

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Сафиулина Алфия Минеровна

**Экстракция *f*-элементов олигодентатными
фосфорорганическими соединениями**

2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Акционерном Обществе «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
член-корреспондент РАН
Вошкин Андрей Алексеевич

заместитель директора по научной работе
федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН
Хамизов Руслан Хажсетович

директор, заведующий лабораторией сорбционных
методов федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Ленина и Ордена
Октябрьской Революции Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук

доктор химических наук, доцент
Успенская Ирина Александровна

профессор кафедры физической химии химического
факультета федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение «Всероссийский научно-
исследовательский институт минерального сырья им.
Н.М. Федоровского»

Защита состоится «03» октября 2024 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.04 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, конференц-зал имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.04
кандидат технических наук, доцент

М.А. Вартамян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие технологии производства редких элементов (РЭ) требует пристального внимания к оптимизации существующих или усовершенствованию новых схем переработки минерального природного и техногенного сырья. Имеющиеся в настоящее время экстракционные и сорбционные технологии с использованием фосфорорганических соединений, обладая необходимой эффективностью и безопасностью в эксплуатации, тем не менее, не полностью решают проблему выделения РЭ при гидрометаллургической переработке минерального сырья, а также техногенных отходов. Поэтому поиск новых эффективных и селективных экстрагентов для концентрирования, разделения и выделения лантаноидов, актиноидов, а также других ценных компонентов, имеет большую научную ценность и практическую актуальность.

Олигодентатные фосфорорганические соединения представляют интерес, для фракционирования *f*-элементов из растворов гидрометаллургической переработки минерального сырья и техногенных отходов, в том числе из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Вследствие того, что фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью по отношению к ряду *d*- и *f*-элементов, а фосфорильные соединения синтетически доступны, представляет научный и практический интерес в создании на их основе новых олигодентатных высокоэффективных и селективных экстрагентов. Преимуществом соответствующих фосфорсодержащих экстрагентов является возможность изменять координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей у атома фосфора. Кроме того, конструирование соединений, различающихся количеством координирующих центров, создающих оптимальные лигандирующие ансамбли комплексообразования с целевыми актиноидами и лантаноидами, открывает большие возможности для направленной модификации их экстракционных свойств, по сравнению с углеродными аналогами.

Степень разработанности темы. Проведение многолетних систематических исследований в области экстракции актиноидов и лантаноидов дает основание полагать, что наиболее эффективными и избирательными экстрагентами являются фосфорорганические соединения (ФОС). Поиск высокоэффективных ФОС базируется на особенностях комплексообразования по отношению к целевым элементам. Нейтральные ФОС (НФОС) – первый класс соединений, для которых систематически была изучена зависимость экстракционной способности от строения. Дополнительное введение координирующей группы ($-P=O$, $-C=O$) в структуру молекулы НФОС открывает новые возможности для комплексообразования и варьирования экстракционных свойств этих соединений. Введение дополнительной фосфорильной группы в структуру экстрагента привело к формированию диоксидов дифосфинов, для которых характерна бидентатная координация. Для соединений этого класса НФОС выявлен эффект аномального арильного упрочнения (ААУ) комплексов. Высокая экстракционная способность бидентатных фосфорорганических соединений, обусловленная эффектом ААУ, отмечена и в ряду карбамоилметилфосфиноксидов (КМФО) и их ближайших аналогов – карбамоилметилфосфинатов и -фосфонатов. В структуре молекул этих типов ФОС имеются два центра координации с ионами металлов, одним из которых является атом кислорода $-P=O$ -группы, а другим – атом кислорода карбамоильной группы $-C(O)NR_2$. КМФО по сравнению с диоксидами дифосфинов имеют несколько сниженную экстракционную способность по отношению к актиноидам, однако они оказались более перспективными в технологии фракционирования радиоактивных отходов из-за более простого синтеза соединений, а также лучшей совместимости с разбавителями. При замене в структуре НФОС у атома фосфора одного из углеводородных радикалов на ОН-группу образуются кислотные фосфорорганические соединения. Ярким представителем класса кислотных ФОС является ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), на основе которой разработано множество технологических решений выделения РЭ, в том числе и трехвалентных лантаноидов. Применение фосфорорганических кислот для экстракции *f*-элементов и других РЭ эффективно в различных средах: азотнокислых, сернокислых, солянокислых, хлорнокислых и др. При этом необходимо учесть, что экстракционная эффективность фосфорорганических

кислот возможна при низких концентрациях кислоты в исходной водной фазе. При соответствующей замене радикалов в структуре диоксидов дифосфинов образуются дифосфоновые кислоты, содержащие две кислотные РООН-группы. Дифосфоновые кислоты обладают уникальным свойством прочно связывать актиноиды в сильноокислых средах, что важно с практической точки зрения.

Цель работы. Разработка физико-химических основ экстракции актиноидов и лантаноидов из технологических растворов переработки различных видов минерального сырья и техногенных отходов олигодентатными фосфорорганическими экстрагентами: фосфорилмочевинами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами.

Задачи работы. Для достижения поставленных целей были сформулированы и решены следующие задачи:

- Определить оптимальную структуру линкера, разделяющего координационные центры, для повышения реакционной способности исследуемых экстрагентов при комплексообразовании с *f*-элементами;
- Исследовать влияние электронной природы заместителей у атома фосфора на экстракционные свойства по отношению к *f*-элементам;
- Установить влияние природы и числа донорных центров на экстракционную способность экстрагента по отношению к актиноидам и лантаноидам;
- Выявить структуры фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов, обладающих наибольшей экстракционной способностью по отношению к актиноидам и лантаноидам в серии представленных классов;
- Определить состав и структуру экстрагируемых комплексов перечисленных выше лигандов с актиноидами и лантаноидами;
- Провести апробацию наиболее эффективных экстрагентов из фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и кислотных фосфорилподандов, том числе в составе бинарных смесей с четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) для извлечения *f*-элементов и других РЭ из растворов рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса.

Научная новизна работы.

- Впервые систематически изучено влияние природы заместителей у атома фосфора и структуры линкера на экстракционную способность фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов, обеспечивающих максимально высокую способность к комплексообразованию с *f*-элементами. Установлено, что в случае фосфорилмочевин и фосфорилкетонов оптимальными заместителями у атома фосфора являются Р,Р-фенильные группы, а для фосфорилированных кислотных подандов - алкильные заместители линейного строения с числом атомов углерода ≥ 16 . В случае фосфорилкетонов и кислотных фосфорилподандов эффективность экстракции возрастает при наличии в качестве линкера стерически незатрудненных этиленовых фрагментов и диэтиленгликолевых цепочек, соответственно.
- Впервые установлены структуры экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов, проявляющих лучшие экстракционные свойства к *f*-элементам. Установлено, что из серии изученных фосфорилмочевин лучшими свойствами обладает N-Дифенилфосфорил-N'-*n*-октилмочевина, из серии фосфорилкетонов – 5-(Дифенилфосфорил)гексан-3-он, а в ряду кислотных фосфорилподандов – 1,5-Бис[*o*-(гидрокси-этоксифосфорил)-*p*-этилфеноксид]-3-оксапентан.
- Впервые выделен ряд индивидуальных комплексов актиноидов и лантаноидов с фосфорилмочевинами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами. Комплексом физико-химических методов изучены и описаны структурные особенности комплексообразования в экстрагированных соединениях. Показано, что N-диорганилфосфорилированные мочевины обладают бидентатной координацией для блока *f*-элементов; фосфорилкетоны преимущественно координируются к актиноидам монодентатно, а к лантаноидам моно- и бидентатно; фосфорилированные кислотные поданды образуют внутрикислотные соли с катионами *f*-элементов.

- На примере комплексов катиона уранила с 4-(дифенилфосфорил)-4-диметилбутан-2-оном и 4-(дифенилфосфорил)бут-3-ен-2-оном проведено верифицирование квантово-химического моделирования строения комплексов f -элементов с фосфорилсодержащими лигандами – N-диорганилфосфорилированными мочевидами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами, достоверно воспроизводящие структурные параметры, определенные методом РСА.
- Определены особенности экстракции f -элементов стехиометрическими бинарными смесями кислотных фосфорилподандов и ЧАС. Показано, что в азотнокислых средах более 4 М экстракционная способность смеси определяется свойствами кислотного фосфорилподанда с образованием внутрикислотной соли с катионами f -элементов в органической фазе, а ЧАС участвует в смеси как солюбилизатор, повышая липофильность кислотного фосфорилподанда и экстрагируемых соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость:

- обоснованы модификации структур фосфорорганических экстрагентов различных классов для увеличения реакционной способности при комплексообразовании с актиноидами и лантаноидами, способствующих повышению эффективности и селективности выделения f -элементов из азотнокислых сред.
- определены состав и структуры экстрагируемых комплексов f -элементов с фосфорилсодержащими лигандами – N-диорганилфосфорилированными мочевидами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами в азотнокислых средах.

Практическая значимость:

- выявлены условия эффективного экстракционного извлечения и разделения ценных целевых компонентов (актиноидов, циркония, скандия и редкоземельных элементов (РЗЭ)) из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса при использовании олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов.
- разработаны условия использования стехиометрической бинарной смеси кислотного фосфорилподанда и ЧАС для извлечения урана(VI), тория(IV), циркония(IV), гафния(IV), скандия(III) и титана(III) из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата с получением концентрата РЗЭ. Полученные результаты могут стать основой новой промышленной технологии кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья.

Методология и методы исследований.

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы в области изучаемой проблемы. В работе использованы следующие основные методы исследования: электронная спектроскопия, спектрометрические методы анализа с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопия, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, лазерное светорассеяние, рентгенофазовый анализ, метод квантово-химического моделирования структур и состава экстрагируемых соединений, метод сдвига экстракционного равновесия для установления состава экстрагируемых комплексов, метод изменения объемов фаз для получения изотерм экстракции в многокомпонентных растворах, метод моделирования противоточного и полупротивоточного каскадов.

Положения, выносимые на защиту.

- Закономерности экстракции актиноидов и лантаноидов фосфоразотсодержащими лигандами – N-диорганилфосфорилированными мочевидами из азотнокислых сред.
- Закономерности экстракции актиноидов и лантаноидов фосфорилкетонами из азотнокислых сред.
- Закономерности экстракции актиноидов и лантаноидов фосфорилированными кислотными подандами из азотнокислых сред.

- Результаты исследований комплексных соединений *f*-элементов с N-диорганилфосфорилированными мочевидами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами для определения механизма комплексообразования в органической фазе.

- Режим экстракционного процесса для отделения РЗЭ от макроколичеств циркония(IV), гафния(IV) и титана(IV), а также для разделения РЗЭ легкой и тяжелой группы при переработке эвдиалитового концентрата при использовании фосфорилкетона - 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она.

- Режим экстракционного процесса для получения коллективного концентрата РЗЭ из раствора вскрытия фосфогипса при использовании 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она.

- Режим экстракционного процесса для выделения урана(VI), тория(IV), циркония(IV), гафния(IV), скандия(III) и титана(IV) из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата с получением концентрата РЗЭ при использовании стехиометрической бинарной смеси фосфорилированного кислотного поданда - 1,5-бис[2(гидроксиэтоксифосфорил)-4-этилфеноксид]-3-оксапентана и нитрата метилтриоктиламмония.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности представленных результатов исследований определяется погрешностью использованного аналитического оборудования, базирующегося на комплексе современных инструментальных методов с прослеживаемостью к государственным стандартным образцам. Результаты, полученные различными аналитическими методами, дополняют друг друга, а также обладают согласованностью с опубликованными результатами других авторов.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на 5-ой Российской конференции по радиохимии на 9-ой Российской конференции по радиохимии «РАДИОХИМИЯ–2018», Санкт-Петербург; 10-ой Российской конференции по радиохимии «РАДИОХИМИЯ–2022», Санкт-Петербург; Международной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов 2011 Туапсе; 4-ой Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» 2023, Апатиты; Международной научно-практической конференции «Инновационные подходы в современной науке» 2023, Москва; Международной научно-практической конференции «Технические науки: проблемы и решения» 2023, Москва; XXXVIII International Multidisciplinary Conference «Innovations and Tendencies of State-of-Art Science», Rotterdam, Nederland, 2023; Научный форум: Медицина, биология и химия, Москва, 2023; LII International Multidisciplinary Conference «Recent Scientific Investigation», Shawnee, USA, 2024.

Личный вклад автора. Автор работы принимал активное и непосредственное участие в постановке задачи, планировании комплекса исследований, в постановке, разработке и выполнении эксперимента, аналитическом контроле *f*-элементов различными методами, а также в обсуждении полученных результатов и подготовке и оформлении к публикации материалов представленной работы.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 62 печатных работы, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК РФ, 37 статьи в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus.

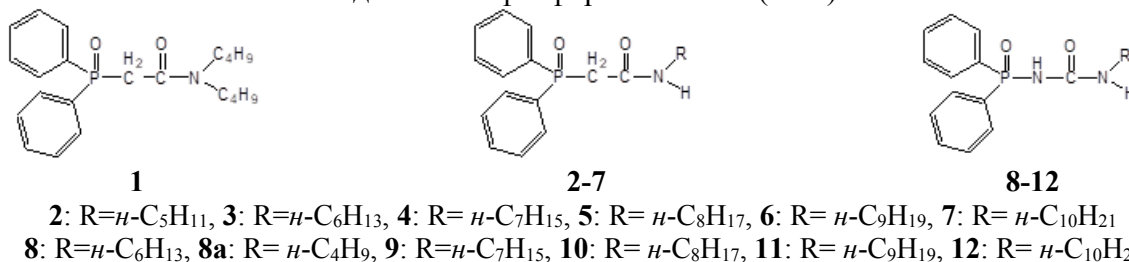
Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, в приложении 1 представлен список исследованных органических соединений. Диссертация изложена на 350 страницах печатного текста, содержит 108 рисунков, 69 таблиц. Список литературы включает 307 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации обосновывается актуальность темы и формулируются цели и задачи, решаемые в диссертационном исследовании.

