроколичеств урана диамидами 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты.

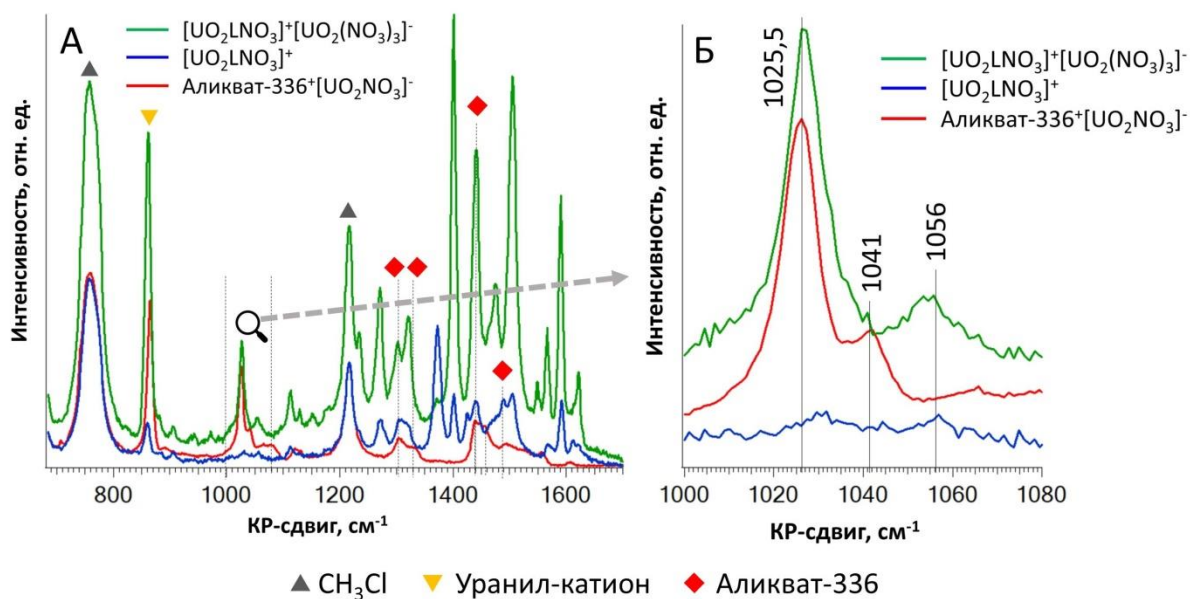


Рисунок 22 – КР-спектры комплекса нитрата уранила с экстрагентом **TBuPhenCl** (зелёная кривая) в сравнении со стандартами: катионным комплексом  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$  (синяя кривая) и комплексным анионом  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  (красная кривая) (А) и их приближение в диапазоне  $1000\text{--}1080\text{ см}^{-1}$  (Б)

В результате проведенных КР-спектроскопических исследований показано, что экстракции урана(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина образуется комплекс, содержащий уран в анионной форме  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ . Таким образом, данные КР-спектроскопии также свидетельствуют в пользу сольватно-анионообменного механизма экстракции с образованием ионной пары.

#### 4.2.3.3. Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS)

Для исследования состава комплексов непосредственно в органической фазе после экстракции макроколичеств нитрата уранила регистрировали спектры протяжённой тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (EXAFS) на  $L_3$ -крае урана. EXAFS-спектроскопия - метод чувствительный к локальному атомному окружению, в том числе к окружению ионов актинидов в координационных комплексах.

Из предыдущих экспериментальных данных следует, что при экстракции макроколичеств нитрата уранила тетрадентатными экстрагентами на основе 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 существуют два урановых центра с различным локальным окружением. Результатом анализа EXAFS-данных с помощью традиционной нелинейной

процедуры подгонки по методу наименьших квадратов в таком случае будут средние по обоим локальным окружениям расстояния от урана до координационных центров. Учитывая, что атом урана как в катионной, так и в анионной частях комплекса связан с лёгкими элементами с  $\Delta z = 2$ , атомами азота и кислорода, традиционная обработка спектров EXAFS не позволит различить комплексы  $[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+\text{NO}_3^-$ . Поэтому в качестве альтернативы был проведен линейный комбинационный анализ экспериментальных спектров в терминах  $\chi(k) \cdot k^2$  от 2,5 до 11  $\text{\AA}^{-2}$ . 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 [90, 115] соответственно (Рисунок 23). 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 6), 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-фенантролиндикарбоновой кислоты.

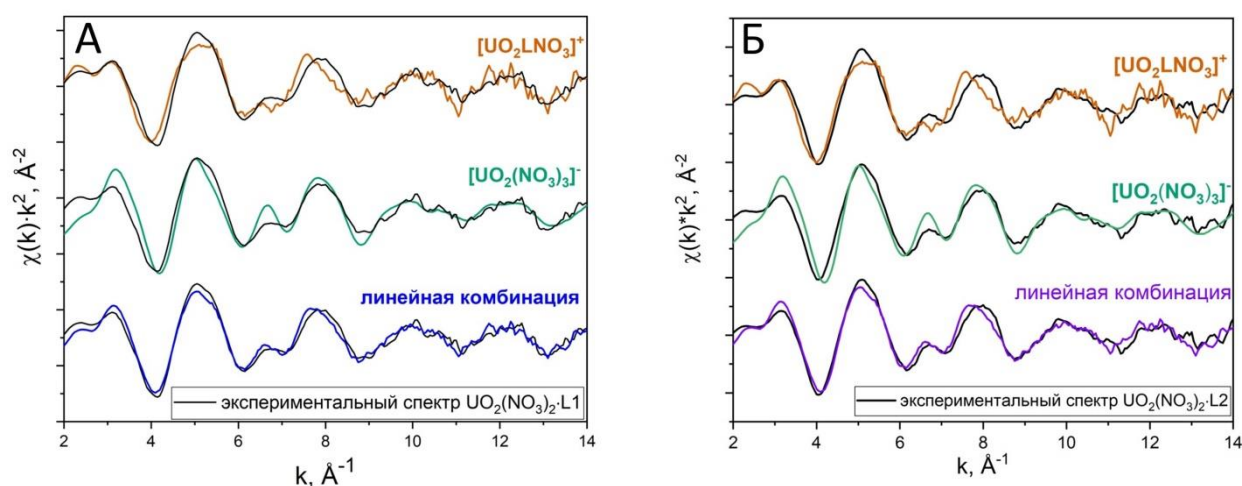


Рисунок 23 – EXAFS спектры в  $k$ -пространстве на  $L_3$ -крае урана для комплексов нитрата уранила с экстрагентами (а) **L1** и (б) **L2** (черный спектр) в сравнении со стандартами  $[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+$  (оранжевый спектр) и  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  (зелёный спектр) и их линейной комбинацией (синий и фиолетовый спектры)

Таблица 6 – Результаты линейного комбинационного анализа EXAFS спектров комплексов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}$  ( $\text{L}=\text{L1, L2}$ )

| 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 проведенных исследований показано, что экстракция урана(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина в условиях избытка металла над лигандом происходит по новому сольватно-анионообменному механизму, являющегося 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.

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

##### 4.3.1. Экстракция 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 2). 2-этилгексильные заместители в положениях 2,6-пиридинового были выбраны из-за их высокой растворимости в органических растворителях и фазовой стабильности при контакте с высокими концентрациями нитрата уранила.

Аналогично, как и в случае с тетрадентатными экстрагентами, была построена изотерма экстракции (Рисунок 24). Ёмкость по урану для системы «1 моль л<sup>-1</sup> U(VI)- 0,25 моль л<sup>-1</sup> **L3**» составила 40,5 г л<sup>-1</sup> (0,17 моль л<sup>-1</sup>). Соотношение металл:экстрагент > 1:1,5.

Возможные формы комплексных соединений, образующихся в таком случае в органической фазе, будут исследованы далее в данной разделе 4.3.

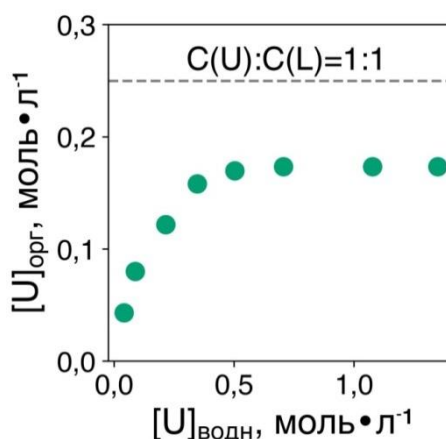


Рисунок 24 – Изотерма экстракции для экстрагента **L3**: зависимость равновесной концентрации урана(VI) в органической фазе от равновесной концентрации урана(VI) в водной фазе

#### 4.3.2. Рентгеноструктурный анализ комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с тетра-(изопропил)-пиридин-2,6-дифосфонат

Были предприняты попытки получения монокристаллов для установления структуры комплекса в твёрдой фазе. Пригодные для РСА монокристаллы были получены для комплекса нитрата уранила с изопропилзамещённым пиридиндифосфонатом **iPr-PO-Pyr**. Попытки вырастить монокристаллы комплекса нитрата уранила с **L3** не увенчались успехом, возможно, потому что объёмные 2-этилгексильных заместители создают стерические затруднения, препятствующие кристаллизации. Монокристаллы были синтезированы методом медленного испарения смеси нитрата уранила и **iPr-PO-Pyr** из смеси растворителей ацетонитрила, этанола и толуола в соотношении 1:1:1.

Комплекс  $\text{U(VI)-iPr-PO-Pyr}$  кристаллизуется в орторомбической сингонии и имеет симметрию  $\text{Pna}2_1$ :  $a = 20,7621(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,6844(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,4267(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2874,0(3) \text{ \AA}^3$ .

В полученном комплексе атом урана ( $\text{KЧ} = 8$ ) координирован с один атом кислорода  $\text{P=O}$  группы ( $\text{U-O } 2,379(4) \text{ \AA}$ ), при этом пиридиновый азот не участвует в комплексообразовании. Такая координация приводит к образованию полимерных цепочек, состоящих из  $[\text{UO}_2\text{NO}_3]^+$  и экстрагента состава 1:1 (Рисунок 25). Атом урана находится в полиэдре, близком к удлинённой гексагональной бипирамиде, с равными расстояниями  $\text{U-O(уранил)}$ , при этом расстояния  $\text{U-O(P=O)}$  короче, чем  $\text{U-O (нитрат)}$  (Таблица 7). Атомы кислорода фосфонатной группы  $\text{P=O}$  экстрагента находятся в гош-

конформации, вследствие чего полимерные цепочки принимают форму зигзага (Рисунок 25б). Кристаллическая упаковка характеризуется слабыми непрямыми взаимодействиями (Рисунок 25в).

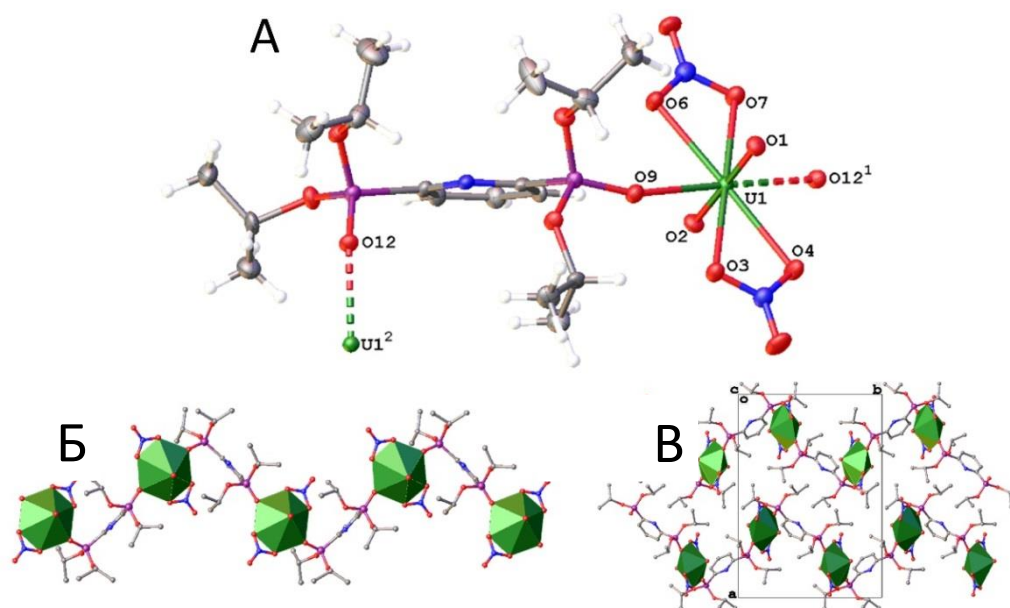


Рисунок 25 – Данные РСА для комплекса U(VI)-**iPr-PO-Pyr**. (А) Кристаллическая структура комплекса. (Б) Фрагмент полимерной цепи. (В) Фрагмент кристаллической упаковки

Таблица 7 – Расстояния уран-кислород в кристалле комплекса U(VI)-**iPr-PO-Pyr**

| Расстояние | U1 O1    | U1 O2    | U1 O3    | U1 O4    | U1 O6    | U1 O7    | U1 O9    | U1 O12   |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Å          | 1,764(4) | 1,764(4) | 2,515(4) | 2,514(5) | 2,519(4) | 2,515(4) | 2,378(4) | 2,372(4) |

#### 4.3.3. Оценка состава комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с экстрагентами на основе пиридина в растворе

Структура комплексов в растворе может отличаться от структуры в твёрдой фазе. Для исследования структуры комплекса непосредственно в органическом растворителе были зарегистрированы спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах и XAS спектры. Спектры XAS были зарегистрированы непосредственно в ФЗ после экстракции.

#### 4.3.3.1. Спектроскопия поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях

Для дальнейшего исследования комплексов, образующихся при экстракции нитрата уранила тридентатными экстрагентами на основе пиридина, непосредственно в органической фазе после экстракции, регистрировали спектры поглощения органических фаз в ультрафиолетовой и видимой областях.

В отличие от аналогичных экспериментов с тетрадентатными экстрагентами на основе фенантролина, описанными в разделе 4.2.3, в случае комплексов с тридентатным экстрагентом не наблюдается смещения пиков поглощения при увеличении концентрации урана (Рисунок 26). Отсутствие сдвига может свидетельствовать о постоянстве форм комплексов между «ненасыщенными» и «насыщенными» по U(VI) органическими фазами. Таким образом, из данных спектроскопии поглощения в УФ- и видимой областях следует, что состав комплекса, образующегося в ходе экстракции, не изменяется при увеличении концентрации уранил катиона.