ГЛАВА 1. Фосфорилмочевины и родственные олигодентатные фосфоразотистые лиганды

ФОС традиционно применяется для решения широкого круга экстракционно технологических задач производства РЭ. Наиболее эффективным ФОС для выделения и фракционирования *f*-элементов является дифенил(*N,N*-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксид (**1**) и его аналоги **2-7**. При анализе структуры **1** и производных **2-7** можно было обосновано полагать, что модификация **1-7** для увеличения комплексообразующей способности по отношению к *f*-элементам возможна при замене –CH₂–линкера на амидный –NH–, что приводит к образованию нового класса соединений - фосфорилмочевин (**8-12**).



В процессе моделирования молекулярных электростатических полей (МЭСП) соединений **1** и **8-12** учитывали следующие параметры, приводящие к заметным различиям в реакционной способности соединений: величину эффективного заряда на атоме функциональной группы, торсионный угол между двумя электронодонорными атомами, а также величину абсолютного значения и ширину области распространения МЭСП вокруг функциональных групп P=O и C=O исследуемых моделей (рисунок 1 и таблица 1). При квантово-химическом моделировании расчета МЭСП было подтверждено, соединения ряда **8-12** эффективнее родственных аналогов **1**.

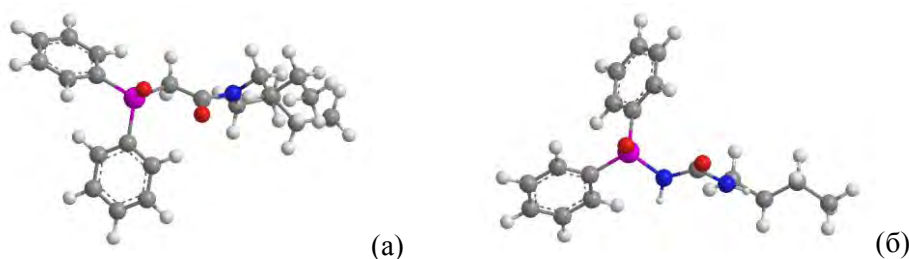


Рисунок 1 - Структура **1**(а) и **8a** (б).

Таблица 1 - Сравнение параметров, влияющих на комплексообразующую способность *N*-дифенилфосфорил-*N*-алкилмочевин, на примере соединений **1** и **8a**

Торсионные углы между P=O и C=O фрагментами			
1		8a	
56°		38°	
Эффективные заряды на атомах кислорода			
P=O	C=O	P=O	C=O
-0,626	-0,315	-0,638	-0,339
Ширина зоны МЭСП, Å			
6,95		8,13	

Приведенные в таблице 1 параметры показывают, что *N*-(диорганилфосфорил)мочевины должны обладать большей способностью к комплексообразованию с *4f*- и *5f*-элементами, что делает их более эффективными экстрагентами по сравнению с родственными им КМФО. В целях проверки данного теоретического вывода было проведено исследование экстракции U(VI) и Eu(III). Фосфорилмочевина **10** по способности экстрагировать U(VI) и Eu(III) из азотнокислых сред более чем на два порядка превосходит структурно близкие КМФО **1** и **5** (рисунок 2). Проведенные исследования экстракции *4f*- и *5f*-элементов указывают на высокую эффективность *N*-дифенилфосфорил-*N*'-*n*-алкилмочевин в сравнении с известными аналогами – КМФО, подтверждая выводы квантово-химического расчета. Для выявления влияния длины алкильной цепочки заместителя у терминального атома азота на экстракционную способность

по отношению к *f*-элементам были синтезированы соединения **8-12** и исследована экстракция на примере U(VI), Eu(III) и Am(III) из азотнокислых сред 0,05 М растворами **8-12** в хлороформе.

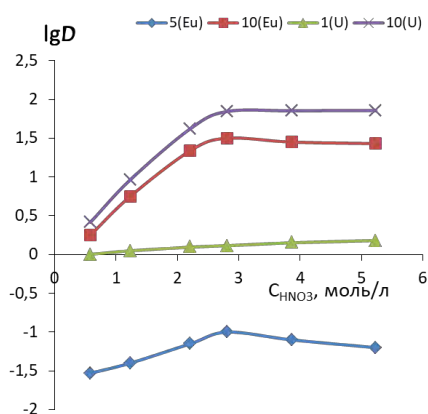


Рисунок 2 - Сравнение коэффициентов распределения при экстракции индикаторных количеств U(VI) и Eu(III) из азотнокислых сред 0,05 М растворами КМФО **1** и **5** в CHCl_3 , а также 0,05 М раствором фосфорилмочевины **10** в CHCl_3 .

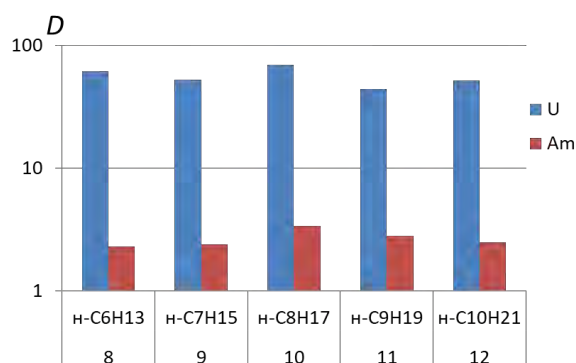


Рисунок 3 - Коэффициенты распределения при экстракции индикаторных количеств U(VI) и Am(III) 0,05 М раствором **8-12** из 3 М раствора азотной кислоты.

Все фосфорилмочевины **8-12** эффективно экстрагируют актиноиды и лантаноиды из азотнокислых сред (рисунки 2 и 3). Для всех соединений **8-12** коэффициенты распределения U(VI) (рисунок 3) оказались существенно выше, в сравнении с Am(III), что позволяет использовать лиганды **8-12** для потенциального экстракционного разделения этих радионуклидов из их смеси. При этом для обоих элементов максимумы коэффициентов распределения наблюдаются для лиганда **10** с *N'*-*n*-октильным фрагментом у терминального атома азота. На примере фосфорилмочевин **13-15** исследовано влияние природы заместителя у терминального атома азота на экстракционную способность N-дифенилфосфорилмочевин по отношению к U(VI). Установлено, что замена *N'*-*n*-октильного фрагмента у мочевины **10** на *N'*-цикло-октильный (**13**) или *N'*-4-фенилбутильный (**14**) приводит к снижению коэффициентов распределения урана(VI) (D_U) в два раза, а в случае с *N'**N'*-ди-*n*-бутильным производным (**15**) D_U падает с 70 до 2 (рисунок 4).

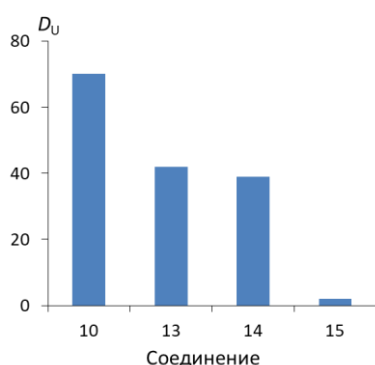
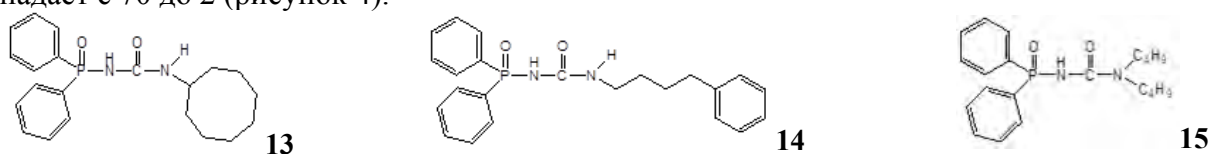


Рисунок 4 - Сравнение D_U при экстракции из раствора, содержащего 1 мМ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в 2,8 М HNO_3 0,05 М растворами **10**, **13-15** в CHCl_3 .

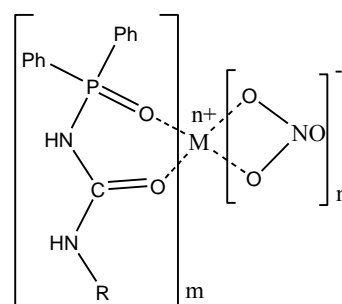


Рисунок 5 - Схема хелатной структуры комплексов металлов с N-дифенилфосфорил-N'-органилмочевиной $m = 1,2$; $n = 2-4$; $R = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$; $M = \text{Nd}^{3+}, \text{Th}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}$.

Наблюдаемые эффекты для описанных выше соединений **13-15**, могут быть объяснены негативным влиянием стерических факторов, влияющих на экстракционную способность. Методами ИК и ЯМР(^1H , ^{13}C и ^{31}P) спектроскопии исследовано строение комплексов **10** с нитратами уранила, тория(IV) и европия(III). Установлено, что в образовании комплекса с *f*-элементом принимают участие атомы кислорода P=O и C=O фрагментов **10** в результате чего возникают 6-членные металлоциклы (рисунок 5), участие атомов водорода NH-лигера и амидной группировки в терминальном положении молекулы фосфорилмочевины в процессе комплексообразования с металлами не обнаружено. При этом и в растворе, и в твердом виде эти комплексы существуют в виде хелатных структур с бидентатной координацией NO_3 -анионов. Наряду с изучением комплексообразования фосфорилмочевин с *f*-элементами исследовали влияние природы заместителей у атома фосфора N-фосфорилированных мочевинок **10**, **16-18** на экстракционную способность на примере урана(VI) из азотнокислых сред (рисунок 6).

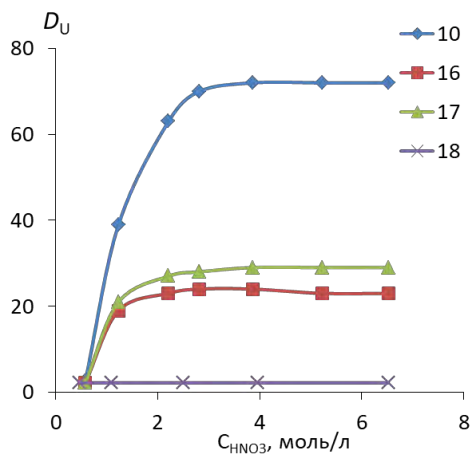
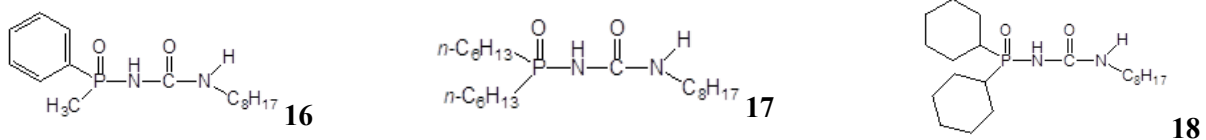
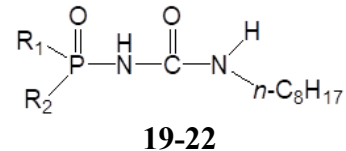


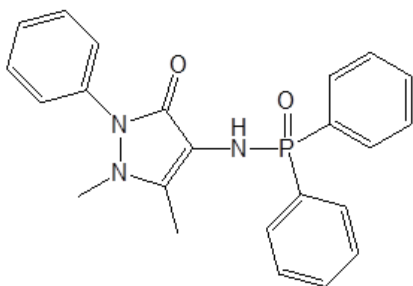
Рисунок 6 - Зависимость D_U от концентрации азотной кислоты при экстракции урана(VI) 0,05 М растворами **10**, **16-18** в хлороформе, $C_{\text{исх}}(\text{U}) = 1 \text{ мМ}$

Учитывая, что фосфорилмочевинны **10**, **16-18** имеют абсолютно идентичные терминальные азотсодержащие фрагменты и отличаются лишь природой органических заместителей, присоединённых к атому фосфора C-P-связями, а также образование 6-членного цикла при комплексообразовании с *f*-элементом, можно утверждать, что высокая экстракционная способность N-дифенилфосфорилированных мочевинок типа **10** по отношению к урану(VI) обусловлена эффектом «аномального арильного упрочнения».



19-22
19: $R_1=\text{EtO}$, $R_2=\text{Me}$; **20:** $R_1=\text{PhO}$, $R_2=\text{Me}$; **21:** $R_1=\text{EtO}$, $R_2=\text{Ph}$; **22:** $R_1=\text{PhO}$, $R_2=\text{Ph}$

Для экспериментального подтверждения эффекта ААУ, выявленного в ряду фосфорилмочевин типа **10**, была синтезирована серия фосфорилмочевин фосфонатного типа **19-22**, одновременно содержащих фрагменты P-C и P-O-C, и исследована их экстракционная способность по отношению к *f*-элементам. Лиганды **19-22** значительно уступают в экстракционных характеристиках N-диорганилфосфорил-N'-*n*-октилмочевине **10**, что вполне согласуется с литературными данными о необходимых условиях формирования эффекта ААУ - введение электроотрицательных арильных заместителей к атому фосфора и образование 6-членного цикла при комплексообразовании с *f*-элементом. Таким образом, эффект ААУ наблюдается не только для диоксидов метилendifосфинов и карбамоилметилфосфиноксидов, но и для N-диорганилфосфорилмочевин. Следовательно, в ряду бидентатных НФОС этот эффект носит достаточно общий характер.



23

Комплексообразование фосфорилмочевин и родственных олигодентатных фосфоразотистых лигандов с актиноидами и лантаноидами

Исследование комплексообразующей способности фосфорилмочевин, а также некоторых родственных им лигандов к катионам *f*-элементов были начаты на примере N-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-1,2-дигидропиразол-4-ил)-*P,P*-дифенил-амидофосфината (**23**).