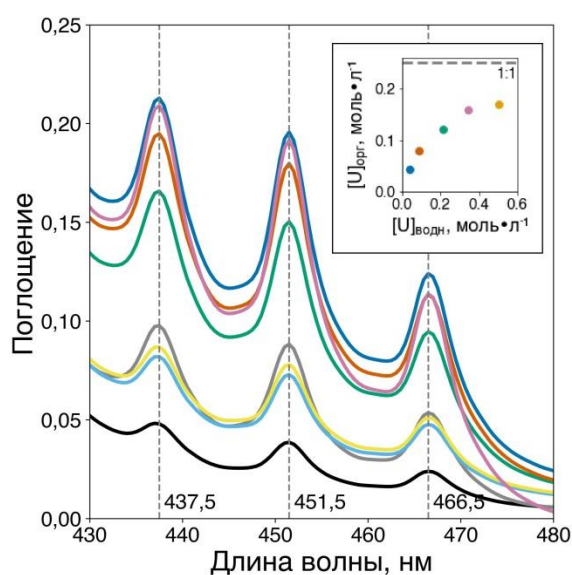


Рисунок 26 – Спектры поглощения в УФ- и видимой областях комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с L3 в Ф3. Спектры поглощения  $\text{UO}_2^{2+}$  (разбавление в 20 раз) в органических фазах после изотермы экстракции

#### 4.3.3.2 Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS)

Так же, как и в случае с тетрадентатными экстрагентами на основе фенантролина, для исследования координации уранил катиона в растворе были зарегистрированы спектры EXAFS на  $\text{L}_3$ -крае поглощения урана. Для анализа полученных спектров также применяли линейно-комбинационный анализ. В случае комплексов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L1}$  и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L2}$  на основании экстракционных данных, данных спектроскопии поглощения

в УФ- и видимом диапазонах и КР-спектроскопии можно сделать вывод об образовании комплекса  $[\text{UO}_2\text{LNO}_3][\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  в результате экстракции. Поскольку с тридентатными экстрагентами однозначных данных о типах экстрагируемых комплексов нет, для анализа EXAFS в первую очередь предположили модели экстрагируемых комплексов и рассчитали их энергии комплексообразования (Таблица 8).

Сначала оптимизировали геометрию экстрагента (Рисунок 27). Затем предположили различные пути комплексообразования с уранил катионом (реакции (1)-(5)). В Таблице 8 приведены энергии образования комплексов для каждой предполагаемой реакции. Реакции (1)-(3) соответствуют образованию комплексов с одним лигандом, реакции (4)-(5) описывают образование комплексов со стехиометрией лиганд:металл 1:2. Оптимизированные геометрии представлены на Рисунке 27.

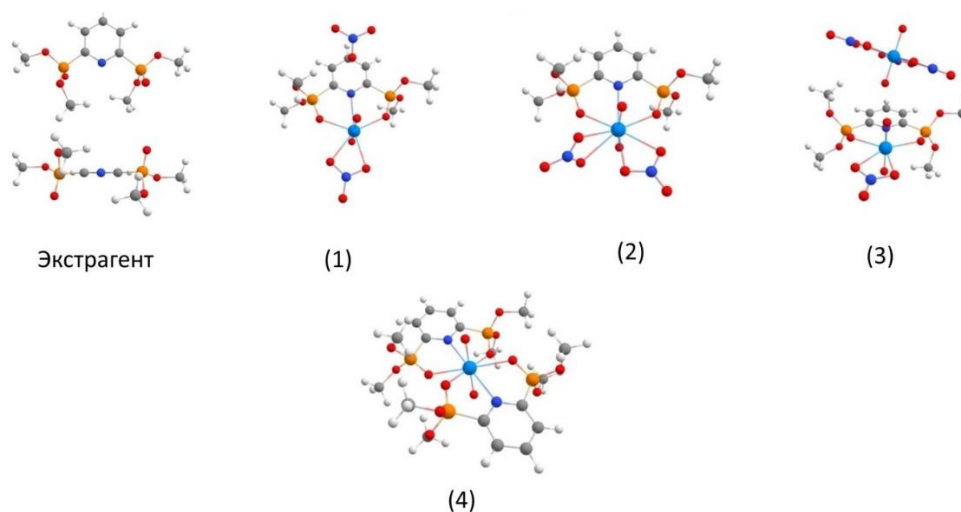


Рисунок 27 – Оптимизированные геометрии для экстрагента и комплексов (1) – (4)

Таблица 8 – Энергии комплексообразования ( $\Delta E$ , ккал моль<sup>-1</sup>), приходящиеся на 1 атом урана

| Реакция                                                                                               | $\Delta E$ , ккал моль <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| (1) $\text{L} + 1\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = [\text{LUO}_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$                   | -29,6                                |
| (2) $\text{L} + 1\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = [\text{LUO}_2(\text{NO}_3)_2]$                          | <b>-39,9</b>                         |
| (3) $\text{L} + 2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = [\text{LUO}_2\text{NO}_3][\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  | -35,9                                |
| (4) $2\text{L} + 1\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = [\text{L}_2\text{UO}_2](\text{NO}_3)_2$                | <b>-42,0</b>                         |
| (5) $2\text{L} + 3\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = [\text{L}_2\text{UO}_2][\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]_2$ | <b>-42,2</b>                         |

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. Вероятно, из-за малого размера экстрагента,  $\text{UO}_2^{2+}$  способен удерживать оба нитрата во внутренней координационной сфере с образованием комплекса  $[\text{L}_3\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$  (2). При этом перемещение второго нитрата во внешнюю координационную сферу приводит к увеличению энергии на 10,3 ккал моль<sup>-1</sup> (1). Значительная энергия, необходимая для вытеснения второго нитрат-иона в комплексе (2), объясняет относительно низкую энергию образования комплекса (3). Малый размер экстрагента способствует эффективному образованию комплексов со стехиометрией 2:1. На Рисунке 27 для модели (4) для упрощения показаны комплексы стехиометрии 2:1 без нитрат-ионов. В комплексе (4) катион уранила имеет координационное число 8, при этом оба лиганда координируются с уранилом двумя атомами кислорода Р=О групп и одним атомом азота пиридинового кольца.

Все полученные модели использовались для анализа данных EXAFS. Стоит отметить, что модели (3) и (5) содержат два урановых центра - уран присутствует как в катионной, так и в анионной частях. При этом модели (1) и (3) отличаются только анионной частью. С точки зрения анализа данных EXAFS, комплекс (3) можно рассматривать как линейную комбинацию локальных геометрий двух урановых центров, комплексных аниона и катиона, т.е.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и комплекса (1). Аналогично, модель (5) представляет собой линейную комбинацию модели (4) и  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ .

Одним из возможных ограничений и сложностей при выполнении линейной комбинации теоретических и экспериментальных спектров EXAFS является адекватный учет факторов Дебая-Уоллера и сдвигов по энергии для теоретических спектров. Для решения данной проблемы, в первую очередь, были смоделированы теоретические спектры EXAFS для комплексного аниона  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и по экспериментальным данным, представленным А. Икедой и коллегами [115], подобрали параметры Дебая-Уоллера и  $\Delta E_0$  (Рисунок П7). Для построения теоретических спектров использовали данные РСА для комплекса  $\text{Rb}^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  (CCDC 1627779). Наилучшее схождение экспериментального и теоретического спектров было достигнуто при использовании фактора Дебая-Уоллера 0,005 для всех путей, реального сдвига энергии 5 эВ, мнимого сдвига энергии 1 эВ (поправка на экспериментальное разрешение) и максимального эффективного расстояния (RPATH) 4,5 Å. Далее моделировали спектры EXAFS для комплексов (1), (2) и (4) с использованием данных значений параметров.

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, предоставленные А. Икедой и коллегами [115], EXAFS спектры для теоретических моделей (1), (2) и (4) моделировались с помощью программы FEFF 8.5, как описано выше. Три компоненты:  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ , (2) и (4) - вносят значимый вклад в сигнал, тогда как компонентой (1) можно пренебречь (Таблица П1). 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 28 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 9). 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. В таком случае стехиометрия металл:экстрагент в органической фазе составит 2:1: уран – 1 (0,67+0,17+0,16) против экстрагент 0,5 (2•0,17 + 0,16). Этот результат не соответствует изотерме насыщения, согласно которой соотношение  $\text{U:L3}$  было  $< 2:3$ .

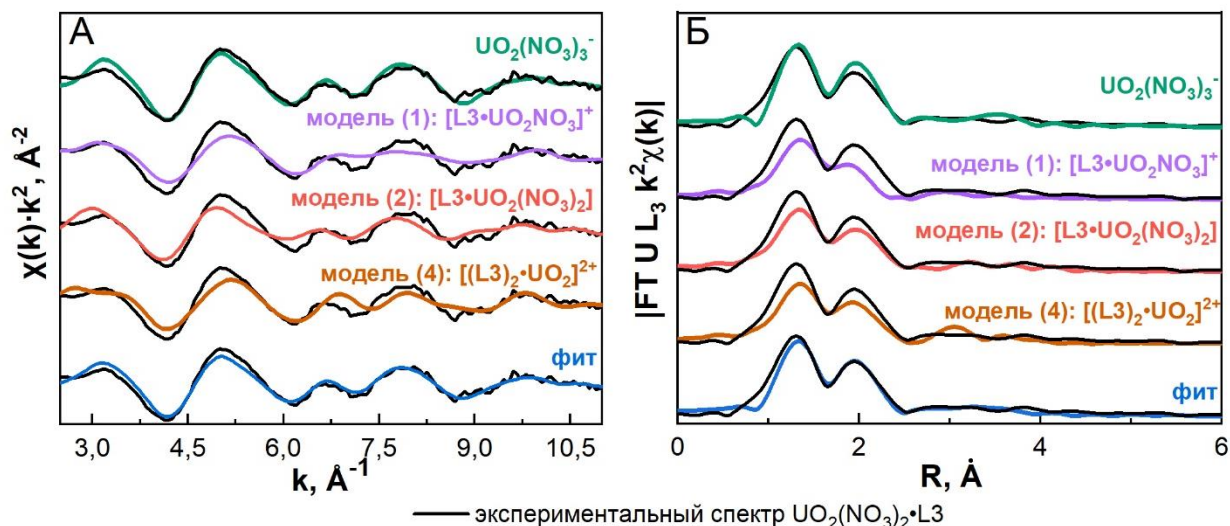


Рисунок 28 – EXAFS спектры на  $\text{L}_3$ -крае урана для комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L3}$  (чёрная кривая) в сравнении с теоретическими спектрами моделей (1, фиолетовая кривая), (2, красная кривая), (4, оранжевая кривая) и их линейной комбинацией (синяя кривая). (А) Спектры в  $k$ -пространстве. (Б) Фурье-трансформанты спектров

Отметим, что, за исключением спектров  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ , которые являются экспериментальными данными, приведенными в литературе, спектры для комплексов (4) и (2) рассчитаны в п.п. FEFF8.5 и не полностью учитывают факторы Дебая-Уоллера, особенно при больших значениях  $k$ . Таким образом, такое несоответствие стехиометрии металл:экстрагент, полученной при линейно-комбинационном анализе данных EXAFS, с результатами изотермы насыщения является ожидаемым. Несмотря на неоднозначность, результаты EXAFS свидетельствуют в пользу существования нескольких форм комплексов  $\text{U(VI)}\text{-L3}$  в органической фазе после экстракции.

Таблица 9 – Результаты линейного комбинационного анализа EXAFS спектров комплексов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3\cdot\text{L3}$ . R-фактор = 0,069

| Компоненты                                       | Вклад                  |
|--------------------------------------------------|------------------------|
| $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$                 | <b>0,67</b> $\pm$ 0,05 |
| $[\text{2L3}\cdot\text{UO}_2]^{2+}$ (4)          | <b>0,17</b> $\pm$ 0,05 |
| $[\text{L3}\cdot\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) | <b>0,16</b> $\pm$ 0,09 |

#### 4.3.4. Обсуждение возможных форм экстрагируемых комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с тетра-(2-этил-гексил)-пиридин-2,6-дифосфонатом

Состав комплексов, образующихся при насыщении тридентатного экстрагента на основе пиридина ураном(VI), 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.

В случае комплексов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3\cdot\text{L3}$ , согласно квантово-химическим расчётам, наиболее термодинамически стабильными являются комплексы (5)  $[\text{2LUO}_2][\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]_2$  и (4)  $[\text{2LUO}_2](\text{NO}_3)_2$ . Набор спектроскопических данных указывает на наличие катионов  $[\text{2LUO}_2]^{2+}$  и анионов  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  в органической фазе. Тем не менее, соотношения уран:экстрагент в изотерме насыщения ( $\text{U:L} = 2:3$ ) не соответствуют упомянутым соотношениям в комплексных соединениях ( $\text{U:L} = 3:2$  или  $1:2$ ). Это несоответствие может быть связано с одновременным присутствием нескольких форм комплексов. Согласно

квантово-химическим расчётам, оба упомянутых комплекса имеют практически одинаковую стабильность (Таблица 8). Также, можно предположить, что стабильность комплекса  $[L_2UO_2][UO_2(NO_3)_3](NO_3)$  будет схожей. Исходя из этого можно предположить, что в экстракционной смеси присутствуют комплексы  $[L_2UO_2](NO_3)_2$  и  $[L_2UO_2][UO_2(NO_3)_3](NO_3)$  в соотношении 1:1. На качественном уровне это предположение поддерживается спектроскопическими данными.

Также по экстракции макроколичеств урана с тридентатными экстрагентами на основе пиридина стоит отметить работу Аляпышева и коллег [121]. В этой работе авторы показали, что в процессе экстракции уран образует комплексы с пиридин-диамидом с соотношением  $U:L = 3:2$ . В данном случае, вероятно, происходит образование ионной пары состава  $[L_2UO_2][UO_2(NO_3)_3]_2$ , что подтверждается нашими теоретическими расчетами и моделированием данных EXAFS. Тем не менее, вопрос о влиянии типов заместителей в позициях 2 и 6 пиридинового фрагмента на координацию  $U(VI)$  остаётся открытым.

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 является отличным примером как структура комплекса в органическом растворе влияет на экстракционные параметры. Далее продолжили исследования именно с тетрадентатными экстрагентами, обладающими высокой ёмкостью по урану.

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

Как было показано ранее, объёмные тетрадентатные лиганды 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. Несмотря на достоинства данного разбавителя рассмотрение иных, в том числе менее полярных, важно для расширения возможности использования данных экстрагентов. Также 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**) по отношению к уранил-катиону были изучены в растворителях различной полярности.