Исследованы комплексы **23** с нитратами ряда лантаноидов и актиноидов – Nd**23**(NO₃)₃, Er**23**(NO₃)₃·H₂O, Th**23**(NO₃)₄ и UO₂**23**(NO₃)₂ – и определено строение полученных соединений с использованием спектральных методов и РСА. В ИК-спектре твердого лиганда **23** в области NH наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний при 3150 см⁻¹, антипиринный цикл характеризуется интенсивными полосами валентных колебаний двойных связей групп С=О (1645 см⁻¹) и С=C (1590 см⁻¹), а полоса валентных колебаний Р=О-группы находится при 1210 см⁻¹. Эти спектральные данные соответствуют результатам РСА и указывают на образование в твердом **23** межмолекулярной Н-связи N-H...O=C. В ИК-спектре раствора лиганда **23** в хлористом метиле полосы колебаний NH и С=О групп смещаются в высокочастотную область до 3370 и 1665 см⁻¹ соответственно, при этом полоса Р=О сохраняет свое значение – 1210 см⁻¹. Наблюдаемые в ИК-спектре раствора **23** полосы NH и С=О групп несколько понижены относительно полос свободных групп N-H (~3400 см⁻¹) и С=О (1680 см⁻¹), что можно связать с образованием в растворе слабой внутримолекулярной водородной связи (рисунок 8). По результатам проведенного рентгенодифракционного исследования комплекса UO₂**23**(NO₃)₂ показано, что комплекс кристаллизуется в виде сольвата с одной молекулой ацетонитрила (рисунок 9). В комплексе UO₂**23**(NO₃)₂ уранил координирует два нитрат аниона и один лиганд **23**. Лиганд в комплексе выступает в качестве бидентатного: атом металла координирован через атомы кислорода фосфорильной и карбонильной групп. Нитрат-анионы также бидентатно координированы к атому металла симметричным образом.

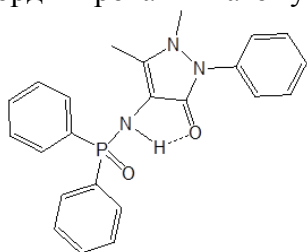


Рисунок 8 - Схема внутримолекулярной водородной связи лиганда **23** в растворе.

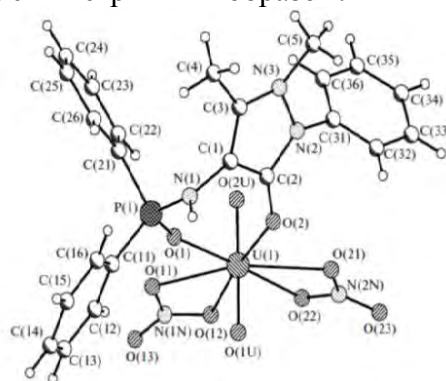


Рисунок 9 - Общий вид молекулы комплекса UO₂**23**(NO₃)₂.

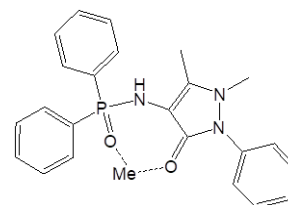
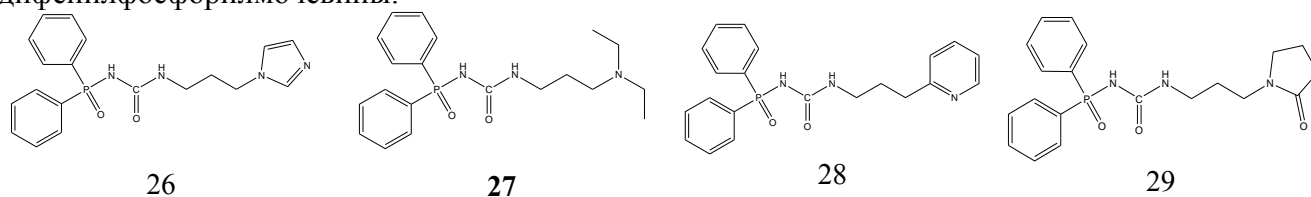


Рисунок 10 - Схема комплексообразования **23** с *f*-элементом.

В ИК-спектрах твердых комплексов Nd**23**(NO₃)₃, Er**23**(NO₃)₃·H₂O, Th**23**(NO₃)₄ и UO₂**23**(NO₃)₂ наблюдается низкочастотное смещение полос валентных колебаний функциональных групп С=О и Р=О на 50-65 и 40-70 см⁻¹, соответственно, что указывает на их координацию атомами металла (рисунок 10). Максимальное смещение полос Р=О (70 см⁻¹), С=О (65 см⁻¹) и С=C (35 см⁻¹) наблюдается в ИК-спектре комплекса Th**23**(NO₃)₄, что свидетельствует об образовании наиболее прочных координационных связей металл-лиганд в случае Th(IV). В спектрах комплексов Nd**23**(NO₃)₃, Er**23**(NO₃)₃·H₂O, Th**23**(NO₃)₄ и UO₂**23**(NO₃)₂ имеются также интенсивные полосы 1500-1530 и 1290-1300 см⁻¹ бидентатно координированных NO₃-групп. По данным ИК-спектров и РСА взаимодействие лиганда **23** с нитратами Nd(III), Er(III), Th(IV) и UO₂²⁺ приводит к молекулярным комплексам, в которых **23** проявляет бидентатную

координацию за счет фосфорильной и карбонильной групп с образованием хелатных комплексов.

С целью поиска новых типов селективных экстрагентов для извлечения *f*-элементов, в особенности радиоактивных, в присутствии родственных металлов были синтезированы и изучены комплексообразующие и экстракционные свойства разнообразных мультидентатных фосфорорганических лигандов, содержащих в молекуле помимо P=O-групп дополнительные центры координации: атомы азота полиядерной гетероциклической матрицы или атомы кислорода, входящие в состав амидных/уреидных фрагментов, а также фрагментов C-O-C простых полиэфира. Для целенаправленного повышения эффективности и селективности комплексообразования N-дифенилфосфорилмочевин исследовали влияние заместителя у терминального атома азота, содержащего дополнительный центр координации. С этой целью была синтезирована серия соединений **26-29** с ω -азотсодержащими радикалами у N'-атома азота дифенилфосфорилмочевины.



Строение лигандов **26-29** было подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также РСА для **29** (рисунок 11). Экстракционная способность лиганда **29**, содержащего у терминального атома азота ω -(2-оксопирролидино)пропильный фрагмент, по отношению и к актиноидам, и к лантаноидам оказалась значительно выше по сравнению с другими производными N-(дифенилфосфорил)мочевин с алифатическими ω -азотсодержащими радикалами **26-28**, причем U(VI) и Th(IV) извлекаются эффективнее лантаноидов. Ln³⁺, входящие в иттриевую подгруппу – Ho(III) и Yb(III), экстрагируются значительно лучше (~60% извлечения в раствор соединения **29** в одну стадию), по сравнению с La(III) и Nd(III), принадлежащим к цериевой подгруппе (~45% извлечения). Торий(IV) и уран(VI) извлекаются в органическую фазу с D_M 4,5 и 3,9, соответственно, что составляет около 80% извлечения. Наблюдается также симбатный рост коэффициентов распределения и актиноидов, и лантаноидов при повышении концентрации азотной кислоты (рисунок 13). Лиганд **29** с UO₂²⁺ образует 1:1 комплекс, в котором согласно спектральным данным в координации с катионом уранила принимают участие кислороды как фосфорильной, так и обеих карбонильных групп (рисунок 14).

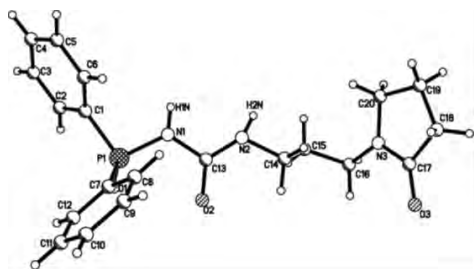


Рисунок 11 - Общий вид молекулы **29**

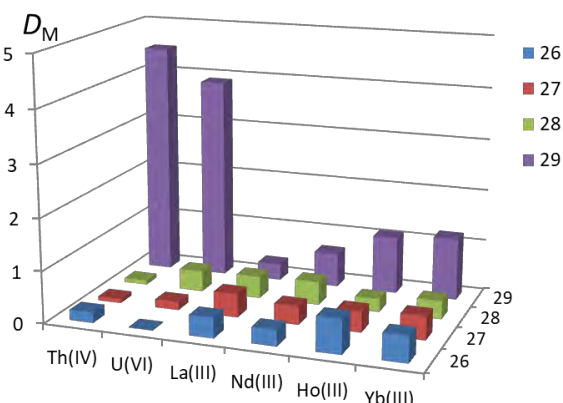


Рисунок 12 - Коэффициенты распределения *f*-элементов при экстракции 0,01 М растворами мочевины **26-29** в CHCl₃ из 3,8 М HNO₃, C_{исх}(М) = 1 мМ

При экстракции актиноидов и лантаноидов экстракционные зависимости для **29** имеют практически одинаковый вид, возрастая с увеличением концентрации азотной кислоты в водной

фазе (рисунок 13). При этом как для Ac, так и для Ln характерно образование нейтральных и катионных комплексов $[\text{Ac}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]^0$ и $[\text{Ac}(\text{L})(\text{NO}_3)]^+(\text{NO}_3)^-$; $[\text{Ln}(\text{L})(\text{NO}_3)_3]^0$ и $[\text{Ln}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]^+(\text{NO}_3)^-$.

Поскольку с ростом концентрации азотной кислоты содержание катионных комплексов увеличивается, соответственно возрастают и коэффициенты распределения при экстракции. Наряду с изучением влияния ω -азотсодержащих радикалов у терминального атома азота было исследовано также действие ω -(алкокси/тетрагидрофурил)алкильных заместителей у N'-атома азота на комплексообразующую и экстракционную способность дифенилфосфорилмочевин. Для этого были синтезированы экстрагенты **30-33**, содержащие дополнительный атом кислорода в ω -положении алкильного радикала у терминального атома азота, являющийся потенциально центром координации.

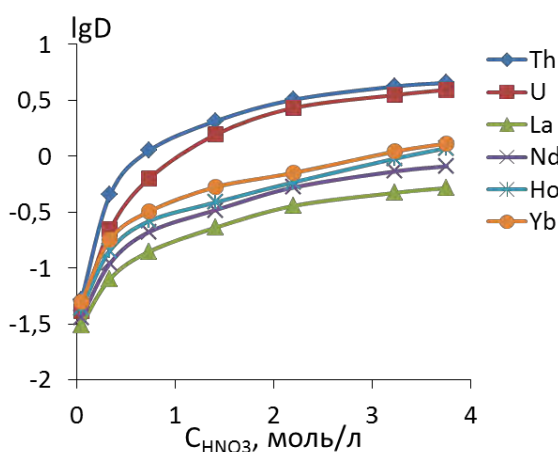


Рисунок 13 - Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III), и Yb(III) при экстракции 0,01 М **29** в CHCl_3 от концентрации HNO_3 , $C_{\text{исх}}(\text{M})=1$ мМ.

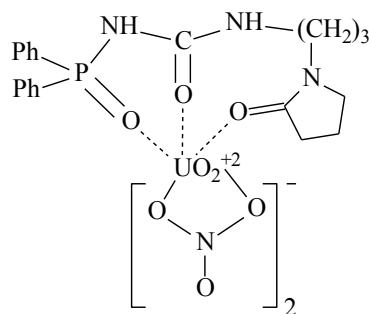
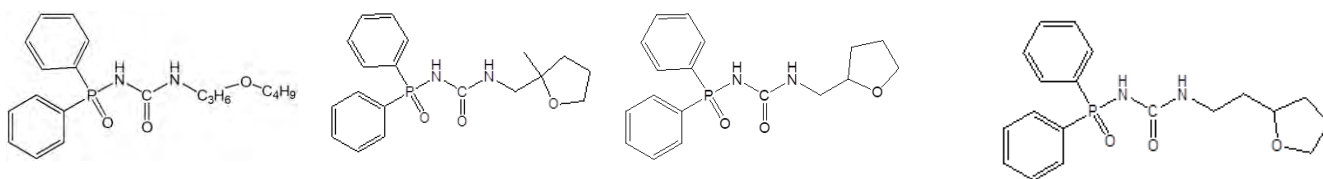


Рисунок 14 - Схема комплексообразования **29** с U(VI) в азотнокислой среде.

**30****31****32****33**

При исследовании экстракционных свойств в ряду **30-33** было обнаружено, что лиганд **33** обладает наилучшими экстракционными характеристиками, что иллюстрируется данными, приведенными на рисунке 15. При квантово-химическом моделировании строения комплексов, образующихся в процессе экстракции в предположении стехиометрии $\text{M:L}=1:2$, установлена координация UO_2^{2+} с атомами кислорода фосфорильной и карбонильной группы, а также образуется дополнительная координационная связь между атомом кислорода бокового заместителя и ионом уранила (рисунок 16). Проведено сравнение в одних экспериментальных условиях с коммерчески доступными нейтральными фосфорилсодержащими экстрагентами (рисунок 17). Экстракционная способность фосфорилмочевины **33** по отношению к лантаноидам несколько выше в сравнении с ТБФ, ТОФО и КМФО (**1**). Особенно необходимо отметить высокую экстракционную способность лиганда **33** в отношении урана(VI).

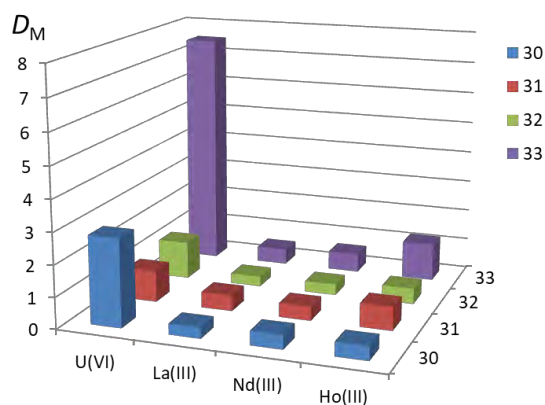


Рисунок 15 - Коэффициенты распределения f -элементов при экстракции 0,01 М растворами **30-33** в CHCl_3 из 3,8 М HNO_3 , $C_{\text{исх}}(\text{M}) = 1 \text{ mM}$.