#### 4.4.1. Исследование экстракции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в хлороформе, октанолe, нитробензоле и толуоле

В первую очередь были установлены изотермы насыщения при экстракции  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  из 3 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  раствором 0,1 моль·л<sup>-1</sup> экстрагента в растворителях разной полярности: хлороформе (диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon = 4,8$ ), нитробензоле ( $\epsilon = 34,8$ ), октанолe ( $\epsilon = 10,3$ ) и толуоле ( $\epsilon = 2,3$ ). В октанолe во всех случаях образовывалась третья фаза. Изотермы насыщения для раствора экстрагента в хлороформе и нитробензоле представлены на Рисунке П9. Нитробензол более полярный, чем Ф3 ( $\epsilon = 22,3$ ); хлороформ, наоборот, менее полярный. Тем не менее, в обоих растворителях при насыщении наблюдается соотношение металл:экстрагент 2:1. Также для органических фаз после изотермы насыщения регистрировали спектры поглощения в УФ- и видимом диапазоне (Рисунок П10). Как в случае системы в хлороформе, так и в нитробензоле, наблюдается смещение полос поглощения урана(VI) в область более коротких длин волн и увеличение интенсивности при увеличении исходной концентрации U(VI) в водной фазе. То же самое наблюдалось в системе в Ф3. Таким образом, можно предположить, что и в нитробензоле и в 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 с плотностью большей, чем у водной фазы в данном эксперименте. «Лёгкая» фаза представляла собой «стандартную» органическую фазу с меньшей плотностью. Плотности фаз представлены в Таблице П2. С увеличением исходной концентрации урана увеличивались плотности «тяжёлой» и водной фаз. Плотность «лёгкой» фазы оставалась постоянной.

Для экстракционной системы «уран(VI) – 0,1 моль·л<sup>-1</sup> PhenCl в толуоле» также строили изотерму насыщения с учётом разделения системы на 3 фазы (Рисунок 29). Для определения концентрации урана в органических фазах, каждую из фаз – «лёгкую» и «тяжёлую» реэкстрагировали, и затем определяли концентрацию урана в реэкстрате. Во всех случаях концентрация урана в «тяжёлой» фазе была больше, чем в «лёгкой». Суммарное соотношение уран:экстрагент в обеих органических фазах превышает 1:1, однако не достигает соотношения 2:1, наблюдаемого для изученных более полярных фаз – Ф3, хлороформа и нитробензола.

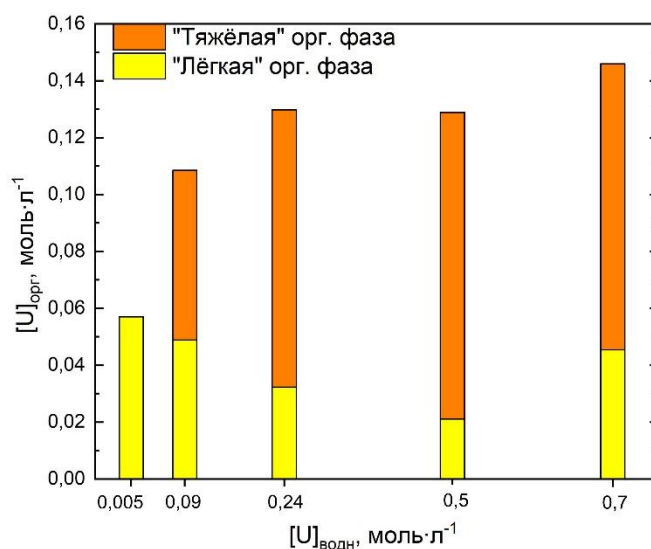


Рисунок 29 – Изотерма экстракции для экстрагента **PhenCl** в толуоле: зависимость равновесной концентрации урана(VI) в органической фазе («тяжёлой» и «лёгкой») от равновесной концентрации урана(VI) в водной фазе

Для определения состава и строения «лёгкой» и «тяжёлой» органических фаз регистрировали спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах (Рисунок 30). Стоит отметить, что положение полос поглощения уранил-катиона для двух фаз совпадают – 439, 453,3 и 469 нм, что свидетельствует об одинаковом составе комплексов в обеих органических фазах.

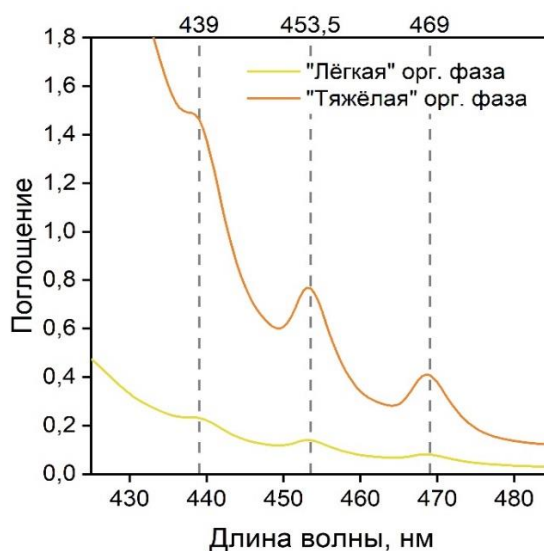


Рисунок 30 – Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах двух органических фаз: «лёгкой» и «тяжёлой» - после экстракции 1 моль·л<sup>-1</sup> UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 3 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> раствором экстрагента 0,1 моль·л<sup>-1</sup> **PhenCl** в толуоле

#### 4.4.2. Определение структуры комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-фенил)-диамидом 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты в растворе: инфракрасная (ИК) спектроскопия

Для более детального изучения состава трёх фаз, образующихся в результате экстракции макроколичеств нитрата уранила экстрагентом **PhenCl** в толуоле, для обеих органических фаз были зарегистрированы ИК спектры (Рисунок 31, Рисунок П11). Стоит отметить, что положение основных полос колебаний в спектрах совпадает, так же, как и в положение пиков в спектрах поглощения в УФ- и видимом диапазонах. В спектре для «тяжёлой» фазы наблюдаются некоторые пики, 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.

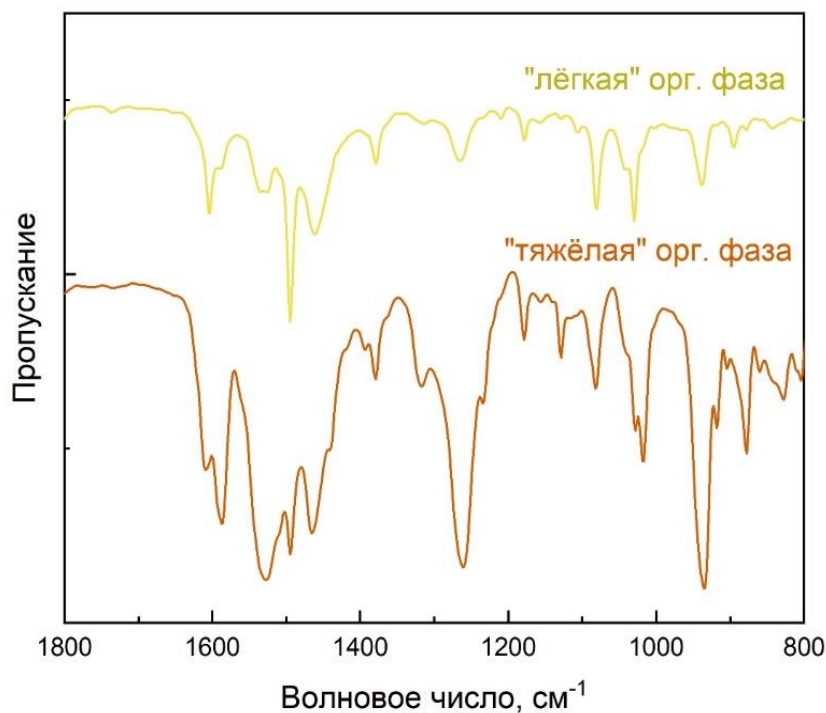


Рисунок 31 – ИК спектры для двух органических фаз – «лёгкой» (чёрная кривая) и «тяжёлой» (красная кривая) – после экстракции  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  экстрагентом **PhenCl** в толуоле

С целью определения состава образуемых комплексов в обеих органических фазах, моделировали колебательные ИК спектры для различных предполагаемых комплексов:  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+\text{NO}_3^-$ ,  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$ ,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ , где **L** = **PhenCl**. Для этого сначала оптимизировали геометрии комплексов (Рисунок 32).

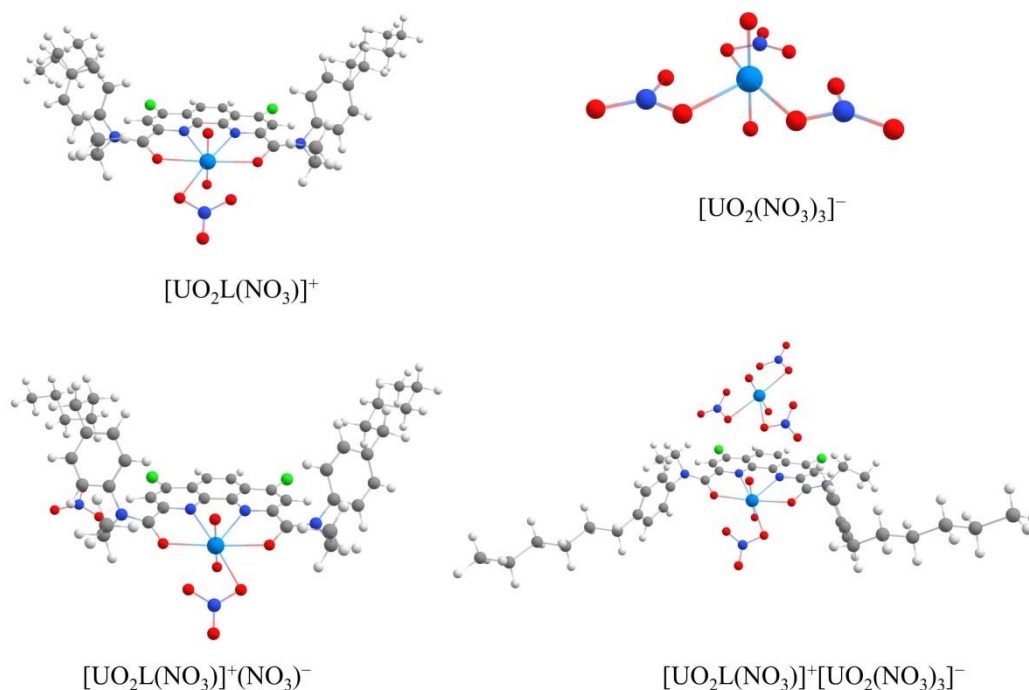


Рисунок 32 – Оптимизированные геометрии комплексов  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+\text{NO}_3^-$ ,  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$ ,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ , где **L** = **PhenCl**

В экспериментальном спектре можно выделить колебания уранил-катиона при  $938\text{ см}^{-1}$  и менее интенсивное при  $860\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 33). Также в экспериментальном спектре присутствуют колебания нитрат аниона – внешнесферного и внутрисферного (от нитрата, который входит в состав комплекса). Колебания внешнесферного нитрат-аниона в спектре присутствуют симметричные ( $1017\text{ см}^{-1}$ ) и асимметричные ( $1266\text{ см}^{-1}$  и  $1317\text{ см}^{-1}$ ), что согласуется с литературными данными[81]. В расчётных спектрах отдельно катиона  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$ , аниона  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и комплексе  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$  их нет, поскольку нет внешнесферного нитрат аниона. В расчётном спектре для модели  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$  эти колебания присутствуют, что свидетельствует в пользу образования данного комплекса в обеих органических фазах. Асимметричные колебания в расчётном спектре соответствуют трём полосам:  $1294\text{ см}^{-1}$ ,  $1296\text{ см}^{-1}$  и  $1247\text{ см}^{-1}$ . Колебания внутрисферного нитрат аниона также наблюдается: симметричные ( $970\text{ см}^{-1}$ ) и асимметричные колебания ( $1129\text{ см}^{-1}$  и  $1441\text{ см}^{-1}$ ). В расчётном спектре также видно, что этим колебаниям отвечают несколько полос. Кроме того, можно отметить наличие полос

колебаний карбонила ( $1587\text{ см}^{-1}$ ): в расчётных спектрах они отвечают двум линиям (колебания одной группы и второй).

Из соотнесения полос колебаний в экспериментальном спектре для «тяжёлой» фазы и расчётных спектров для различных моделей можно сделать основной вывод, что тяжёлая фаза представляет собой комплекс типа  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+\text{NO}_3^-$ . Поскольку, как было отмечено ранее, 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 типа  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+\text{NO}_3^-$ .

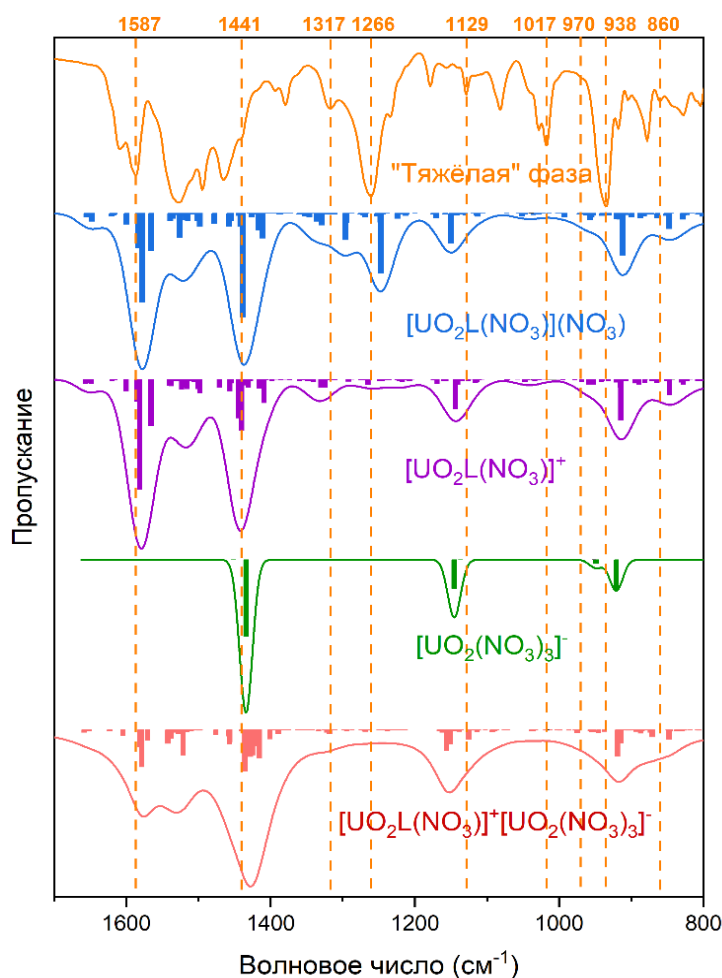


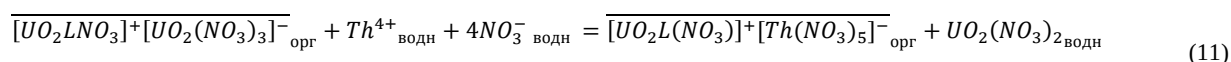
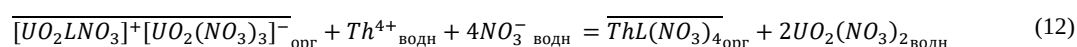
Рисунок 33 – Экспериментальный ИК спектр «тяжёлой» органической фазы в сравнении с расчётными ИК спектрами для моделей:  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+\text{NO}_3^-$ ,  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$ ,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ . **L = PhenCl**. Расчётные спектры получены в приближении LANL2DZ/B3LYP/CPCM(толуол)

Таким образом, в углеводородных растворителях наблюдается фазовая нестабильность экстракционных систем, что не позволяет использовать их для извлечения

больших содержаний урана. Ф3 остаётся бескомпромиссным вариантом в качестве растворителя.

#### 4.5. 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 – ионообменный с образованием комплексного аниона в составе ионной пары (11) или сольватный с хелатированием металла экстрагентом (12):



Перед исследованиями непосредственно с плутонием(IV) провели предварительные эксперименты с его легкодоступным аналогом - торием(IV). В качестве экстрагента выбрали один из представителей фенантролиндиамидов – N,N,N',N'-тетрабутил-диамид 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты **TBuPhenCl**.

##### 4.5.1. Спектроскопия поглощения в УФ- и видимом диапазоне

Для исследования возможности образования смешанных комплексов, органические фазы после экстракции (раздел 4.1.1): «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 «насыщенной» по урану (полученной 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 34 представлены спектры поглощения органических фаз, «насыщенной» и «ненасыщенной» по урану(VI), до и после промывки нитратом тория. Следует отметить, что в случае промывки нитратом тория органической фазы,

насыщенной по урану(VI): а) концентрация урана в органической фазе уменьшается вдвое, что свидетельствует в пользу реакции (11); б) полосы поглощения урана смещаются в длинноволновую область, соответствующую  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]^+ - 469,5$  и  $463$  нм, что указывает на возможное присутствие как  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]^+[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]^- \}$ , так и  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$  в органической фазе после промывки Th(IV). Данный эффект наблюдается при различных концентрациях раствора нитрата тория (Рисунок П12). Таким образом, можно предположить, что реакция (11) реализуется в случае промывки Th(IV) органической фазы, содержащей  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  – анионная часть ионной пары замещается на комплексный анион пентанитрата тория, а катионная часть остается неизменной.

Напротив, в случае 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.

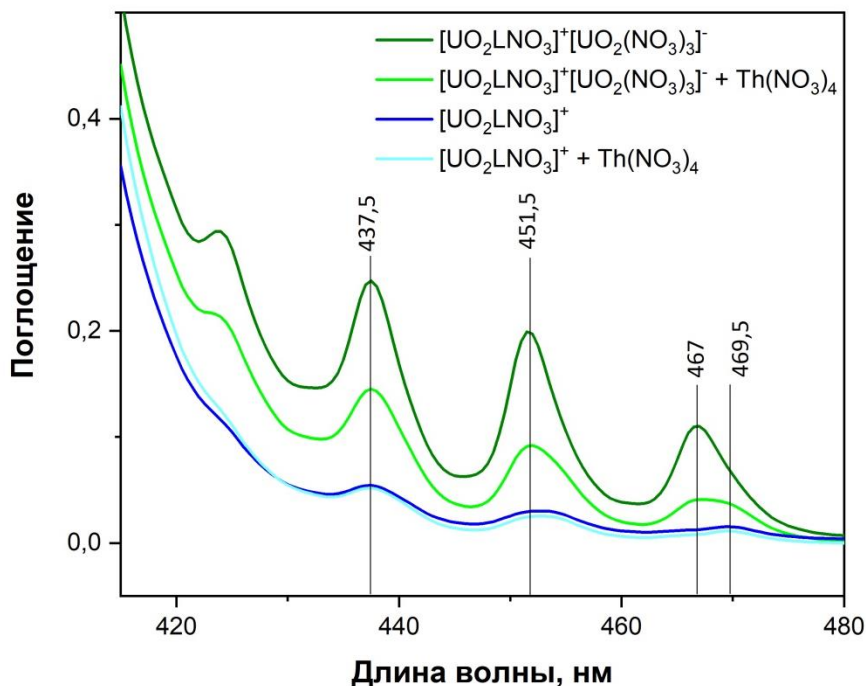


Рисунок 34 – Спектры поглощения комплексов  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$  до (тёмно-зелёная и тёмно-синяя кривые, соответственно) и после (светло-зелёная и светло-голубая кривые, соответственно) промывки нитратом тория

#### 4.5.2. КР-спектроскопия

Для исследования состава комплексов, образующихся при экстракции тория в присутствии урана регистрировали КР-спектры органических фаз после промывки нитратом тория. На Рисунке 35а представлены спектры  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$ , где  $\text{L} = \text{TBuPhenCl}$ , до и после промывки нитратом тория в хлороформе.

Как описывалось в разделе 4.2.3.2., колебательная полоса, характерная для комплексного аниона  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  –  $1025,5 \text{ см}^{-1}$ . Колебательная полоса нитрат анионов в случае комплексного аниона  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]^-$  смещается на  $10 \text{ см}^{-1}$  в длинноволновую область –  $1035,5 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 35б). При добавлении нитрата тория в систему, насыщенную по урану(VI), наблюдается смещение и раздвоение данной колебательной моды –  $1029,5 \text{ см}^{-1}$  и  $1035,5 \text{ см}^{-1}$ , что, по-видимому, свидетельствует о присутствии в системе обоих комплексных анионов  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]^-$ .

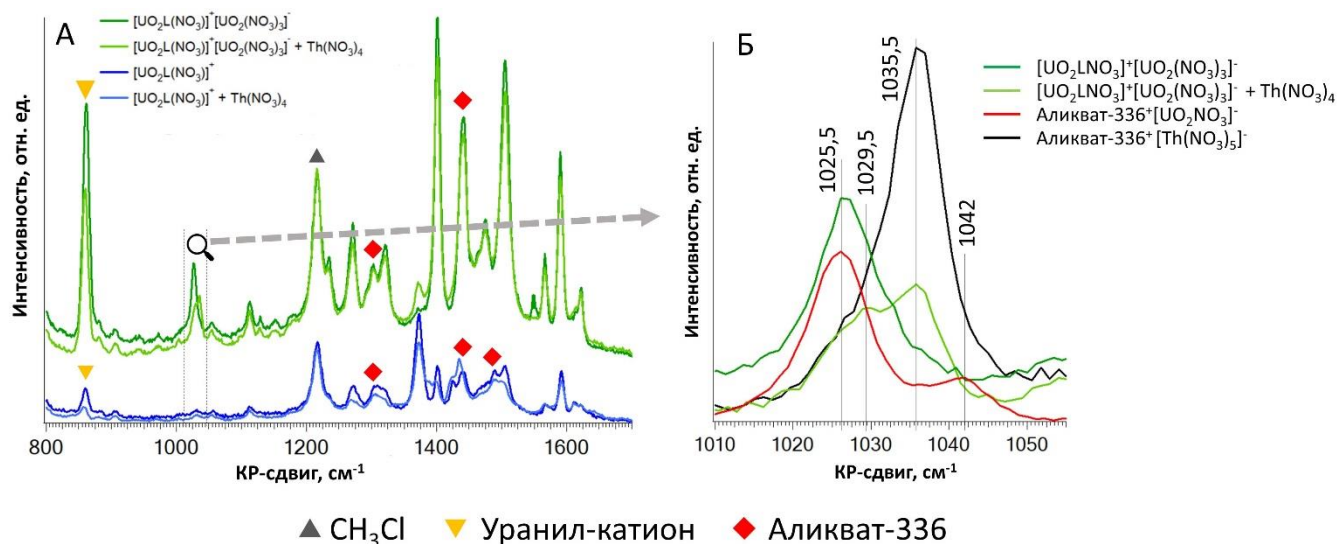


Рисунок 35 – Рамановские спектры комплексов в хлороформе. (А) Спектры комплексов  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$ , где  $\text{L} = \text{TBuPhenCl}$ , до (тёмно-зелёная и тёмно-синяя кривые, соответственно) и после (светло-зелёная и светло-голубая кривые, соответственно) промывки нитратом тория. (Б) Приближение в диапазоне  $1020\text{--}1055 \text{ см}^{-1}$  в сравнении со стандартами – комплексами Аликвата-336 с нитратами уранила (красная кривая) и тория (чёрная кривая)

#### 4.5.3. Резэкстракция органической фазы, содержащей Th(IV) и U(VI) азотной кислотой

Таким образом, с помощью совокупности спектральных методов: спектроскопии поглощения в УФ- и видимом диапазонах и КР-спектроскопии – была показана возможность образования ионной пары  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]^-$  в органическом растворе. Для использования тетрадентатных N,O-донорных экстрагентов в промышленности для выделения и разделения урана и плутония, необходимо не только продемонстрировать возможность совместной экстракции урана и плутония (в данном случае тория, как аналога плутония), но и возможность дальнейшего разделения этих

элементов. Для исследования разделения U(VI) и Th(IV) органическая фаза, содержащая  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]^-$ , промывалась различными концентрациями азотной кислоты.

С увеличением концентрации азотной кислоты в реэкстракционных растворах коэффициенты распределения растут для обоих катионов. Полученные значения коэффициентов распределению указывают на возможность только совместной реэкстракции при содержании 0,5 и 1 моль/л азотной кислоты. (Таблица 10).

Таблица 10 – Коэффициенты распределения урана(VI) и тория(IV) в зависимости от концентрации азотной кислоты при реэкстракции.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в  $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ .  $[\text{TBuPhenCl}] = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в Ф3.  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4] = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в  $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ . Промывочный раствор 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$

| $[\text{HNO}_3]$ ,<br>моль $\text{л}^{-1}$ | 0,5 | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
|--------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $D_{\text{U}}$                             | 0,3 | 0,9 | 3,3 | 3,7 | 7,9 | 8,5 |
| $D_{\text{Th}}$                            | 0,7 | 0,6 | 1,4 | 4,9 | 4,8 | 3,8 |

#### 4.5.4. Экстракции Th(IV) тетраденатными экстрагентами в присутствии макроколичеств U(VI)

Показано, что органическая фаза, содержащая  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ , способна экстрагировать нитрат тория по анионообменному механизму с образованием комплекса  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]^-$ . Образование смешанных уран-ториевых комплексов наблюдается только при последовательной экстракции нитрата уранила, а затем нитрата тория. Однако, в отработанном ядерном топливе U(VI) и Pu(VI) присутствуют одновременно, поэтому наибольший интерес представляет именно одновременная экстракция U(VI) и Pu(IV) или его аналога Th(IV).

В Таблице 11 представлены коэффициенты распределения урана(VI) и тория(IV) при одновременной экстракции из азотнокислых растворов. Th(IV) практически не переходит в органическую фазу вне зависимости от концентрации азотной кислоты.

Экстрагенты на основе фенантролина обладают высокой аффинностью по отношению к катионам металлов, что приводит к образованию устойчивых комплексов. В случае U(VI) наблюдается эффективная экстракция в органическую фазу благодаря образованию комплексов с высокими константами устойчивости с экстрагентами на

основе фенантролина [77, 90]. В то же время Th(IV) демонстрирует меньшую комплексообразующую способность по сравнению с U(VI) с экстрагентами на основе фенантролина. Большой ионный радиус тория и относительно низкая плотность заряда приводят к менее эффективной координации с экстрагентами, что снижает эффективность экстракции в органическую фазу.

Таблица 11 – Коэффициенты распределения урана(VI) и тория(IV) в зависимости от концентрации азотной кислоты.  $[UO_2(NO_3)_2] = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и  $[Th(NO_3)_4] = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $HNO_3$ .  $[T\text{BuPhenCl}] = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в Ф3

| $[HNO_3], \text{ моль л}^{-1}$ | 0,5  | 1   | 2   | 3   | 4    | 5   |
|--------------------------------|------|-----|-----|-----|------|-----|
| $D_U$                          | 0,2  | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,4  | 0,2 |
| $D_{Th}$                       | 0,03 | 0,1 | -   | -   | 0,07 | 0,2 |

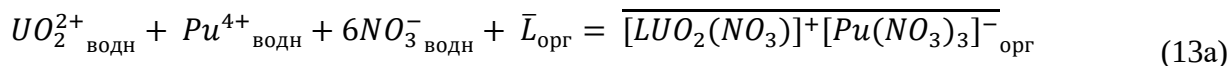
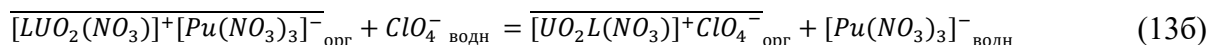
#### 4.5.5. Экстракции Pu(IV) тетрадентатными экстрагентами в присутствии макроколичеств U(VI)

В Таблице 12 представлены коэффициенты распределения урана(VI), 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  $\text{моль л}^{-1}$  азотной кислоты в присутствии избытка урана(VI), что можно связать с большей жёсткостью катиона  $Pu^{4+}$ , обусловленной меньшим ионным радиусом атома плутония по сравнению с атомом тория и его возможным окислением.