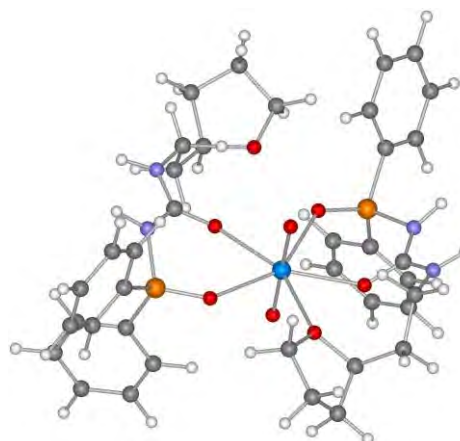


Рисунок 16 - Структура комплекса $\text{UO}_2(\mathbf{33})_2(\text{NO}_3)_2$ с координацией $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ – групп, а также кислородом бокового заместителя. Координированные бидентатно NO_3^- -группы не приведены на рисунке.

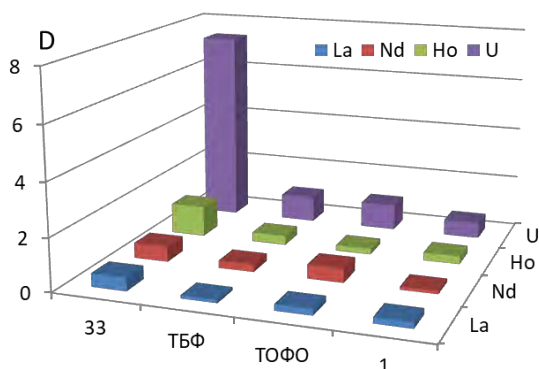


Рисунок 17 - Сравнение коэффициентов распределения $\text{La}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Ho}(\text{III})$ и $\text{U}(\text{VI})$ при экстракции лигандом **33**, а также коммерчески доступными фосфорорганическими экстрагентами – ТБФ, ТОФO и **1** (0,01 М растворы в хлороформе) из 3,8 М HNO_3 , $C_{\text{исх}}(\text{M}) = 1 \text{ mM}$.

Олигодентатные лиганды на основе фосфорилалкилзамещенных нафтиридинов

Наряду с фосфорилмочевинами были исследованы в качестве экстрагентов для f -элементов фосфориламиды на основе аминопроизводных азотистых гетероциклов, в молекуле которых как и у фосфорилмочевин содержатся NH -линкеры между фосфорильной группой и атомом углерода. Наличие азотистых гетероциклов в молекуле экстрагента позволяет существенно расширить область использования и найти среди них соединения с уникальными сочетаниями полезных свойств. В качестве такого гетероциклического фрагмента особого внимания заслуживает 1,8-нафтиридин, в молекуле которого атомы азота расположены оптимально с точки зрения образования хелатных комплексных соединений с катионами различных металлов, в том числе лантаноидов. Для проверки гипотезы была синтезирована серия оригинальных гибридных экстрагентов – 2-фосфориламидо-1,8-нафтиридинов. 2-(Дифенилфосфориламидо)-5,7-диметил-1,8-нафтиридин **35** не обладает экстракционной способностью по отношению к актиноидам и лантаноидам в азотнокислых средах. Однако **35** обладает уникальной способностью экстрагировать $\text{La}(\text{III})$ и $\text{Nd}(\text{III})$ из карбонатных сред с достаточно высокими коэффициентами распределения, причем в образующихся комплексах в координации с металлом принимают участие как два атома азота гетероцикла, так и кислород фосфорильной группы. Строение **35** было подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также РСА (рисунок 18).

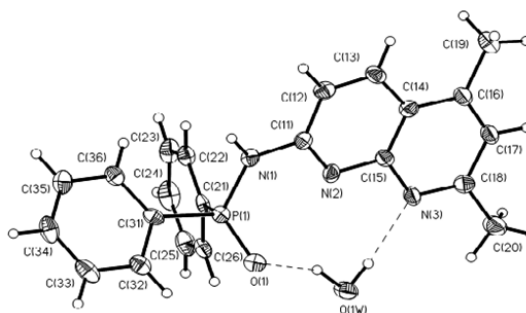
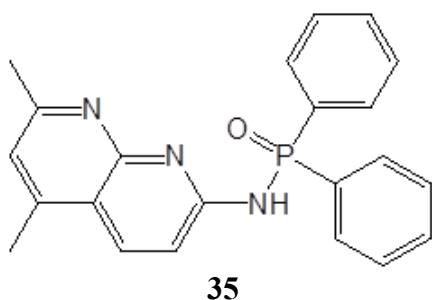


Рисунок 18 - Молекулярная структура моногидрата **35**.
Водородные связи показаны пунктирными линиями.

При комплексообразовании с лантаноидами взаимное расположение гетероциклической матрицы и фосфорильного фрагмента обеспечивает необходимые условия для проявления максимально возможной дентатности для данного типа структур. Исследование экстракции La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) из карбонатных сред растворами лиганда **35** в хлороформе (рисунок 19) показало, что экстракционная способность этого лиганда по отношению к La(III) и Nd(III) при увеличении концентрации Na_2CO_3 возрастает, достигая максимума при $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \sim 0,1 \text{ M}$, а при дальнейшем росте концентрации карбоната натрия наблюдается падение коэффициента распределения обоих металлов, наиболее ярко этот эффект выражен в случае Nd(III). При экстракции Ho(III) и Yb(III) наблюдается падение коэффициентов распределения с ростом содержания Na_2CO_3 . При использовании олигодентатных гибридных фосфоразотсодержащих лигандов типа **35** возможно разделять лантаноиды цериевой и иттриевой подгрупп из карбонатных сред лишь за счет варьирования концентраций Na_2CO_3 . При экстракции из карбонатных сред в органическую фазу в составе нейтральных соединений могут переходить комплексные анионы, содержащие лантаноид. Таким образом, предполагаемый состав экстрагируемых комплексов лантаноидов – $\text{Na}^+[\text{LnL}_n(\text{CO}_3)_2]^-$, и в области более высоких значений pH и более высоких концентраций карбоната натрия – $\text{Na}_j^+[\text{LnL}_n(\text{CO}_3)_k]^-$, где n, вероятно, равно 1 или 2, j и k – сольватные числа катионов натрия и карбонат анионов, увеличивающиеся с ростом концентрации Na_2CO_3 в водном растворе.

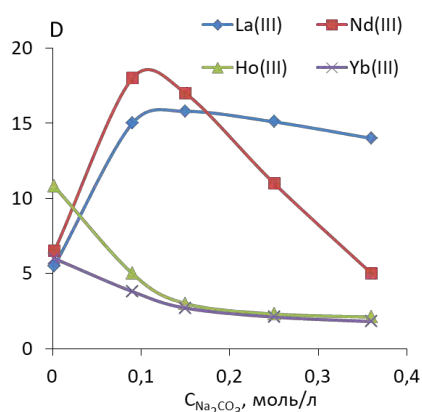


Рисунок 19 - Экстракция La(III), Nd(III), Yb(III) и Ho(III), $C_{\text{исх}}(\text{M})=1 \text{ mM}$, 0,01 M раствором **35** в хлороформе в зависимости от концентрации Na_2CO_3 .

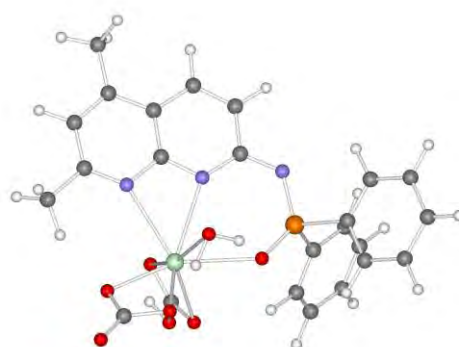


Рисунок 20 - Структура анионного комплекса $\{\text{Nd}35(\text{CO}_3)_2\}^-$ с координацией P=O-группы и атомов азота нафтиридинового фрагмента. Две CO_3 -группы координированы к иону неодима бидентатно.

При квантово-химическом моделировании строения комплексов $\text{Na}_j^+[\text{LnL}_n(\text{CO}_3)_k]^-$ на примере неодима, образующихся в предположении стехиометрии 1:1, установлена координация Nd^{3+} с

атомом кислорода фосфорильной группы, а также с атомами азота нафтиридинового фрагмента лиганда **35**. Две CO_3 -группы координированы к иону неодима бидентатно, одна – монодентатно (рисунок 20). При этом необходимо отметить, что участие атомов водорода NH-лигандера как в случае с **10** и **23**, так и для **35** в процессе комплексообразования с металлами не обнаружено. Соответственно для соединений класса фосфориламидов этот эффект носит общий характер.

Таким образом, исследование экстракции трехвалентных лантаноидов из карбонатных растворов фосфорилсодержащим нафтиридиновым лигандом **35** в хлороформе показало высокую экстракционную способность. Максимум экстракционной эффективности для этого лиганда по отношению к лантану и неодиму наблюдается в 0,1 М растворах Na_2CO_3 , D_M достигает 16-19 (степень извлечения 94-95 % в одну стадию). Лиганд **35** обладает также селективностью по отношению к элементам цериевой и иттриевой подгрупп.

Экстракция *f*-элементов из многокомпонентных модельных растворов

Для подтверждения эффективности экстракции *f*-элементов фосфорилмочевинами из многокомпонентных растворов была исследована возможность извлечения $^{154,155}\text{Eu}(\text{III})$ 0,1 М раствором **10** в хлороформе в присутствии солей ряда металлов из 3 М HNO_3 с использованием радиометрического метода анализа. Установлено, что концентрации, при которых эти металлы не мешают извлечению $^{154,155}\text{Eu}^{3+}$ в органическую фазу, составляют для железа(III) до 0,04 М, для алюминия, никеля(II), хрома(III) до 0,1 М, для кальция и магния до 1 М. При этом в присутствии вышеуказанных элементов степень извлечения европия(III) составляет 98%. Далее исследовали экстракцию $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{La}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ 0,05 М раствором **10** в хлороформе из модельного азотнокислого раствора (2,5 М) в присутствии примесных элементов с использованием метода ИСП-МС при анализе фаз (рисунок 21). При использовании **10** солеобразующие элементы извлекаются незначительно, в то время как $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{La}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ в присутствии этих элементов экстрагируются практически полностью, что подтверждает высокую эффективность фосфорилмочевины **10**.

Реэкстракция. Схема экстракционного группового фракционирования *f*-элементов

Важным этапом схемы выделения радиоактивных элементов является их реэкстракция. Показано, что в случае фосфорилмочевины **10** полная реэкстракция $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ достигается в одну стадию действием 10 % раствором гидрокарбоната аммония или 0,2 % раствором оксиэтилиденбисфосфоновой кислоты при отношении объемов фаз 1:1 за 3 мин. Наряду с вышеописанным способом, реэкстракция $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$ и $\text{Eu}(\text{III})$, может быть осуществлена растворами HNO_3 до ≤ 1 М (рисунок 22). Для полного извлечения металлов, экстрагированных в органическую фазу, если отсутствует задача их разделения, достаточно проконтактировать нагруженную органическую фазу с 0,1 М раствором азотной кислоты.

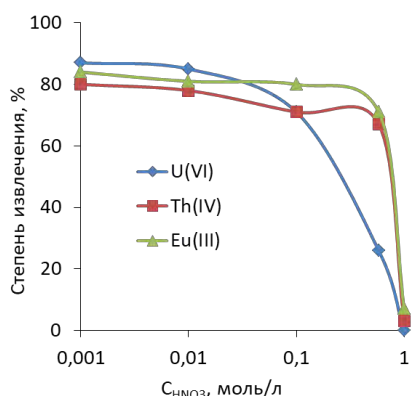


Рисунок 22 - Реэкстракция $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ из нагруженной органической фазы после экстракции лигандом **10** растворами азотной кислоты разной концентрации. Условия экстракции – $C_{\text{орг}}(\mathbf{10})=0,05$ М в CHCl_3 , $C_{\text{вод}}(\text{HNO}_3) = 2,5$ М, $C_{\text{исх}}(\text{M}) = 1$ мМ.



Рисунок 21 - Экстракция $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{La}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ 0,05 М раствором **10** в хлороформе из модельного азотнокислого раствора (2,5 М) в присутствии примесных элементов.

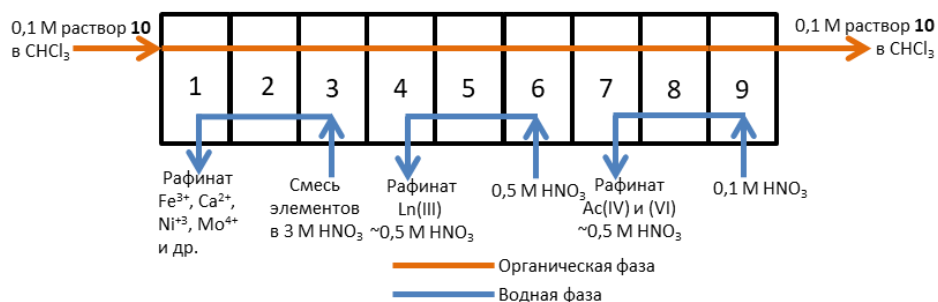


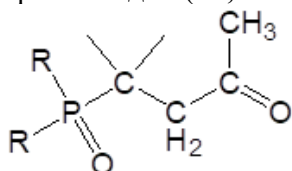
Рисунок 23 - Схема экстракционного группового фракционирования элементов.

В случае реализации процесса фракционирования в многостадийном динамическом режиме при реэкстракции оптимальным является применение 0,5 М раствора азотной кислоты. В этом случае удается извлечь примерно 26 % U(VI) и 71 % Eu(III), а также около 67 % Th(IV), что подтверждает возможность фракционирования *f*-элементов на стадии реэкстракции. На основании проведенных исследований предложена схема экстракционного группового фракционирования элементов. Схема включает три этапа: экстракция, промывка, реэкстракция, с выделением фракции солеобразующих элементов на стадии экстракции, продукта трехвалентных лантаноидов на стадии промывки и при реэкстракции получается продукт, содержащий актиноиды (рисунок 23).

Молекулы фосфорилмочевин и родственных фосфоразотистых соединений с P-N связью в сильноокислых средах потенциально менее стабильны, в сравнении с молекулами с P-C фрагментами. При этом устойчивость, в особенности к действию азотной кислоты высокой концентрации, является необходимым условием для извлечения актиноидов и лантаноидов из растворов переработки минерального сырья и техногенных отходов.

ГЛАВА 2. Фосфорилкетоны

В продолжение исследований по поиску эффективных экстрагентов для разделения актиноидов и лантаноидов было целесообразно изучить комплексообразующие свойства ряда ацетилсодержащих фосфиноксидов (**44**, **44a-44e**).



Для сравнения эффективности экстракции лантаноидов и актиноидов новыми фосфорилкетонами использовали ТБФ (**37**), ТОФО (**36**) и **1** (рисунок 24). Экстракционную способность **44**, **44a-44e** изучали на примере экстракции U(VI), Th(IV) и группы лантаноидов(III) из азотнокислых сред. При анализе зависимостей D_M от структуры лиганда рассматривали влияние алкильных заместителей при атоме фосфора и, соответственно, основность фосфорильной группы в лигандах **44**, **44a-44e**.

Таблица 2 - Константы σ^Φ , характеризующие индукционные свойства заместителей*¹

<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅
-1,18	-1,22	-1,21	-1,21	-1,11	-0,48

Величины σ^Φ , характеризующие индукционные свойства алкильных заместителей в ряду (таблица 2): *n*-Pr, *n*-Bu, *n*-C₅H₁₁, *n*-C₆H₁₃, *n*-C₈H₁₇ практически одинаковы при точности определения величин $pK_a(\text{CH}_3\text{NO}_2) \sim 0,05$ ед. рК. При этом замена обоих алкильных заместителей на Ph меняет основность лиганда почти на 2 ед. рК, что существенно сказывается на экстракционной способности лиганда. Соединения **44a-44e** с алкильными заместителями при атоме фосфора превосходят в эффективности свой аналог – лиганд **44** с Ph-заместителями

¹Мастрюкова Т.А., Кабачник М.И. // Успехи химии. 1969. Т. 38. №. 10. С. 1751-1782.

при $>P=O$ (рисунок 24). Несмотря на снижение экстракционной способности лиганда **44** в сравнении с аналогами **44a-44e**, введение Ph-заместителей при $>P=O$ приводит к селективности экстракции лантаноидов и возможности экстракционного разделения *f*-элементов.

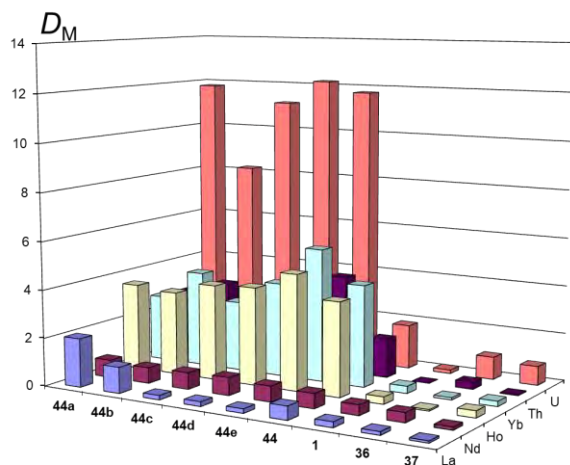


Рисунок 24 - Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III), U(VI) и Th(IV) при экстракции фосфиноксидами **44**, **44a-44e** и лигандами **1**, **36**, **37** (0,01 М растворы в $CHCl_3$) из 3,75 М HNO_3 ; исходная концентрация нитратов лантаноидов и актиноидов в водной фазе 0,25 мМ.

Кроме того, независимо от строения заместителей при атоме фосфора, все исследованные фосфиноксиды не только гораздо эффективнее, чем **1**, **36** и **37**, экстрагируют лантаноиды из азотнокислых сред, но и проявляют довольно высокую селективность в отношении пар тяжелых и легких лантаноидов (рисунок 24). Таким образом, исследованные ацетилсодержащие фосфиноксиды с линкером $-CMe_2CH_2-$ между фосфорильной и карбонильной группами являются более эффективными и селективными экстрагентами, чем известные **1**, **36** и **37**, при извлечении урана(VI), тория(IV), тяжелых (Ho, Yb) и легких (La, Nd) трехвалентных лантаноидов из азотнокислых растворов в хлороформ.

Исследование комплексообразования фосфорилкетонов с актиноидами и лантаноидами

При изучении механизма экстракции U(VI) предположили образование экстрагируемых комплексов состава $UO_2(L)(NO_3)_2$ и $UO_2(L)_2(NO_3)_2$. В отношении лантаноидов предполагалось образование бис- и трис-лигандных комплексов. Тип координации при комплексообразовании с актиноидами и лантаноидами устанавливали РСА исследованием комплексов, а также ИК и ЯМР (1H , ^{13}C и ^{31}P) спектроскопией насыщенных металлом органических растворов.

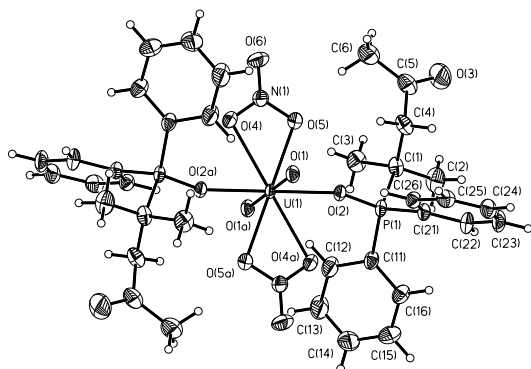


Рисунок 25 - Молекулярная структура комплекса $UO_2(44)_2(NO_3)_2$

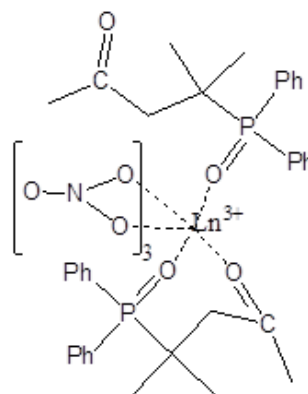


Рисунок 26 - Схема бислигандного комплекса фосфорилкетона **44** с нитратом неодима(III) в азотнокислой среде

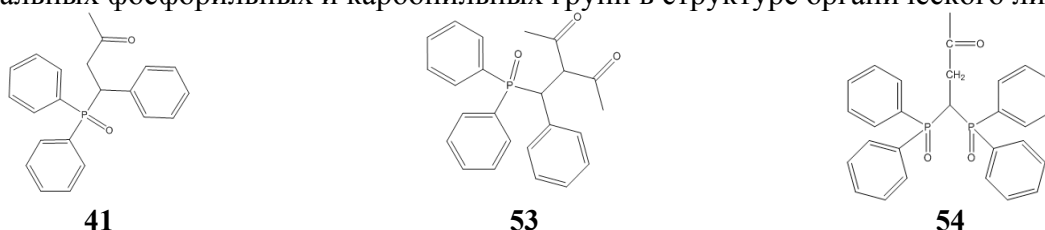
Согласно РСА структура нейтрального $[UO_2(44)(NO_3)_2]$ центросимметрична, в котором катион уранила координирован двумя нитрат-анионами и двумя молекулами лиганда (рисунок 25). Обе молекулы лиганда монодентатны и координированы к металлу атомом

кислорода фосфорильной группы. Нитрат-анионы координируют металл бидентатно с образованием практически симметричного хелатного цикла. Таким образом, координационное число урана в комплексе равно восьми. Координационный полиэдр описывается как искаженная гексагональная бипирамида, с атомами кислорода уранила в аксиальных положениях.

При взаимодействии с нитратом неодима в зависимости от соотношения реагентов фосфорилкетон **44** образует бис- либо трислигандные комплексы, действуя в первом из них как бидентатный лиганд, а во втором как фосфорильный монодентатный (рисунок 26). Вследствие хелатного взаимодействия лигандирующего ансамбля фосфорилкетона, основанного на координации как РО-, так и СО-групп к иону Ln^{3+} , соединения этого класса проявляют большую селективность по отношению к лантаноидам в сравнении с актиноидами.

Экстракционные свойства моно- и бис(дифенилфосфорил)моно- и дикетонов по отношению к актиноидам и лантаноидам

Моделирование экстракционных свойств органических лигандов для эффективного и селективного выделения *f*-элементов в фазу растворителя возможно также путём варьирования количества функциональных групп, принимающих участия в комплексообразовании при экстракции металлов в другую фазу. Исследована экстракционная и комплексообразующая способность соединений класса фосфорилкетонов при варьировании количества функциональных фосфорильных и карбонильных групп в структуре органического лиганда.



Моделирование экстракционных свойств фосфорилкетонов **41**, **53** и **54** с введением в основу соединения дополнительных координирующих центров практически не сказывается на эффективности и селективности экстракции La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III). Перечисленные лантаноиды извлекаются в органическую фазу не более чем на 40 % из 3,75 М HNO₃ 0,01 М растворами лигандов **41**, **53** и **54** в хлороформе (рисунок 27). При использовании **53** и **54** Yb(III) извлекается в органическую фазу более чем на 50 % за одну стадию, что заметно превосходит результат (~40 %), полученный при применении монофосфорилированного монокетона **41** в качестве экстрагента.

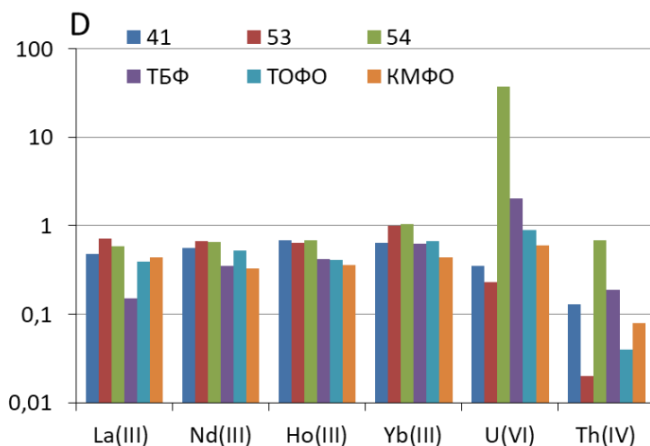


Рисунок 27 - Коэффициенты распределения исследуемых лантаноидов и актиноидов при экстракции 0,01 М растворами соединений **41**, **53** и **54** в хлороформе из 3,75 М HNO₃, C_{исх}(M) = 0,25 мМ

При этом следует отметить, что на экстракционную способность соединений **53** и **54** по отношению к иттербию практически не влияет природа координирующих центров: как в присутствии одной карбонильной группы и двух фосфорильных (соединение **54**), так и при сочетании в молекуле лиганда двух карбонильных групп и одной фосфорильной (соединение **53**), коэффициенты распределения иттербия практически близки по значениям.

Иная картина наблюдается при экстракции урана(VI) соединениями **41**, **53** и **54** (рисунок 27) в условиях, идентичных таковым при извлечении лантаноидов этими фосфорилалканонами. Лиганды, в молекуле которых присутствуют один дифенилфосфорильный заместитель и одна (соединение **41**) или две (соединение **53**) карбонильных группы, проявляют слабую экстракционную способность по отношению к U(VI). Уран(VI) в органическую фазу в присутствии лигандов **41** и **53** извлекается не более чем на 25%. В то же время экстрагент **54** обладает высокой способностью к комплексообразованию с U(VI), что и является определяющим фактором для достижения эффективной экстракции этого металла из азотнокислого раствора. В случае лиганда **54** уран(VI) извлекается на 90% уже из 1,4 М HNO₃, а с дальнейшим ростом концентрации азотной кислоты U(VI) экстрагируется в хлороформ практически полностью в одну стадию. При этом необходимо отметить, что кривая зависимости коэффициентов распределения U(VI) от концентрации азотной кислоты в водном растворе при экстракции в присутствии лиганда **54** проходит через максимум в области 2,3 М HNO₃. Соединения **41**, **53** и **54** обладают сравнительно низкой экстракционной способностью по отношению к торью(IV). При использовании **41** и **53** в качестве экстрагентов торий(IV) извлекается не более чем на 10 %, в то время как при экстракции 0,01 М **54** в хлороформе степень извлечения этого металла достигает 40 % (рисунок 27). Для объяснения комплексообразующей способности соединений (**41**, **53** и **54**) было проведено квантово-химическое моделирование структур органических реагентов и расчеты в рамках поверхности потенциальной энергии (ППЭ) изолированной молекулы. Как и ожидалось, координация –P=O-группы энергетически более выгодна, чем –C=O, все изомерные комплексы реагентов **53** и **54**, включающие в координацию наибольшее число PO-групп являются глобальными минимумами ППЭ. Анализ данных энергий комплексообразования также показывает для реагента **54** более высокий выигрыш в энергии по сравнению с двумя другими реагентами как при координации с самим уранил-катионом (уравнение 1, таблица 3), так и с его гидратированной формой (уравнение 2, таблица 3).

Таблица 3 - Свободные энергии Гиббса (ккал/моль) реакции комплексообразования реагентов **41**, **53** и **54** с ионом уранила

Тип координации Уравнение	41	53		54	
	COPO	COPO	COCO	COPO	POPO
1	-306,3	-329,87	-290,81	-315,12	-343,02
2	-90,34	-105,75	-81,27	-118,30	-128,24

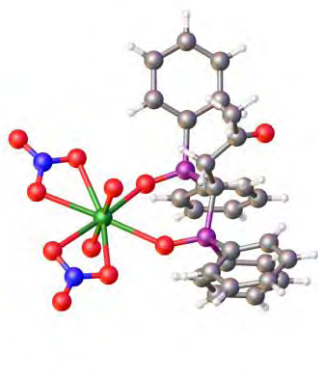
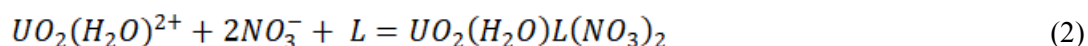


Рисунок 28 - Молекулярная структура комплекса UO₂**54**(NO₃)₂.