Таблица 12 – Коэффициенты распределения урана(VI) и плутония(IV) в зависимости от концентрации азотной кислоты.  $[UO_2(NO_3)_2] = 0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[Pu(NO_3)_4] = 0,008 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в 0,5 и 3  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $HNO_3$ .  $[L2] = 0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в Ф3

| $[HNO_3], \text{ моль л}^{-1}$ | 0,5 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ | 3 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ |
|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| $D(U)$                         | 1                                     | 3                                   |
| $D(Pu)$                        | 0,1                                   | 4                                   |

Для установления возможного механизма извлечения после совместной экстракции урана(VI) и плутония(IV) проводили промывку хлорной кислотой для определения состава комплекса с плутонием. Как и в случае с торием(IV) можно предположить два механизма экстракции плутония(IV):



В первом случае (13a) при совместной экстракции урана(VI) и плутония(IV), плутоний не координируется экстрагентом и образует анионный комплекс пентанитрата плутония в составе ионной пары  $[UO_2L(NO_3)][Pu(NO_3)_5]$ . В таком случае после промывки плутоний реэкстрагируется в водную фазу (13б). Во втором варианте (14) плутоний непосредственно координируется экстрагентом. В таком случае при промывке хлорной кислотой не происходит реэкстракции плутония. По экспериментальным данным промывка хлорной кислотой не приводит к реэкстракции плутония. Таким образом, можно утверждать, что при совместной экстракции урана(VI) и плутония(IV), плутоний хелатируется экстрагентом.

При совместной экстракции U(VI) и Pu(IV) из 0,5 моль л<sup>-1</sup> азотной кислоты D(Pu)<1 и фактор селективности между ураном(VI) и плутонием(IV) 10, что позволяет разделить эти элементы (Таблица 12). Таким образом, показана принципиальная возможность совместной экстракции урана(VI) и плутония(IV) из 3 моль л<sup>-1</sup> азотной кислоты с дальнейшим разделением промывкой разбавленной азотной кислотой.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие и появление новых классов N,O-донорных экстрагентов во многом связано с поиском новых экстрагентов для селективного выделения и разделения урана(VI) и плутония(IV) из ОЯТ. Разделение урана и плутония на данный момент реализуется с помощью окислительно-восстановительной стадии, что существенно усложняет технологический процесс. Исследования разделения урана и плутония в конечном счёте позволят решить эту проблему. Полидентатные N,O-донорные экстрагенты представляются перспективными для выделения урана(VI) и плутония(IV) в индивидуальном виде из ОЯТ. Ранее такие экстрагенты показали свою эффективность для выделения U(VI) из азотнокислых растворов в условиях существенного избытка (>двух порядков) экстрагента над металлом, а содержание урана находилось в диапазоне от микрограмма до миллиграмма на литр. Это принципиально иные условия по сравнению с содержанием урана в растворах ОЯТ, где оно может достигать  $400 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ . При экстракции из высококонцентрированных растворов важной характеристикой является ёмкость по целевому катиону. Поэтому, несмотря на опубликованные ранее работы, невозможно сделать вывод о перспективах применения этих соединений в качестве экстрагентов для решения вышеуказанной задачи. Для того, чтобы получить ответ на этот вопрос, в данной работе была исследована экстракция и координация макроколичеств U(VI), в условиях избытка металла над экстрагентом, выбранными N,O-донорными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина и пиридина. Показано, что такие экстрагенты обладают высокой ёмкостью по урану: в экстракционной системе « $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ U(VI)}$  в  $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  азотной кислоте -  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ L1}$  в Ф-3» она составила  $0,21 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и в системе « $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ U(VI)}$  -  $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ L2}$ » –  $0,47 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  соответственно; и это даёт принципиальную возможность для извлечения урана(VI) из ОЯТ или иных азотнокислых концентрированных растворов урана.

При экстракции в условиях насыщения органической фазы состав и стехиометрия комплексного соединения в органической фазе может существенно отличаться от того, что наблюдается при связывании с микроколичествами урана. С помощью совокупности современных физико-химических методов анализа (спектроскопия поглощения в УФ- и видимом диапазонах, EXAFS и КР-спектроскопия) была исследована координация U(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина. Показано, что в полярных растворителях, таких как Ф3, нитробензол и хлороформ экстракция происходит по новому механизму, который является комбинацией сольватного и анионообменного механизмов с образованием комплексов  $\text{U:L}=2:1$  со структурой ионной пары

$\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ . Образование таких комплексов подтверждено как в растворе, так и в твердой фазе, с помощью РСА, на примере диамидов 1,10-фенантролин дикарбоновых кислот. Поскольку данный эффект возникает за счёт стерических ограничений, приводящих к невозможности координации второго нитрат-аниона с уранил-катионом, можно предположить, что такой механизм будет характерен при связывании любых тетрадентатных экстрагентов с транс-диоксокатионами  $\text{AnO}_2^{2+}$ . При этом показано, что неполярный растворитель – толуол – слабо стабилизирует ионную пару состава  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ , и экстракция U(VI) происходит с образованием комплекса состава  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+\text{NO}_3^-$ .

В случае экстракции макроколичеств U(VI) тридентатными экстрагентами на основе пиридина показано, что образуются комплексы с соотношением уран:экстрагент 1:1,5. Совокупностью спектроскопических методов 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.

Помимо того, что экстрагент должен связывать большое количество уранил-нитрата, необходимо установить селективность и эффективность в паре U(VI) и Pu(IV). Для этого была исследована экстракция An(IV), на примере Th(IV) и Pu(IV), в присутствии избытка U(VI). С помощью спектроскопии поглощения в УФ- и видимом диапазонах и КР-спектроскопии показано, что в ходе последовательной экстракции урана(VI) затем тория(IV) происходит образование смешанной ионной пары  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]^-$ . Показано, что экстракция Th(IV) в присутствии избытка U(VI) не происходит. Также была исследована экстракция Pu(IV) в присутствии макроколичеств U(VI). Показано, что возможно совместное выделение U(VI) и Pu(IV) из раствора 3 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> и их дальнейшее разделение с фактором селективности 10 при реэкстракции раствором 0,5 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. В последнем случае можно отметить, что, поскольку Pu является ОВР-активным элементом, в дальнейшем необходимо провести детальные исследования возможности его окисления при экстракции, а также подтвердить тип его координации с экстрагентом. Тем не менее, в данной работе была показана принципиальная возможность провести совместную экстракцию урана и плутония, а затем провести и их разделение.

Предложенные в данной работе экстракционные системы на основе диамидов и дифосфонатов фенантролина в полярном растворителе Ф-3 позволяют экстрагировать до 100 г·л<sup>-1</sup> по урану, что сопоставимо с ёмкостью 30% ТБФ в керосине. При этом молярное 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.

## 6. ВЫВОДЫ

1. Показано, что в условиях избытка экстрагента над металлом в полярном растворителе Ф3 экстракция уранил-катиона тетрадентатными экстрагентами (на примере диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот) происходит с образованием комплексов  $U:L=1:1$  со структурой ионной пары  $\{[UO_2L(NO_3)]^+NO_3^-\}$ .

2. Показано, что в условиях избытка металла над экстрагентом в полярном растворителе Ф3 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  $U:L=2:1$  со структурой ионной пары  $\{[UO_2L(NO_3)]^+[UO_2(NO_3)_3]^- \}$ .

3. Показано, что при экстракции макроколичеств урана(VI) тридентатными экстрагентами, на примере пиридиндифосфонатов, образуются комплексы с соотношением  $U:L=1:1,5$ . Совокупностью спектроскопических методов (спектроскопия поглощения в УФ- и видимом диапазонах, EXAFS) и квантово-химических расчётов показано образование смеси комплексов  $[L_2UO_2](NO_3)_2$  и  $[L_2UO_2][UO_2(NO_3)_3](NO_3)$  в органическом растворе.

4. Установлено влияние полярности растворителя на экстракцию уранил-катиона тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина. Аналогично растворителю Ф3, в нитробензоле и хлороформе уран(VI) экстрагируется по сольватно-анионообменному механизму с образованием ионных пар  $\{[UO_2L(NO_3)]^+[UO_2(NO_3)_3]^- \}$ . В углеводородных растворителях наблюдается образование третьей фазы при экстракции.

5. В ходе последовательной экстракции урана(VI) затем тория(IV) происходит образование смешанной ионной пары  $\{[UO_2L(NO_3)]^+[Th(NO_3)_5]^- \}$ . 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.

## 7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IAEA. Advances in High Temperature Gas Cooled Reactor Fuel Technology / IAEA. – 2012. – 1-690 p.
2. Несмеянов, А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. – Москва : Изд. “Химия,” 1972. – 592 p.
3. D. D. Sood. Nuclear Materials / D. D. Sood. – IANCAS, 2016. – 133 p.
4. The Nuclear Fuel Cycle from Ore to Wastes // The Nuclear Fuel Cycle from Ore to Wastes. – 1996. – Nucl. Fuel Cycle from Ore to Wastes.
5. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of uranium from natural ore using organophosphorus extractants / A. Leybros, L. Hung, A. Hertz [et al.] // J. Chem. Eng. – 2017. – Vol. 316. – P. 196.
6. Direct extraction of uranium from yellow cake and ore matrices using supercritical carbon dioxide / A. Rao, P. Prabhat, V. G. Mishra [et al.] // Radiochim. Acta. – 2020. – Vol. 108. – № 10. – P. 769.
7. Morel, B. Uranium and fluorine cycles in the nuclear industry / B. Morel, B. Duperret // Journal of Fluorine Chemistry. – 2009. – Vol. 130. – № 1. – P. 7-10.
8. Zachariasen, W. H. The crystal structure of U<sub>2</sub>F<sub>9</sub> / W. H. Zachariasen // J. Chem. Phys. – 1948. – Vol. 16. – № 4. – P. 425.
9. Zachariasen, W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XVII. The crystal structure of neptunium metal / W. H. Zachariasen // Acta Crystallogr. – 1952. – Vol. 5. – № 5. – P. 660.
10. Peluzo, B. M. T. C. Theoretical study on the structure and reactions of uranium fluorides / B. M. T. C. Peluzo, B. R. L. Galvão // J. Mol. Model. – 2018. – Vol. 24. – № 8. – P. 1.
11. Gummert, P. Uranium enrichment and nuclear weapon proliferation. Vol. 60 / P. Gummert. – 1983. – 113-114 p.
12. IAEA. Nuclear Fuel Cycle Information System: A Directory of Nuclear Fuel Cycle Facilities / IAEA. – Vienna : IAEA, 2009. – 1-82 p.
13. Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications / Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, L. L. Snead // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 441. – № 1-3. – P. 718-742.
14. McDeavitt, S. M. Evaluation of stainless steel-zirconium alloys as high-level nuclear waste forms / S. M. McDeavitt, D. P. Abraham, J. Y. Park // J. Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 257. – № 1. – P. 21.
15. Ali, K. A DFT study of structural, elastic and lattice dynamical properties of Fe<sub>2</sub>Zr and FeZr<sub>2</sub> intermetallics / K. Ali, P. S. Ghosh, A. Arya // J. Alloys Compd. – 2017. –

Vol. 723. – P. 611.

16. Salvatores, M. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges / M. Salvatores, G. Palmiotti // Prog. Part. Nucl. Phys. – 2011. – Vol. 66. – № 1. – P. 144.

17. Progress and Discussion on Chemical Separation Technologies for Nuclear Fuel Reprocessing Abroad / M. Xu, X. Yang, X. A. Yang [et al.]. // Progress in Chemistry. – 2011. – Vol. 23. – № 7. – P. 1272-1288.

18. Nabila, U. M. Potential of mixed oxide fuel for higher fissile conversion ratio in light water reactors / U. M. Nabila, M. H. Sahadath, H. R. K. Rohan // Nuclear Engineering and Design. – 2024. – Vol. 424. – P. 113295.

19. Economic Evaluation on the MOX Fuel in the Closed Fuel Cycle / Y. Zheng, H. Wu, L. Cao, S. Jia // Science and Technology of Nuclear Installations. – 2012. – Vol. 2012.

20. Lanham, W. B. PUREX process for plutonium and uranium recovery / W. B. Lanham, T. C. Runion // Oak Ridge National Laboratory. – 1949. – Vol. 479. – № October. – P. 1-12.

21. Mckibben, J. M. Chemistry of the Purex Process / J. M. Mckibben. // Radiochimica Acta. – 1984. – Vol. 36. – № 1-2. – P. 3-16.

22. Tachimori, S., Nakashima, T., Kolarik, Z., Schuler, R. Distribution of U(IV), U(VI), Pu(III) and Nitric Acid Between 30 Vol.% Tributyl Phosphate in Dodecane and Aqueous Nitrate Solutions / R. Tachimori, S., Nakashima, T., Kolarik, Z., Schuler // Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH. – 1983. – Vol. 24. – № 8. – P. 79.

23. A TBP/BTBP-based GANEX separation process. Part 1: Feasibility / E. Aneheim, C. Ekberg, A. Fermvik [et al.] // Solv. Extr. Ion Exch. – 2010. – Vol. 28. – № 4. – P. 437.

24. Development of the GANEX process for the reprocessing of Gen IV spent nuclear fuels / M. Miguiditchian, L. Chareyre, C. Sorel [et al.]. – 2008.

25. Chemistry of diglycolamides: Promising extractants for actinide partitioning / S. A. Ansari, P. Pathak, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda // Chem. Rev. – 2012. – Vol. 112. – № 3. – P. 1751.

26. The EURO-GANEX Process: Current Status of Flowsheet Development and Process Safety Studies / R. Taylor, M. Carrott, H. Galan [et al.] // Procedia Chemistry. – 2016. – Vol. 21. – P. 524-529.

27. Herbst, R. S. Standard and advanced separation: PUREX processes for nuclear fuel reprocessing / R. S. Herbst, P. Baron, M. Nilsson // Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment. – 2011. – P. 141-175.