Тип координации при комплексообразовании **54** с катионом уранила устанавливали РСА исследованием комплекса UO₂**54**(NO₃)₂ (рисунок 28), в котором катион уранила координирован двумя нитрат-анионами и одной молекулой лиганда, координированной бидентатно к UO₂²⁺ атомами кислорода фосфорильных групп. Для подтверждения вышеописанных результатов

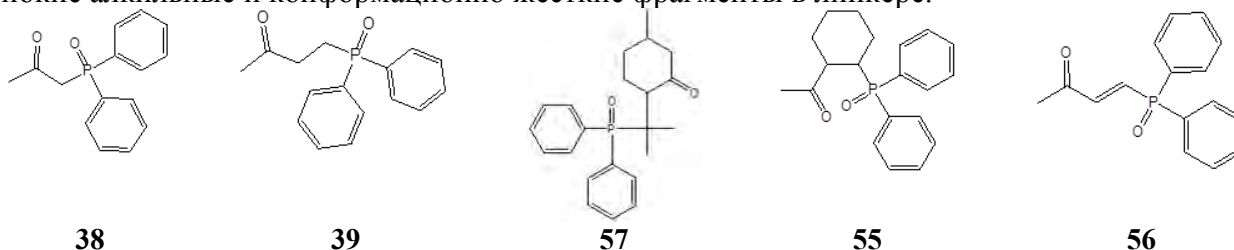
провели сравнительный эксперимент в идентичных условиях по экстракции исследуемых лантаноидов и актиноидов, используя ТБФ, ТОФО и **1** (рисунок 27). Согласно D_M при экстракции наблюдается тенденция роста экстракционной способности исследуемых фосфорилкетонов по отношению к Ln^{3+} в сравнении с ТБФ, ТОФО и **1**. Значение D_U при экстракции раствором **54** из $[\text{HNO}_3]$ на три порядка выше в сравнении с другими элементами (рисунок 27), что дает предпосылки использовать **54** для селективного выделения урана(VI) с высокими факторами разделения (таблица 4).

Таблица 4 - Факторы разделения урана(VI), лантанидов и тория при экстракции из 3,75 М HNO_3 фосфорилкетонном **54**

	U/La	U/Nd	U/Ho	U/Yb	U/Th
Фактор разделения	64,1	57,2	53,9	35,4	53,9

Влияние строения мостикового радикала на экстракционную способность дифенилфосфорилкетонов по отношению к *f*-элементам

На эффективность и селективность при экстракции *f*-элементов фосфорилкарбонильными соединениями влияет не только количество функциональных групп, строение радикалов у атома фосфора фосфорильной группы, но и длина линкера и природа заместителя R в линкере CHRCH_2 . Целенаправленное изменение свойств экстрагента возможно также путем создания геометрически более жестких лигандов с использованием циклоалкандиильных и алкендиильных радикалов, входящих в структуру мостика, разделяющего $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ -группировки. Было исследовано влияние на экстракционную и комплексообразующую способность по отношению к лантаноидам и актиноидам фосфорилкетонов, содержащих гибкие алкильные и конформационно жесткие фрагменты в линкере.



При анализе зависимостей коэффициентов распределения металлов от структуры фосфорилкетонов **38**, **39**, **55-57** исследовали влияние длины линкера, а также конформационно мягкую и жесткую структуру мостика, разделяющего фрагменты фосфорильной и карбонильной группы.

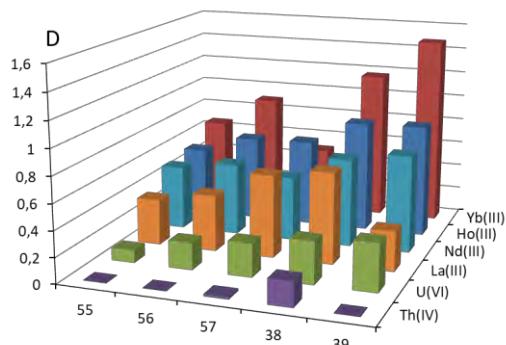
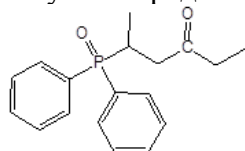


Рисунок 29 - Сравнение коэффициентов распределения La(III) , Nd(III) , Ho(III) , Yb(III) , U(VI) и Th(IV) при экстракции фосфорилкетонами **38**, **39**, **55-57** (0,01 М растворы в CHCl_3) из 3,75 М HNO_3 ; исходная концентрация нитратов лантаноидов и актиноидов в водной фазе 0,25 мМ.

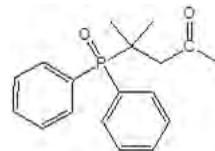
Показано, что введение в структуру молекулы фосфорилкетона конформационно жестких циклоалкандиильных и алкендиильных радикалов линкера снижает экстракционную способность соединений как для актиноидов, так и для лантаноидов. В тоже время введение в структуру линкера гибких алкильных радикалов повышает комплексообразующую и экстракционную способность, что показано на примере **38** и **39**.

Извлечение лантаноидов из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата с использованием 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она

Эвдиалит – один из наиболее перспективных минералов для извлечения РЗЭ, содержащий до 2,5% лантаноидов. Особенность элементного состава РЗЭ в эвдиалите – высокое, до 50% от суммы РЗЭ, содержание тяжелых лантаноидов, что делает эвдиалит ценным минеральным сырьем для получения редкоземельных элементов.



58



44

Описанными выше результатами экстракционных исследований показано, что фосфорилкетоны являются весьма эффективными и селективными экстрагентами для извлечения и группового разделения лантаноидов из модельных азотнокислых растворов в хлороформ. Структурное модифицирование фосфорилкетона **44** в изомерный ему фосфорилкетон **58** приводит к трансформации алкильной части молекулы фосфорилкетонов и к существенному увеличению его эффективности и селективности как экстрагента. При переносе Me-группы от α - к δ -углеродному атому Р-алкильного заместителя одновременно приводит как снижению стерических затруднений при координации фосфорильного кислорода молекулы экстрагента с катионом металла, так и увеличению липофильности и самого экстрагента, и соответствующих экстрагируемых комплексов. Показано, что при извлечении лантаноидов из модельных азотнокислых растворов в хлороформ экстракционная способность и селективность фосфорилкетона **58** существенно выше, чем у изомерного ему фосфорилкетона **44**, а также известных НФОС **37**, **36** и **1** (рисунок 30).

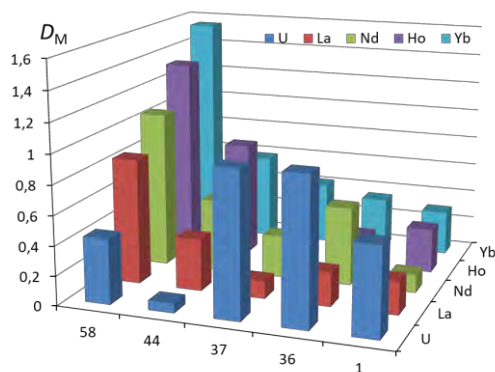


Рисунок 30 - Сравнение коэффициентов распределения U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции лигандами **58**, **44**, **37**, **36** и **1** из 3,75 М HNO₃ (C_L=0,01 М в CHCl₃, C_{исх}(M)=0,25 мМ).

Для подтверждения эффективности извлечения РЗЭ из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата лигандом **58** был смоделирован четырехступенчатый противоточный экстракционный каскад. На первом этапе моделирования каскада в качестве исходной водной фазы был использован раствор после вскрытия эвдиалитового рудного концентрата, в качестве исходной органической фазы – 0,01 М раствор **58** в CHCl₃. На втором этапе в качестве исходной водной фазы использовали рафинаты первого этапа моделирования, в качестве исходной органической фазы – 0,05 М раствор **58** в CHCl₃ (рисунок 33). Стационарные концентрационные профили по ступеням каскада приведены на рисунках 31 и 32. Из представленных данных видно, что при экстракции 0,01 М раствором **58** достигается практически полное извлечение в органическую фазу одного из макрокомпонентов раствора – циркония, одновременно в органическую фазу практически полностью переходит скандий, и примерно наполовину – кальций. В то же время значимой экстракции суммы РЗЭ и ряда других макрокомпонентов – железа, титана не происходит. Предварительная стадия экстракционного разделения, заключающаяся в освобождении технологического раствора от ряда макрокомпонентов экстракцией их в разбавленный раствор **58**, позволяет эффективно выделить цирконий. Высокое содержание циркония в технологическом растворе существенно снижает эффективность экстракции РЗЭ и может приводить к ряду технологических трудностей – например, к образованию третьих фаз. Технологическая стадия очистки от

циркония необходима и может быть организована в рамках единого аппаратно-технологического решения с последующей стадией группового выделения РЗЭ (рисунок 33). В результате второго этапа на четырех ступенях экстракции при использовании фосфорилкетона **58** в концентрации 0,05 М в хлороформе возможно групповое разделение лантаноидов по линии Nd/Sm. После четырех ступеней противоточного каскада La, Ce(III), Pr, Nd, U(VI) и Th(IV) практически полностью остаются в водной фазе, в то время как тяжелые лантаноиды переходят в органическую фазу. При этом Tm и Lu экстрагируются количественно, Eu и Ho – на 95-97%, а Gd, Tb, Dy, Er и Yb – на 80-90%. Содержание Y в водной фазе после второго цикла каскада уменьшается ~в 10 раз (с 52 до 5 мг/л), т.е. степень его извлечения достигает 88%. С помощью экстрагента **58** из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата могут быть выделены следующие продукты: суммарный концентрат среднетяжелых лантаноидов, концентрат циркония, гафния и скандия. Легкие РЗЭ, уран и торий концентрируются в водной фазе. Этот метод позволяет разделять компоненты редкометалльного сырья различного происхождения и получать концентраты, удобные для дальнейшей переработки.

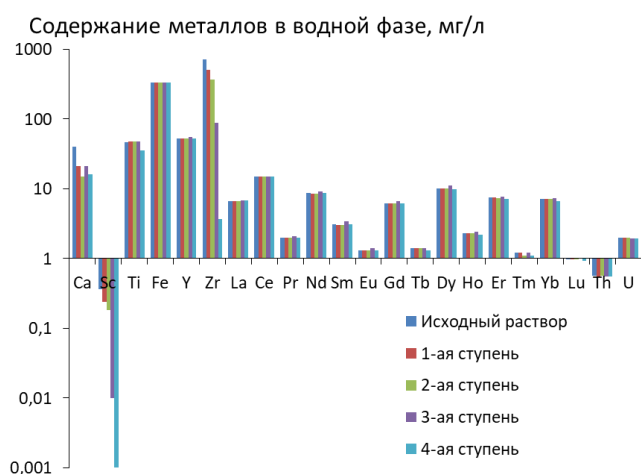


Рисунок 31 - Стационарный профиль концентраций металлов по ступеням моделируемого противоточного каскада при экстракции раствором 0,01 М **58** из раствора вскрытия эвдиалитового рудного концентрата.

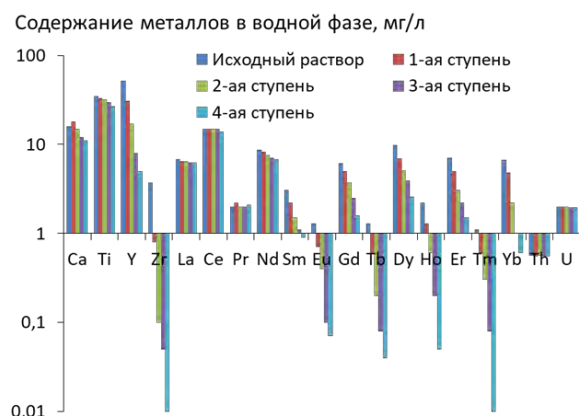


Рисунок 32 - Стационарный профиль концентраций компонентов по ступеням моделируемого противоточного каскада при экстракции раствором 0,05 М **58**.

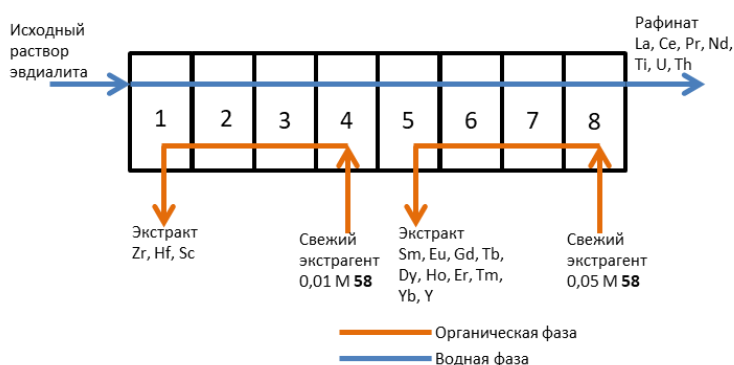


Рисунок 33 - Технологическая схема экстракционной переработки эвдиалитового концентрата.

Таким образом, предлагаемый новый реагент класса фосфорилкетонов может быть успешно применен при экстракционной переработке минерального и техногенного сырья, позволяя извлекать и концентрировать РЗЭ.

Извлечение лантаноидов из растворов вскрытия фосфогипса с использованием 5-(Дифенилфосфорил)гексан-3-она

В опытах использовали образец фосфогипса, полученный в качестве отхода при производстве фосфорной кислоты на АО «Воскресенские минеральные удобрения» (АО «ОХК

«Уралхим»). Для оценки количества ступеней противоточного каскада, необходимых для полного извлечения РЗЭ из раствора вскрытия фосфогипса, были проведены эксперименты в режиме перекрёстного тока (рисунок 34). Моделирование исчерпывающей ступени противоточного каскада позволяет оценить количество необходимых ступеней для достижения стационарного состояния или максимального приближения к нему. На рисунке 35 приведены коэффициенты распределения РЗЭ, урана(VI) и тория(IV) при единичном контактировании с 1,33 М раствором **58** в CHCl_3 , а также проведено сравнение с экстракцией лантаноидов и актиноидов 100 % ТБФ и 1,8 М раствором ТОФО в CHCl_3 из раствора вскрытия фосфогипса. Экстракция урана(VI) и тория(IV) известными экстрагентами ТБФ и ТОФО более эффективна. В отличие от них **58** не экстрагирует U(VI) и Th(IV), что является предпосылкой использования **58** для экстракционного разделения U(VI), Th(IV) и РЗЭ.

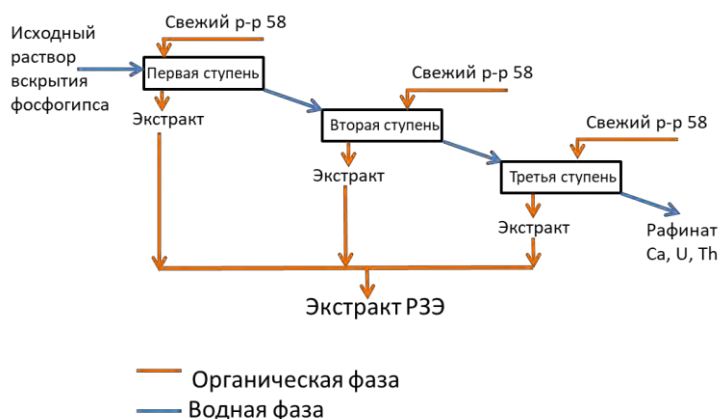


Рисунок 34 - Схема трёхступенчатого экстракционного каскада для извлечения РЗЭ из раствора вскрытия фосфогипса 1,33 М раствором **58** в CHCl_3

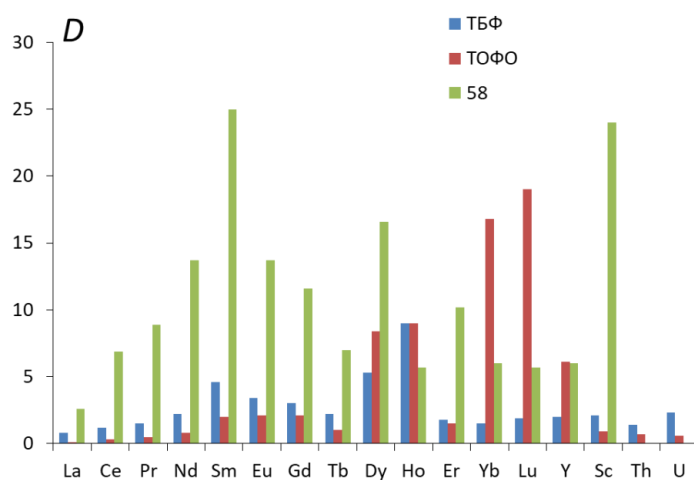


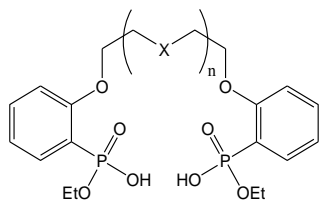
Рисунок 35 - Сравнение коэффициентов распределения РЗЭ, урана(VI) и тория(IV) при экстракции 100% ТБФ, 1,8 М раствором ТОФО и 1,33 М **58** в CHCl_3 из раствора вскрытия фосфогипса.

Таким образом, 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он является более эффективным экстрагентом РЗЭ чем ТБФ и ТОФО. Он обладает высокой селективностью, что позволяет при экстракции РЗЭ очищать их от радиоактивных урана и тория с высоким фактором разделения [для U(VI) и суммы РЗЭ $f_{[\text{РЗЭ}/\text{U(VI)}]} > 3000$, для тория(IV) и суммы РЗЭ $f_{[\text{РЗЭ}/\text{Th(IV)}]} \sim 10000$]. Этот реагент может быть успешно применен для экстракционной переработки фосфогипса и другого минерального и техногенного сырья, позволяя извлекать и концентрировать РЗЭ, а также отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана(VI) и тория(IV).

Описанные во 2-ой главе соединения класса фосфорилкетонов, в особенности дифенилфосфорилкетоны, обладают уникальными экстракционными свойствами по отношению к *f*-элементам, основанными на высокой избирательности к лантаноидам, позволяющие выделять Ln(III) в органическую фазу с высоким фактором разделения. При использовании фосфорилкетонов в качестве экстрагентов актиноиды, в частности уран(VI) и торий(IV) остаются в водной фазе.

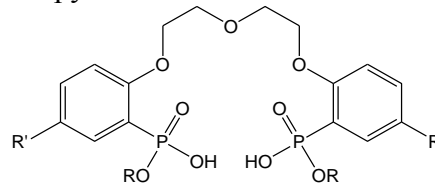
ГЛАВА 3. Фосфорилсодержащие кислотные поданды

Фосфорилсодержащие соединения класса фосфорилподандов обладают избирательностью по отношению к актиноидам в отличие от фосфорилмочевин и фосфорилкетонс. Группа фосфорилсодержащих подандов кислотного типа относится к дифосфоновым кислотам, в которых два фосфоновых фрагмента $-P(O)(OR)(OH)$ соединены полиэфирной цепочкой с *o*-фениленовыми заместителями в качестве концевых групп.



59-62

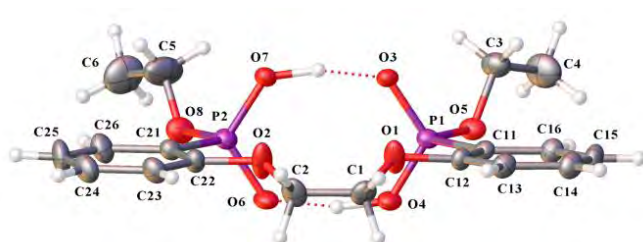
$n = 0$ (59); $n = 1$, $X = O$ (60);
 $n = 2$, $X = O$ (61); $n = 1$, $X = CH_2$ (62)



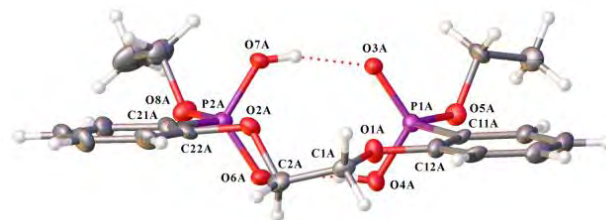
60, 63-67

$R = Et$, $R' = H$ (60); $R = Bu$, $R' = H$ (63); $R = R' = Et$ (64);
 $R = Bu^n$, $R' = Et$ (65); $R = Et$, $R' = Bu^t$ (66); $R = Bu^n$, $R' = Bu^t$ (67)

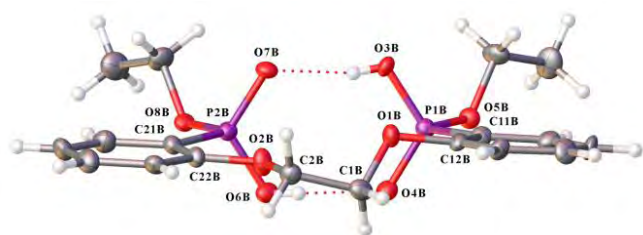
Рентгеноструктурное исследование поданда **59** показало, что его структура построена из молекул с внутримолекулярными Н-связями (рисунок 36). В ходе исследования обнаружен обратимый фазовый переход упорядоченной структуры поданда **59** при изменении температуры (рисунок 36). Фазовый переход сопровождается двойникованием, при этом конформация изменяется. Образуются две кристаллографически независимые молекулы (рисунок 35 молекулы А и В), в которых исчезает некристаллографическая плоскость симметрии. Фрагмент этиленгликолевой цепочки, плоский при температуре 293 К, приобретает искаженную конформацию. Прочные внутримолекулярные Н-связи между кислотными группами поданда **59** $P-OH...O=P$ сохраняются.



293 К



100 К молекула А



100 К молекула В

Рисунок 36 - Изменение структуры поданда **59** при температурах 293 и 100 К (молекула А и В).

Экстракционные свойства фосфорилподандов **59–62** в отношении *f*-элементов изучали на примере экстракции U(VI), Th(IV) и La(III) из азотнокислых водных растворов в органическую фазу при варьируемой концентрации HNO_3 , постоянных концентрациях соли в водной фазе и лиганда в 1,2-дихлорэтано (ДХЭ). Из данных, полученных для U(VI) (рисунок 37 а), следует, что **59–62** демонстрируют схожую зависимость коэффициентов распределения (D_U) от $[HNO_3]$. Значения D_U практически не меняются в диапазоне $[HNO_3]$ от 0,04 до 2,64 М и весьма незначительно уменьшаются (в среднем на $0,20 \pm 0,07$) с увеличением $[HNO_3]$ до 3,86 М. Эффективность экстракции U(VI) для **59**, **61**, **62** практически одинакова и невелика ($D_U = 1,10 \pm 0,08$), наиболее эффективна экстракция **60** ($D_U = 1,43$). В отличие от экстракции U(VI) коэффициенты распределения Th(IV) **59–62** существенно различаются (рисунок 37 б).

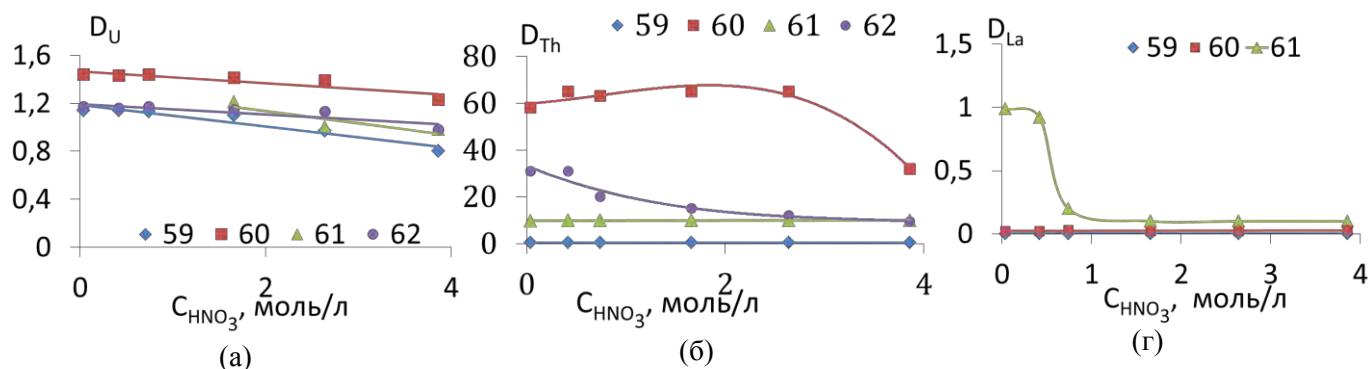


Рисунок 37 - Зависимость D_U (а), D_{Th} (б) и D_{La} (г) от $[HNO_3]$ при экстракции 0,01 М **59–62** в ДХЭ

Th(IV) эффективно извлекается **60**, причем в области $[HNO_3]$ от 0,04 до 2,64 М D_{Th} практически не меняются и близки к 63 ± 2 . Рост $[HNO_3] > 3,86$ М приводит к падению D_{Th} до 32 ± 1 . Реагент **59** с самой короткой этиленгликолевой цепочкой экстрагирует Th(IV) хуже всех исследуемых соединений, и величины D_{Th} практически не меняются во всем диапазоне кислотности водной фазы: $D_{Th} = 0,39 \pm 0,04$. Существенно лучше экстрагирует Th(IV) поданд **61** с наиболее длинной цепочкой: значения D_{Th} составляют в среднем $10 \pm 0,07$. Поданд **62**, полиэфирная цепочка которого отличается от таковой в **60** наличием CH_2 -группы вместо атома O, проявляет высокую эффективность при экстракции Th(IV), но почти вдвое ниже в сравнении с **60**. Эффективность экстракции La(III) (рисунок 37 г) для **59–61** также различается. Реагенты **59** и **60** практически не экстрагируют La(III) во всем диапазоне $[HNO_3]$. В отличие от **59** и **60**, реагент **61** с максимально длинной полиэфирной цепочкой заметно экстрагирует La(III) только в области низких $[HNO_3]$ ($D_{La} = 0,99–0,92$); при $[HNO_3] > 1$ М наблюдается падение эффективности экстракции вплоть до $D_{La} = 0,2$ (рисунок 38). Последовательный рост числа звеньев $-OCH_2CH_2-$ в цепочке, связывающей концевые группы подандов, от 1 до 3 (**59–61**), сопровождается монотонным усилением эффективности экстракции La(III) (рисунок 38 а). В первом приближении при экстракции La(III) этот эффект можно связать с увеличением липофильности экстрагируемых комплексов при удлинении полиэфирной цепочки.

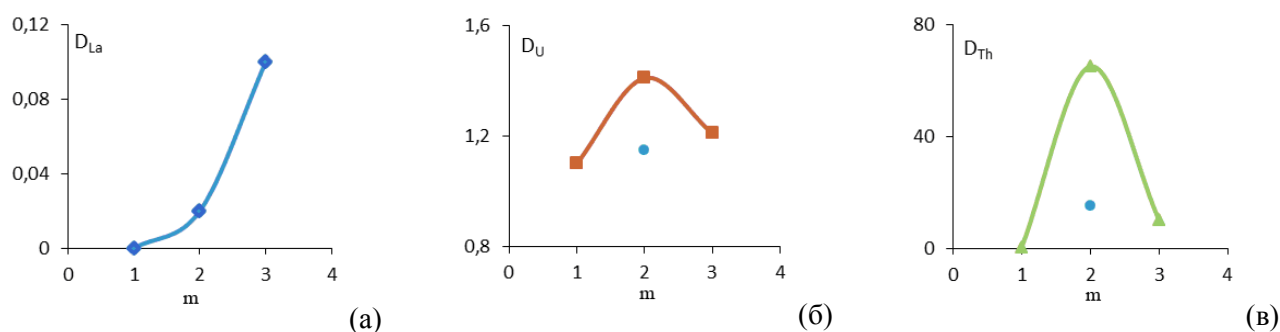


Рисунок 38 - Зависимость D_M [$M = La(III), U(VI)$ и $Th(IV)$] от числа звеньев $-OCH_2CH_2-$ (m) в полиэфирной цепочке при экстракции 0,01 М **59–61** в ДХЭ из 1,66 М HNO_3 . Значения для **62** нанесены на графики (б) и (в) в виде отдельной точки.