28. Peters, R. THE BOSTON CONSULTING GROUP ECONOMIC ASSESSMENT

29. Designing and Demonstration of the UREX+ Process Using Spent Nuclear Fuel / G. Vandegrift, M. Regalbuto, S. Aase [et al.]. – 2004.
30. Lab-scale demonstration of the UREX+1a process using spent nuclear fuel / C. Pereira, Vandegrift G.F., Regalbuto M. [et al.]. – 2007.
31. Ünak, T. What IS the potential use of thorium in the future energy production technology? / T. Ünak // Prog. Nuclear Energy. – 2000. – Vol. 37. – № 1-4. – P. 137-4.
32. Galahom, A. A. Minimization of the fission product waste by using thorium based fuel instead of uranium dioxide / A. A. Galahom // Nucl. Eng. Des. – 2017. – Vol. 314. – P. 165.
33. Fuel cycle modelling of open cycle thorium-fuelled nuclear energy systems / S. F. Ashley, B. A. Lindley, G. T. Parks [et al.] // Ann. Nucl. Energy. – 2014. – Vol. 69. – P. 314.
34. Introduction of Thorium in the Nuclear Fuel Cycle. Short-to Long-Term Considerations." Organisation for Economic Co-operation and Development / M. Allibert, E. Merle-Lucotte, V. Ghetta [et al.] // Nuclear Energy Agency. – 2015. – Vol. 1. – P. 133.
35. Fleischer, M. The distribution of lanthanides and yttrium in the minerals of the monazite family : Open-File Report / M. Fleischer, S. Rosenblum, M. Woodruff. – 1991.
36. Toledo, M. C. M. De. Ocorrência e Variabilidade de Composição dos Fosfatos do Grupo da Monazita em Carbonatitos / M. C. M. De Toledo, V. P. Pereira // Pesquisas em Geociencias. – 2003. – Vol. 30. – № 1. – P. 83.
37. Li, D. Separation of thorium(IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method / D. Li, Y. Zuo, S. Meng // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 374. – № 1-2. – P. 431-433.
38. Habashi, F. Handbook of extractive metallurgy / F. Habashi. // Handbook of extractive metallurgy, Vol.2. – 1997. – Vol. 1. – P. 737-752.
39. Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths / R. Vijayalakshmi, S. L. Mishra, H. Singh, C. K. Gupta // Hydrometallurgy. – 2001. – Vol. 61. – № 2. – P. 75.
40. Gupta, G. K. Extractive metallurgy of rare earths / G. K. Gupta, N. Krishnamurthy. // International Materials Reviews. – 1992. – Vol. 37. – № 1. – P. 197-248.
41. Crouse, D. J. Recovery of Thorium, Uranium, and Rare Earths from Monazite Sulfate Liquors by the Amine Extraction (AMEX) Process / D. J. Crouse, K. B. Brown. – 1959.
42. Amaral, J. C. B. S. Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction / J. C. B. S. Amaral, C. A. Morais // Miner. Eng. – 2010. – Vol. 23. – № 6. – P. 498.
43. Monazite-uranium separation and purification applying oxalic-nitrate-TBP

extraction / K. . Rabie, S. M. Abdel-Wahaab, K. F. Mahmoud [et al.] // Arab Journal of Nuclear Science and Applications. – 2013. – Vol. 46. – № 1. – P. 30-42.

44. Hania, P. R. Thorium Oxide Fuel / P. R. Hania, F. C. Klaassen // Comprehensive Nuclear Materials: Volume 1-5. – 2012. – Vols. 1-5. – P. 87-108.

45. Hall, V. A review of the benefits and applications of the thorium fuel cycle / V. Hall. – 2010.

46. Aly, M. M. A Review: Studies on Uranium Removal Using Different Techniques. Overview / M. M. Aly, M. F. Hamza // J. Dispers. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 34. – № 2. – P. 182.

47. Stockmann, T. J. Uranyl ion extraction with conventional PUREX/TRUEX ligands assessed by electroanalytical chemistry at micro liquid/liquid interfaces. / T. J. Stockmann, Z. Ding // Anal. Chem. – 2011. – Vol. 83. – № 19. – P. 7542.

48. Mincher, B. J. Review article: The effects of radiation chemistry on solvent extraction: 1. Conditions in acidic solution and a review of TBP radiolysis / B. J. Mincher, G. Modolo, S. P. Mezyk // Solv. Extr. Ion Exch. – 2009. – Vol. 1. – № 1. – P. 1.

49. A novel tripodal CMPO ligand: Affinity for f-elements, computational investigations and luminescence properties / H. T. Sartain, S. N. McGraw, C. L. Lawrence [et al.] // Inorganica Chim. Acta. – 2015. – Vol. 426. – P. 126.

50. A new hexacarboxylate uranophile derived from calix[6]arene / S. Shinkai, H. Koreishi, K. Ueda, O. Manabe // J. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 3. – № 3. – P. 233.

51. Extraction studies of uranyl ion  $UO_2^{2+}$  by dihexyl-N,N-diethyl carbamoyl methyl phosphonate (DHDECMP) / H. H. Someda, A. A. El-Zahhar, M. K. Shehata, H. A. El-Naggar. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1998. – Vol. 228. – № 1-2. – P. 37-41.

52. Kiwan, A. M. Extraction of uranium(IV) by di-2-ethylhexyl-phosphoric acid from perchloric acid solutions / A. M. Kiwan, R. S. Amin // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1971. – Vol. 33. – № 7. – P. 2221-2228.

53. Kiwan, A. M. The solvent extraction of uranium(IV) — II: Extraction of uranium(IV) by di-2-ethylhexyl phosphoric acid from hydrochloric acid solutions / A. M. Kiwan, R. S. Amin // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1973. – Vol. 35. – № 9. – P. 3315-3321.

54. Extraction kinetics of uranium(VI) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid using a hollow fiber membrane extractor / X. B. Sun, H. F. Du, Z. X. Yang, Z. M. Zhou. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2000. – Vol. 245. – № 2. – P. 421-424.

55. Shakir, K. Extraction of uranium (VI) by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid gels based on a styrene-divinylbenzene copolymer / K. Shakir, S. G. Beheir. // Journal of Chemical

Technology and Biotechnology. – 1980. – Vol. 30. – № 1. – P. 563-571.

56. Singh, D. K. Recovery of Uranium from Phosphoric Acid: A Review / D. K. Singh, S. Mondal, J. K. Chakravartty // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2016. – Vol. 34. – № 3. – P. 201-225.

57. Kiegiel, K. Application of Calixarenes as Macrocyclic Ligands for Uranium(VI): A Review / K. Kiegiel, L. Steczek, G. Zakrzewska-Trznadel. // Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 2013. – № 1. – P. 762819.

58. Śliwa, W. Calixarene complexes with transition metal ions / W. Śliwa // J. Incl. Phenom. – 2005. – Vol. 52. – № 1. – P. 13.

59. Giant regular polyhedra from calixarene carboxylates and uranyl / S. Pasquale, S. Sattin, E. C. Escudero-Adán [et al.]. // Nature Communications 2012 3:1. – 2012. – Vol. 3. – № 1. – P. 1-7.

60. Sequestering agents for uranyl chelation: new calixarene ligands / A. Leydier, D. Lecerclé, S. Pellet-Rostaing [et al.] // Tetrahedron. – 2008. – Vol. 49. – № 49. – P. 11319.

61. Acid-amide calixarene ligands for uranyl and lanthanide ions: Synthesis, structure, coordination and extraction studies / P. D. Beer, G. D. Brindley, O. D. Fox [et al.] // J. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 23. – № 16. – P. 4525.

62. Siddall, T. H. Effects of structure of N,N-disubstituted amides on their extraction of actinide and zirconium nitrates and of nitric acid / T. H. Siddall // J. Phys. Chem. – 1961. – Vol. 64. – № 12. – P. 1863.

63. McCann, K. Comparing Branched versus Straight-chained Monoamide Extractants for Actinide Recovery / K. McCann, J. A. Drader, J. C. Braley // Separation and Purification Reviews. – 2018. – Vol. 47. – № 1. – P. 49-65.

64. Coordination Structures of Uranium(VI) and Plutonium(IV) in Organic Solutions with Amide Derivatives / C. Berger, C. Marie, D. Guillaumont [et al.]. // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59. – № 3. – P. 1823-1834.

65. Condamines, N. THE EXTRACTION BY N,N-DIALKYLAMIDES. II. EXTRACTION OF ACTINIDE CATIONS / N. Condamines, C. Musikas. // SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE. – 1992. – Vol. 10. – № 1. – P. 69-100.

66. Separation of neptunium from actinides by monoamides: a solvent extraction study / B. Mahanty, A. S. Kanekar, S. A. Ansari [et al.]. // Radiochimica Acta. – 2019. – Vol. 107. – № 5. – P. 369-376.

67. Neptunium extraction by N,N-dialkylamides / J. M. Gogolski, P. R. Zalupski, T. S. Grimes, M. P. Jensen. // Radiochimica Acta. – 2020. – Vol. 108. – № 9. – P. 707-716.

68. Panak, P. J. Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by

triazinylpyridine N-donor ligands / P. J. Panak, A. Geist // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113. – № 2. – P. 1199-1236.

69. Kolarik, Z. Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines / Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner // Solv. Extr. Ion Exch. – 1999. – Vol. 17. – № 1. – P. 23.

70. Sanex-btp process development studies / C. Hill, D. Guillaneux, L. Berthon, C. Madic // J. Nucl. Med. Technol. – 2002. – Vol. 39. – P. 309.

71. An improved hydrolytically-stable Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP) for selective actinide extraction / S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, T. Fanghänel // Solv. Extr. Ion Exch. – 2011. – Vol. 29. – № 2. – P. 213.

72. Continuous extraction and separation of Am(III) and Cm(III) using a highly practical diamide amine extractant / H. Suzuki, Y. Tsubata, T. Kurosawa [et al.] // J. Nucl. Med. Technol. – 2017. – Vol. 54. – № 11. – P. 1163.

73. Homogenous recycling of transuranium elements from irradiated fast reactor fuel by the EURO-GANEX solvent extraction process / R. Malmbeck, D. Magnusson, S. Bourg [et al.]. // Radiochimica Acta. – 2019. – Vol. 107. – № 9-11. – P. 917-929.

74. Unusual metal ion selectivities of the highly preorganized tetradentate ligand 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide: A thermodynamic and fluorescence study / D. Merrill, J. M. Harrington, H. S. Lee, R. D. Hancock. // Inorganic Chemistry. – 2011. – Vol. 50. – № 17. – P. 8348-8355.

75. Strong metal ion size based selectivity of the highly preorganized ligand PDA (1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid) with trivalent metal ions. A crystallographic, fluorometric, and thermodynamic study / N. J. Williams, N. E. Dean, D. G. Van Derveer [et al.]. // Inorganic Chemistry. – 2009. – Vol. 48. – № 16. – P. 7853-7863.

76. Highly efficient separation of actinides from lanthanides by a phenanthroline-derived bis-triazine ligand / F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson [et al.]. // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – № 33. – P. 13093-13102.

77. 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.

78. Extraction and complexation mechanism of uranium(VI) and thorium(IV) by tetradentate phenanthroline phosphonate (POPhen) ligands / X. Yang, S. Wang, L. Xu [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2023. – Vol. 320. – P. 124124.

79. Selective Separation of Am(III)/Eu(III) by the QL-DAPhen Ligand under High

Acidity: Extraction, Spectroscopy, and Theoretical Calculations / S. Wang, C. Wang, X. Yang [et al.]. // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 24. – P. 19110-19119.

80. Strong Periodic Tendency of Trivalent Lanthanides Coordinated with a Phenanthroline-Based Ligand: Cascade Countercurrent Extraction, Spectroscopy, and Crystallography / X. F. Yang, P. Ren, Q. Yang [et al.]. // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 13. – P. 9745-9756.

81. 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.

82. 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.

83. 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.

84. 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.

85. Selective Extraction of Uranium(VI) from Thorium(IV) Using New Unsymmetrical Acidic Phenanthroline Carboxamide Ligands / S. Wang, X. Yang, L. Xu [et al.]. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2023. – Vol. 62. – № 38. – P. 15613-15624.

86. Unraveling the complexation mechanism of actinide(III) and lanthanide(III) with a new tetradentate phenanthroline-derived phosphonate ligand / L. Xu, N. Pu, G. Ye [et al.] // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2020. – Vol. 7. – № 8. – P. 1726-1740.

87. Extraction of Uranium(VI) and Plutonium(IV) with Tetra-Alkylcarbamides / C. Berger, C. Marie, D. Guillaumont [et al.] // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2019. – Vol. 37. – № 2. – P. 111-125.

88. On the Basic Extraction Properties of a Phenyl Trifluoromethyl Sulfone-Based GANEX System Containing CyMe 4 -BTBP and TBP / J. Halleröd, C. Ekberg, T. Authen [et al.]. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2018. – Vol. 36. – № 4. – P. 360-372.

89. Selective complexation of uranium(III) over cerium(III) by 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines:  $^1\text{H}$  NMR and X-ray crystallography studies / P. B. Iveson, C.

Rivière, D. Guillaneux [et al.] // Chem comm. – 2001. – Vol. 16. – P. 1512.

90. 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.

91. Solvation-Anionic Exchange Mechanism of Solvent Extraction: Enhanced U(VI) Uptake by Tetradentate Phenanthroline Ligands / S. V. Gutorova, P. I. Matveev, P. S. Lempert [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 62. – № 1. – P. 487-496.

92. Origin(Pro), Version Number (e.g. “Version 2022”). OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.

93. Chernyshov, A. A. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results / A. A. Chernyshov, A. A. Veligzhanin, Y. V. Zubavichus // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2009. – Vol. 603. – № 1-2. – P. 95-98.

94. Ravel, B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville. // Journal of Synchrotron Radiation. – 2005. – Vol. 12. – № 4. – P. 537-541.

95. Rehr, J. J. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure / J. J. Rehr, R. C. Albers // Reviews of Modern Physics. – 2000. – Vol. 72. – № 3. – P. 621-654.

96. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure / A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson. // Physical Review B. – 1998. – Vol. 58. – № 12. – P. 7565.

97. Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick. // Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances. – 2015. – Vol. 71. – № 1. – P. 3-8.

98. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick. // Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry. – 2015. – Vol. 71. – № 1. – P. 3-8.

99. OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea [et al.] // Journal of Applied Crystallography. – 2009. – Vol. 42. – № 2. – P. 339-341.

100. Wojdyr, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program / M. Wojdyr. // Journal of Applied Crystallography. – 2010. – Vol. 43. – № 5. – P. 1126-1128.

101. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids / J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria. // Physical Review Letters. – 2003. – Vol. 91. – № 14. – P. 146401.

102. Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections / S. Grimme. // *Journal of Computational Chemistry*. – 2004. – Vol. 25. – № 12. – P. 1463-1473.
103. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 132. – № 15.
104. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – Vol. 32. – № 7. – P. 1456-1465.
105. Cao, X. Segmented contraction scheme for small-core actinide pseudopotential basis sets / X. Cao, M. Dolg // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2004. – Vol. 673. – № 1-3. – P. 203-209.
106. Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide / W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. –// *The Journal of Chemical Physics*. – 1994. – Vol. 100. – № 10. – P. 7535-7542.
107. Cao, X. Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core actinide pseudopotentials / X. Cao, M. Dolg, H. Stoll. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 118. – № 2. – P. 487-496.
108. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 7. – № 18. – P. 3297-3305.
109. Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 / F. Neese // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. – 2022. – Vol. 12. – № 5.
110. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 73-78..
111. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. // *Physical Review B*. – 1988. – Vol. 37. – № 2. – P. 785..
112. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke, Becke, A. D. // *JChPh*. – 1993. – Vol. 98. – № 7. – P. 5648-5652..
113. Calculation of the enthalpies of formation for transition metal complexes / T. R. Cundari, H. Arturo Ruiz Leza, T. Grimes [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – Vol. 401. – № 1-3. – P. 58-61.
114. Extraction of Actinides with Tributyl Phosphate in Carbonates of Fluorinated Alcohols / V. Babain, M. Alyapyshev, I. Voronaev [et al.]. // *Solvent Extraction and Ion*

Exchange. – 2021. – Vol. 39. – № 3. – P. 255-270.

115. 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.

116. 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.

117. A comparison of the extraction of carrier-free  $^{176,177}\text{W}$  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.

118. 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.

119. Hofmeister, F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze / F. Hofmeister. // *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie*. – 1888. – Vol. 24. – № 4-5. – P. 247-260..

120. 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.

121. Babain, V. A. Metal extraction by N, N'-dialkyl- N, N'-diaryl-dipicolinamides from nitric acid solutions / V. A. Babain, M. Y. Alyapyshev, R. N. Kiseleva // *Radiochimica Acta*. – 2007. – Vol. 95. – № 4. – P. 217-223.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

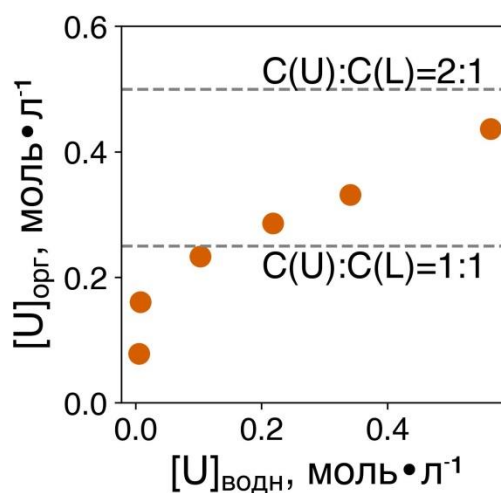


Рисунок П1 – Изотерма экстракции U(VI) экстрагентом **L2**: зависимость равновесной концентрации урана(VI) в органической фазе от равновесной концентрации урана(VI) в водной фазе

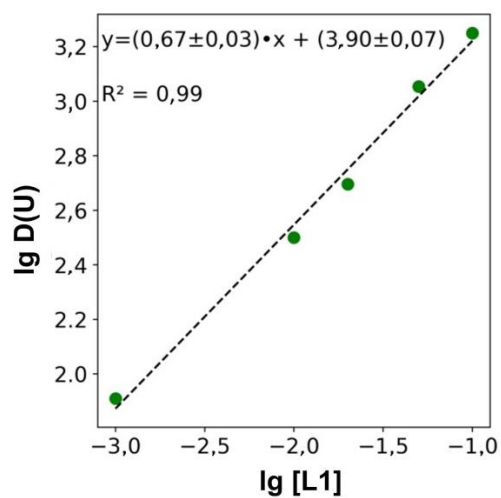


Рисунок П2 – Зависимость коэффициента распределения U(VI) от концентрации экстрагента **L1**

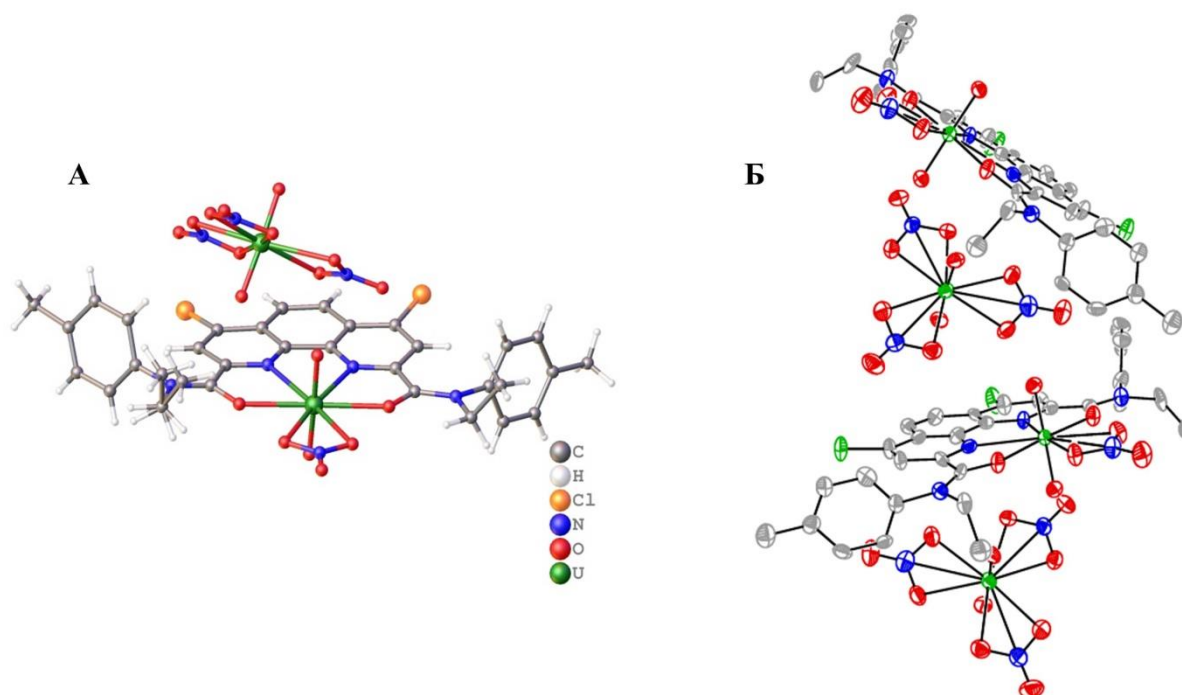


Рисунок ПЗ – Данные РСА для комплекса  $\{[\text{UO}_2(\text{Me-PhenCl})(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ .  
 (А) Кристаллическая структура комплекса. (Б) Фрагмент кристаллической упаковки.  
 Зелёным, синим, красным, серым, оранжевым и белым цветами отмечены атомы урана, азота, кислорода, углерода, хлора и водорода соответственно. Параметры атомного смещения установлены на уровне вероятности 50%

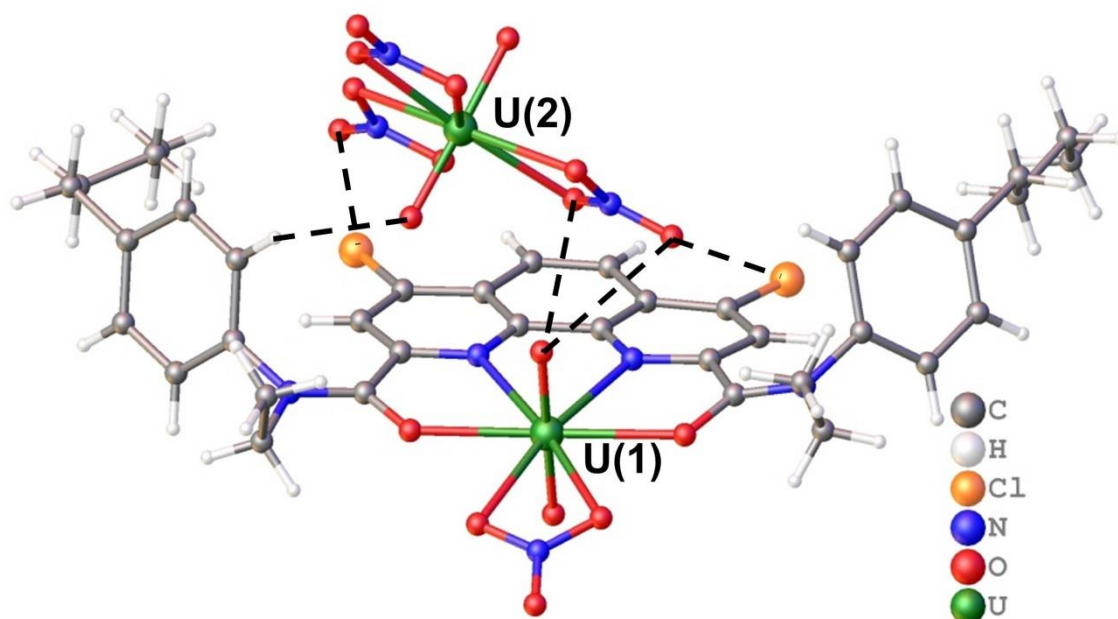


Рисунок П4 – C...O, CHO...O и Cl...O контакты, стабилизирующие конфигурацию катионной и анионной частей комплекса  $\{[\text{UO}_2\text{LNO}_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$

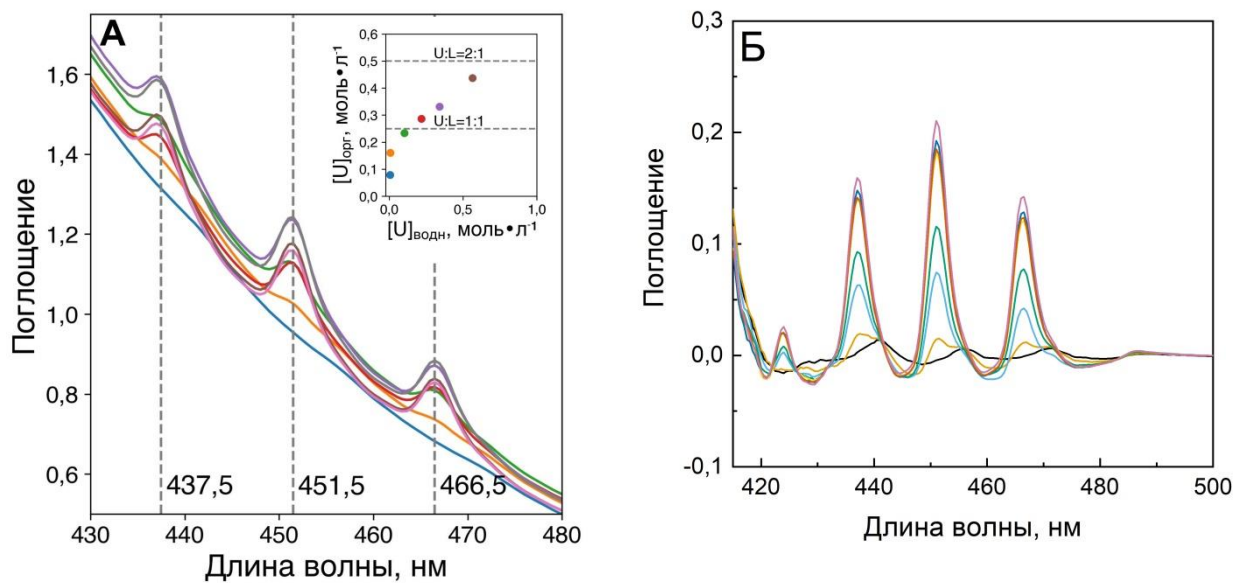


Рисунок П5 – Спектры поглощения в УФ- и видимой областях комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с **L2** в ФЗ после изотермы экстракции. (А) Без вычитания фона, (Б) с вычитанием фона с помощью асимметричного метода наименьших квадратов

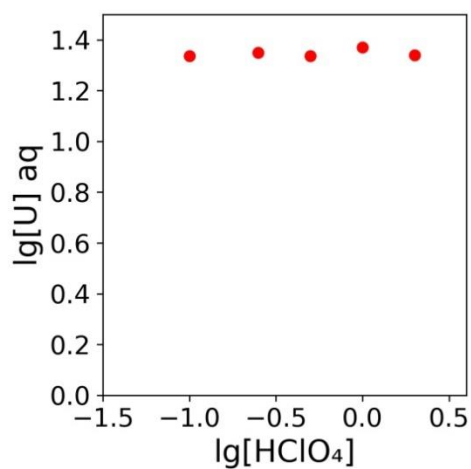


Рисунок П6 – Зависимость концентрации урана(VI) в водной фазе после промывки ( $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) от концентрации хлорной кислоты ( $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ )

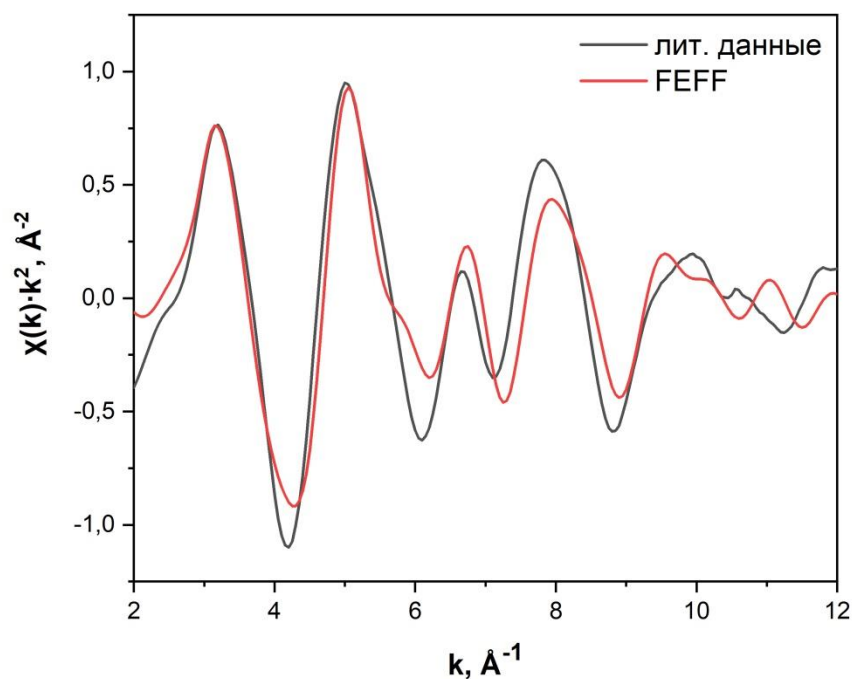


Рисунок П7 – EXAFS спектры на L<sub>3</sub>-крае урана для комплексного аниона [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>: экспериментальные данные[115] в сравнении с модельными спектрами

Таблица П1 – Результат анализа спектров EXAFS методом главных компонент для комплекса UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•L3 в диапазоне  $\chi(k) \cdot k^2$  3 -12 Å<sup>-2</sup>: собственные значения, дисперсия и кумулятивная дисперсия

| Компонент                                                       | Собственные значения | Дисперсия | Кумулятивная дисперсия |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------|-----------|------------------------|
| [UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> | 3,663924             | 0,915981  | 0,915981               |
| [2L3•UO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (4)                        | 0,241925             | 0,060481  | 0,976462               |
| [L3•UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2)       | 0,061943             | 0,015486  | 0,991948               |
| [L3•UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> (1)        | 0,032209             | 0,008052  | 1                      |

1.3.1.1r

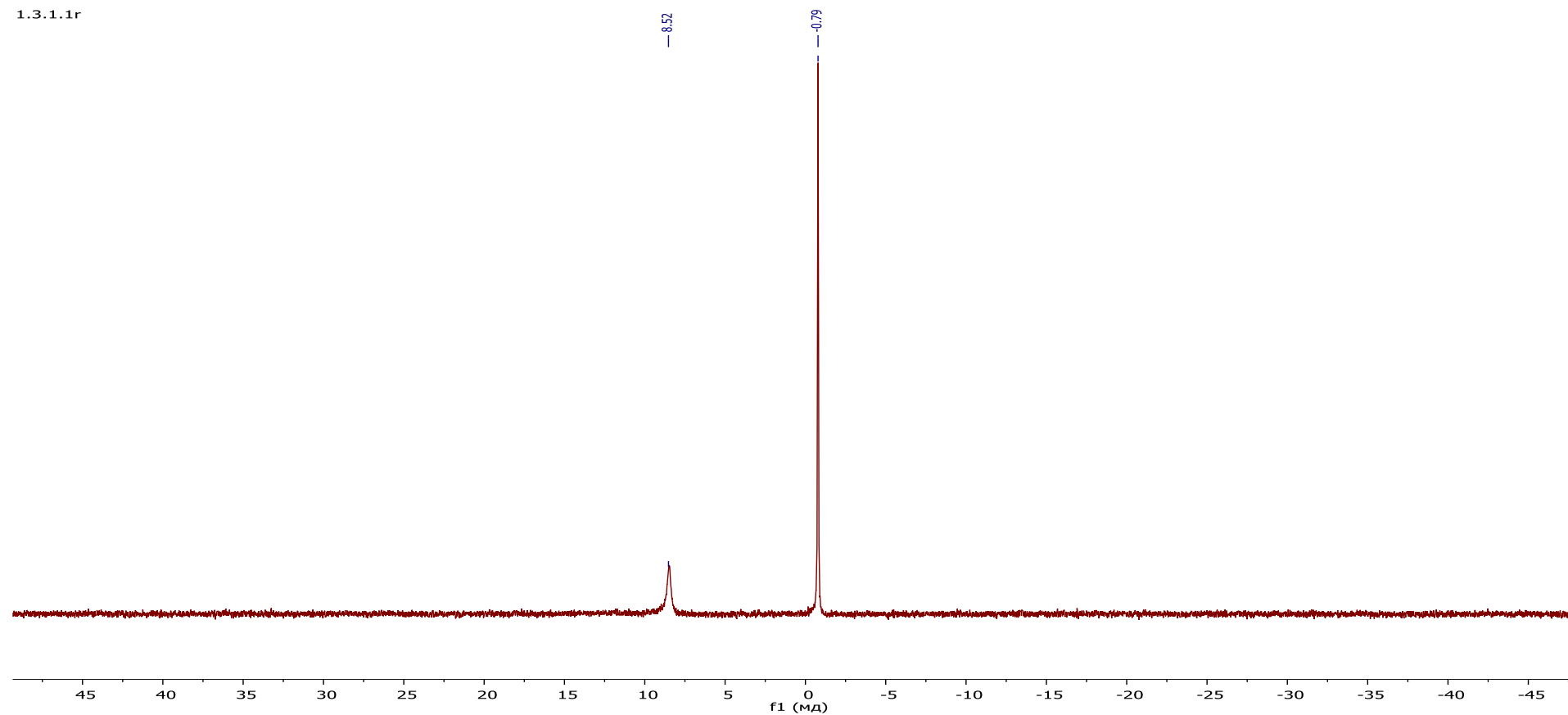


Рисунок П8 – Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР для комплекса  $\text{UO}_2^{2+}$  с тетра-(2-этил-гексил)-пиридин-2,6-ди-фосфонатом в  $\text{CDCl}_3$  при  $25^\circ\text{C}$

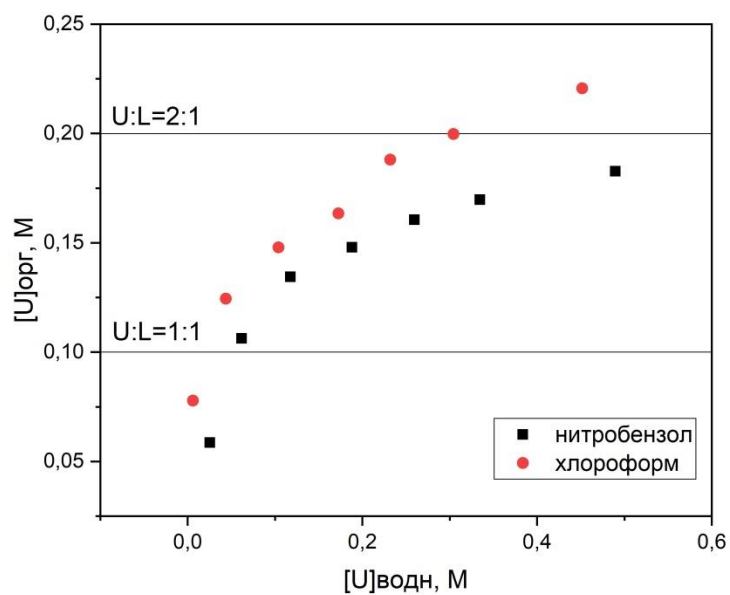
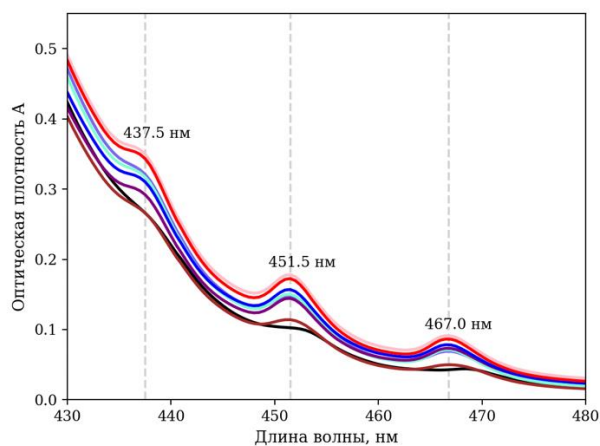
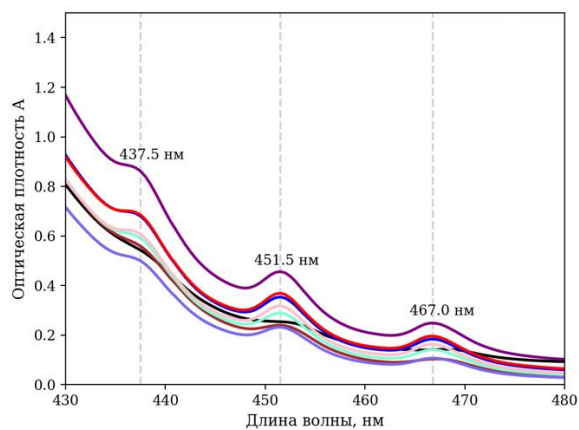


Рисунок П9 – Изотермы насыщения  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  в 3 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  экстрагентом **PhenCl** в хлороформе и нитробензоле



нитробензол



хлороформ

Рисунок П10 – Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазоне органических фаз после изотерм насыщения в хлороформе и нитробензоле

Таблица П2 – Плотности водной и органических фаз после экстракции макроколичеств нитрата уранила экстрагентом **PhenCl** в толуоле.

| [U(VI)], моль•л <sup>-1</sup> | ρ(«лёгкая фаза»), г•мл <sup>-1</sup> | ρ(«тяжёлая фаза»), г•мл <sup>-1</sup> | ρ(водная фаза), г•мл <sup>-1</sup> |
|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 0,252                         | 0,862                                | 1,108                                 | 1,117                              |
| 0,406                         | 0,832                                | 1,113                                 | 1,145                              |
| 0,633                         | 0,866                                | 1,177                                 | 1,22                               |
| 0,919                         | 0,88                                 | 2,19                                  | 1,3                                |

Таблица ПЗ – Полосы колебаний, наблюдаемые в расчётных и экспериментальном ИК-спектрах

| $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+$ | $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ | $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ | Экспериментальный спектр для «тяжёлой» фазы | группа             | Тип колебаний               |
|----------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| 830,77                                 | 838,59                           | 847,16                                            | 860                                         | $\text{UO}_2^{2+}$ | симметричное                |
| 914,29                                 | 920,8                            | 911,54                                            | 938                                         | $\text{UO}_2^{2+}$ | асимметричное               |
| 952,49                                 | 948,43                           | 955,02                                            | 970                                         | $\text{NO}_3$      | Внутрисферное симметричное  |
|                                        | 949,28                           |                                                   |                                             |                    |                             |
|                                        | 951,52                           |                                                   |                                             |                    |                             |
| -                                      | -                                | 968,31                                            | 1017                                        | $\text{NO}_3$      | Внешнесферное симметричное  |
| 1143,77                                | 1136,77                          | 1149,55                                           | 1129(?)                                     | $\text{NO}_3$      | Внутрисферное асимметричное |
|                                        | 1145,03                          |                                                   |                                             |                    |                             |
|                                        | 1145,94                          |                                                   |                                             |                    |                             |
| -                                      | -                                | 1247,11                                           | 1266                                        | $\text{NO}_3$      | Внешнесферное асимметричное |
|                                        |                                  | 1294,63                                           | 1317                                        |                    |                             |
|                                        |                                  | 1296,56                                           |                                             |                    |                             |
| 1440,05                                | 1433,68                          | 1438,21                                           | 1441                                        | $\text{NO}_3$      | Внутрисферное асимметричное |
| 1444,69                                | 1434,59                          | 1441,9                                            |                                             |                    |                             |
|                                        | 1451,58                          |                                                   |                                             |                    |                             |
| 1581,33                                | -                                | 1578,45                                           | 1587                                        | C=O                |                             |
| 1585,64                                |                                  | 1584,04                                           |                                             |                    |                             |

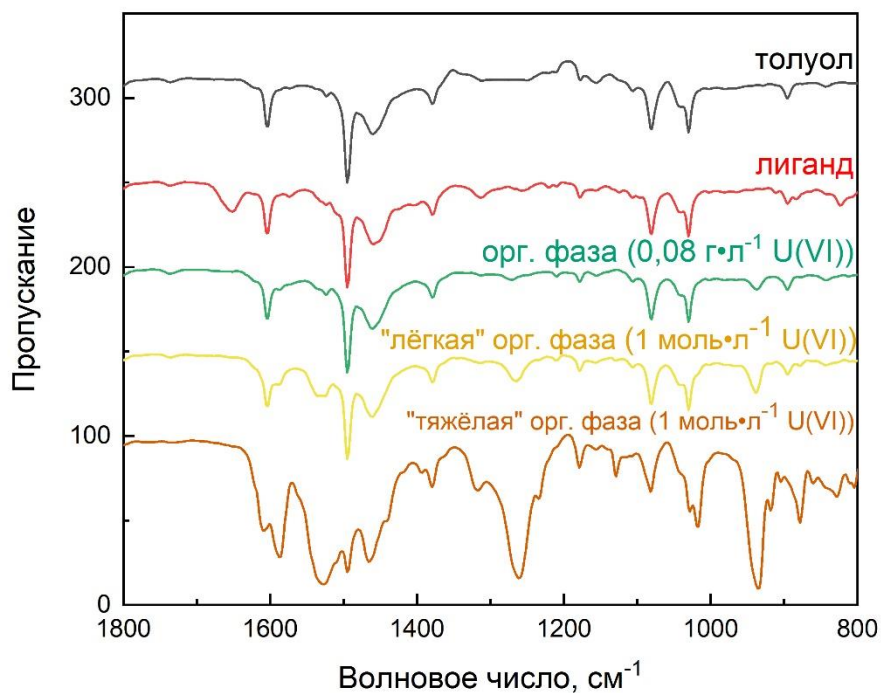


Рисунок П11 – ИК спектры чистого толуола, экстрагента **PhenCl** в толуоле, органической фазы после экстракции 0,08 моль·л<sup>-1</sup> U(VI) в толуоле и «лёгкой» и «тяжёлой» органических фаз после экстракции 1 моль·л<sup>-1</sup> U(VI) в толуоле

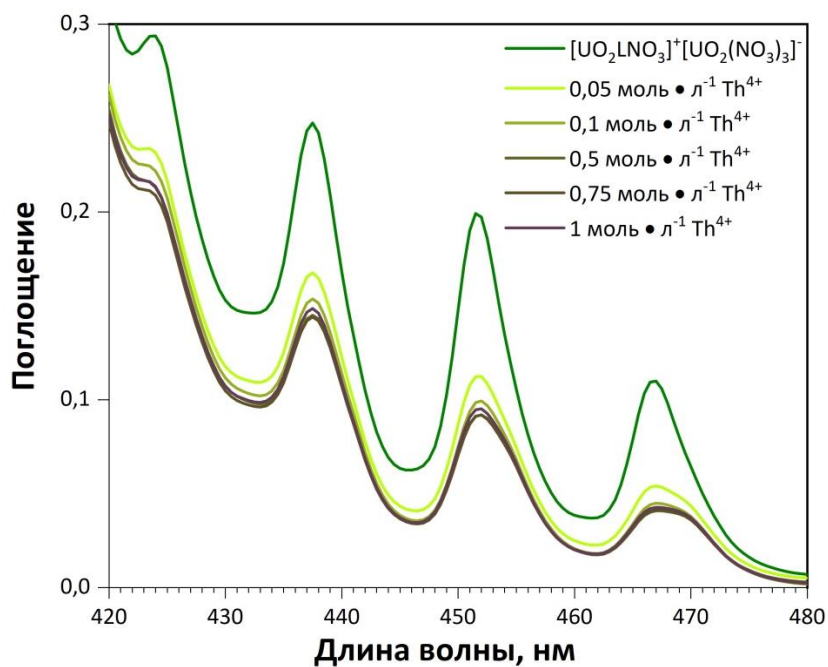


Рисунок П12 – Спектры поглощения комплекса  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  до (тёмно-зелёная кривая) и после промывки нитратом тория

## 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 и Борисовой Наталье Евгеньевне 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 XAS-исследований; Герасимову Михаилу Алексеевичу 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 потраченное 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).