Для зависимостей $D_{U(VI)}$ и $D_{Th(IV)}$ от числа звеньев $-OCH_2CH_2-$ наблюдается максимум при $m = 2$ (**60**). Этот максимум для U(VI) незначителен (весь диапазон изменения D_U составляет до 0,3; рисунок 38 б), в отличие от Th(IV) ($D_{Th} = 65$; рисунок 38 в). Значения D_U и D_{Th} для **62** лежат ниже значений для **60**, т.е. замена CH_2 -группы в линкере **62** на атом O (переход к структуре **60**) увеличивает эффективность экстракции U(VI) и Th(IV). Таким образом, оптимальным линкером при создании экстрагентов класса фосфорилсодержащих подандов кислотного характера является диэтиленгликолевая $-(OCH_2CH_2)_2O-$ цепочка. Проведено сравнение свойств ряда фосфорилподандов кислотного типа, различающихся строением

концевых групп, при экстракции U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) из азотнокислых растворов в ДХЭ. Для анализа зависимости эффективности и селективности **60**, **63–67** от их строения были сопоставлены коэффициенты распределения f -элементов при экстракции из растворов 0,04 М HNO₃.

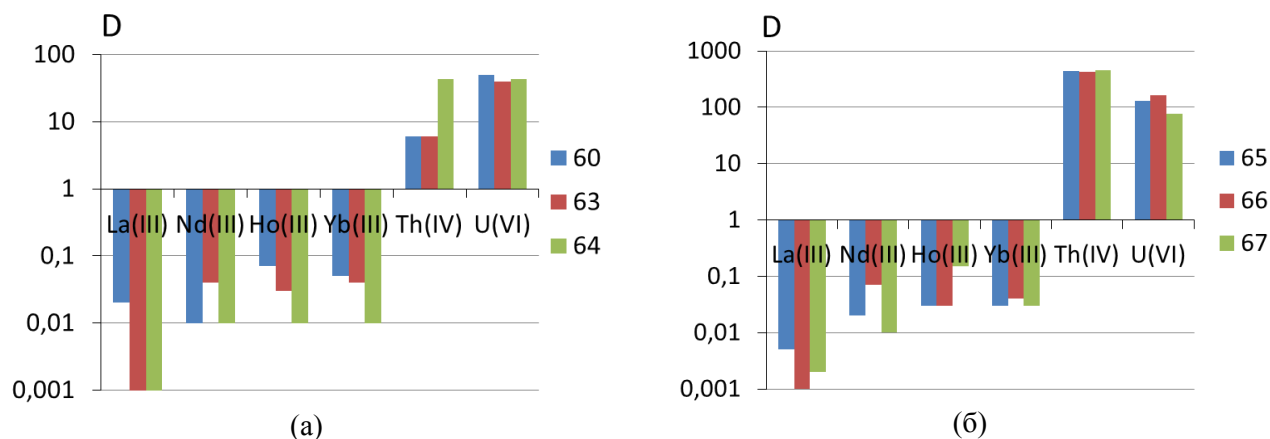


Рисунок 39 - Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III), Th(IV) и U(VI) при экстракции 1 мМ растворами **60**, **63** и **64** (а) и **65–67** (б) в ДХЭ из 0,04 М HNO₃.

Как видно из рисунков 39 (а) и (б), в указанных условиях все исследованные лиганды **60**, **63–67** являются эффективными экстрагентами для разделения $4f$ - и $5f$ -элементов. При этом в зависимости от D_{Th} исследованные поданды разделяются на две группы, в которых упомянутые величины различаются примерно в 10 раз. К первой группе ($D_U = 40–50$, $D_{Th} = 10–40$, рисунок 39 а) относятся соединения, в которых суммарное число углеродных атомов в заместителях при атомах фосфора и в арильных кольцах находится в интервале от 4 до 8, а во второй ($D_U = 80–160$, $D_{Th} = 440–450$, рисунок 39 б) – от 12 до 16. Можно полагать, что основной причиной различия в эффективности экстракции двух групп подандов в отношении актиноидов является различие их гидрофильно-липофильных свойств, приводящее к более высокой агрегации комплексов и подандов второй группы по сравнению с первой. Низкая эффективность экстракции лантанидов соединениями **60**, **63–67**, скорее всего, определяется другим составом экстрагируемых комплексов лантаноидов. Все поданды в слабокислой области практически не экстрагируют лантаноиды, поэтому лиганды **60**, **63–67** могут быть использованы для извлечения U(VI), а **64–67** для извлечения Th(IV) в присутствии лантаноидов. Реагенты **64–67** также могут быть использованы для группового разделения трехвалентных лантаноидов (La, Nd, Ho, Yb) и U(VI), Th(IV). Было проведено исследование комплексообразования фосфорилподанда с ураном(VI), торием(IV) и неодимом(III). Согласно данным элементного анализа и ИК-спектроскопии установлено, что экстрагируемое соединение уранила представляет собой нейтральную внутрикомплексную соль двухосновной кислоты – UO₂(**63**), где **63** – двузарядный анион кислоты-лиганда H₂**63**, с хелатной координацией обеих групп POO[–] к одному катиону (рисунок 40). Экстрагируемый комплекс тория также представляет собой нейтральную внутрикомплексную соль состава Th(**63**)₂, в которой два двухзарядных аниона кислоты-лиганда координированы всеми восемью атомами кислорода к катиону Th(IV). В случае взаимодействия неодима(III) с этим фосфорилподандом образуются комплексы смешанного состава в виде равновесных нейтральных солей типа [Nd(**63**)(NO₃)]⁰ и контактных ионных пар – [Nd(**63**)]⁺(NO₃)[–] (рисунок 41).

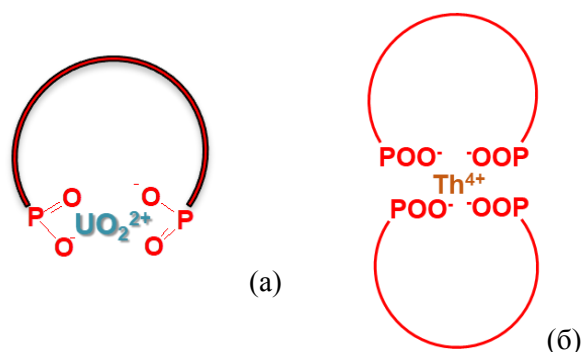


Рисунок 40 - Схема нейтральной внутрикислотных солей $UO_2(\mathbf{63})$ (а) и $Th(\mathbf{63})_2$ двухосновной кислоты $H_2\mathbf{63}$ в азотнокислой среде.

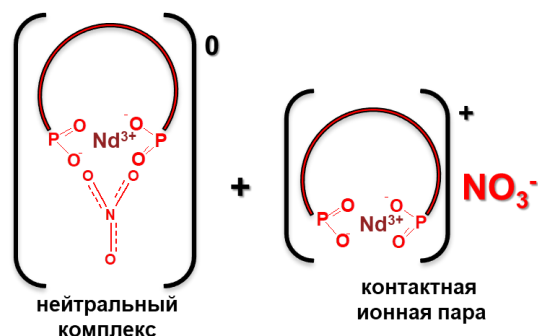
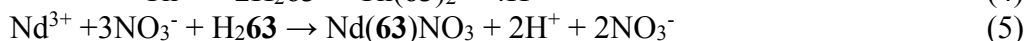


Рисунок 41 - Схема нормальной равновесной соли $[Nd(\mathbf{63})(NO_3)]^0$ и контактной ионной пары $[Nd(\mathbf{63})]^+(\text{NO}_3)^-$ в азотнокислой среде.

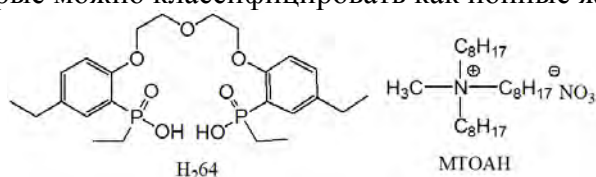


При увеличении концентрации азотной кислоты доля нейтральных, хорошо экстрагирующихся комплексов должна возрастать, и коэффициент распределения с ростом концентрации азотной кислоты плавно увеличиваться.

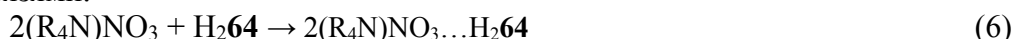
Изучение агрегационного поведения родственных фосфорилсодержащих кислотных подандов методом диффузии показало, что различное суммарное количество атомов углерода в заместителях при атоме фосфора и в арильных фрагментах оказывает существенное влияние на степень агрегации. По данным ИК-спектроскопии формирование наноагрегатов обоих соединений происходит за счет межмолекулярных водородных связей между группами $-P(O)OH$. Полученные данные позволяют объяснить большое различие в экстракционной способности исследованных подандов не только различием липофильных свойств, но и разной способностью к образованию мицелл (самоассоциации).

Экстракция *f*-элементов стехиометрической бинарной смесью кислотного фосфорилподанда и нитрата четвертичного аммония из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата

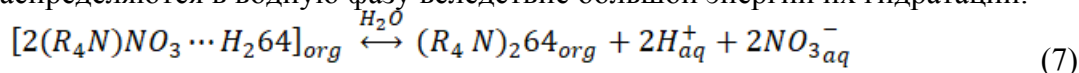
Наряду с традиционными экстрагентами для извлечения и разделения РЗЭ применяются бинарные экстрагенты, которые можно классифицировать как ионные жидкости (ИЖ).



В гомогенном органическом растворе смесей нитрата четвертичного аммония $(R_4N)NO_3$ и кислотного фосфорилподанда $H_2\mathbf{64}$ взаимодействие между компонентами определяется водородными связями.



В гетерогенных водно-органических системах образуются термодинамически устойчивые ионные пары, состоящие из органического катиона и органического аниона. При контактировании органической фазы с водной анионы минеральной кислоты NO_3^- и ион водорода распределяются в водную фазу вследствие большой энергии их гидратации.



В органической фазе образуется ионная пара $(R_4N)_2\mathbf{64}$, экстракционные свойства которой определяются в основном свойствами органических кислоты и основания. Вследствие того, что

растворимость фосфорилподанда **H₂64** в дихлорэтано не превышает 0,01 М, было принято решение проводить экстракцию целевых металлов из раствора вскрытия эвдиалитового рудного концентрата в виде стехиометрической бинарной смеси кислотного фосфорилподанда и основного нитрата МТОА, которая в нейтральных средах имеет вид – **(R₄N)₂64**. Вследствие ионного взаимодействия кислотного поданда с основным МТОАН улучшается совместимость с растворителем что приводит к росту растворимости в ДХЭ поданда, а также образующихся комплексов при экстракции в нейтральных средах. Однако при контакте ионной пары **(R₄N)₂64** с раствором азотной кислоты (~4 М HNO₃) кислотный фосфорилподанд протонируется и в дальнейшем находится в устойчивой протонированной форме при этом МТОАН участвует в смеси как солюбилизатор. В условиях проводимого исследования ~4 М HNO₃ экстракционная способность стехиометрической бинарной смеси определяется исключительно свойствами кислотного фосфорилподанда **H₂64**, который экстрагирует *f*-элементы в описанных средах.

В качестве предварительного эксперимента провели одну ступень экстракции с целью оценить экстракционную способность смеси **H₂64** с МТОАН в ДХЭ к извлечению *f*-элементов из раствора после выщелачивания эвдиалита (рисунок 42 а и б). Большинство элементов, включая лантаноиды, не экстрагируются в органическую фазу (рисунок 42 б), при этом наряду с ураном и торием в органическую фазу извлекаются также скандий, титан, цирконий и гафний.

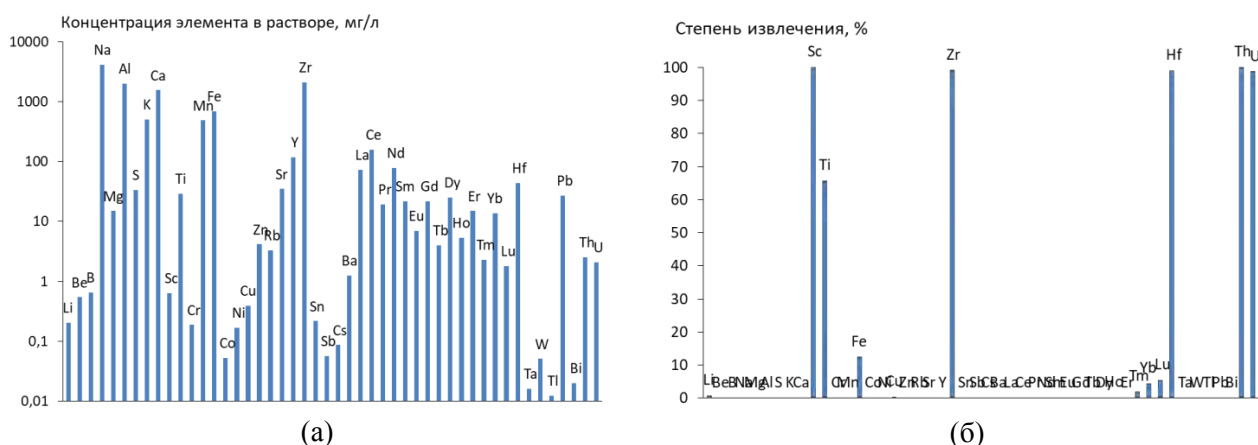


Рисунок 42 - Элементный состав азотнокислого раствора после выщелачивания рудного эвдиалитового концентрата (а), степени извлечения при экстракции элементов из раствора вскрытия рудного эвдиалитового концентрата смесью **H₂64** с МТОАН в ДХЭ (0,05 М по **H₂64**), O : B = 1 : 1 (б).

Методом изменения объемов фаз были получены изотермы экстракции для урана(VI), тория(IV), гафния(IV) и циркония(IV) при экстракции стехиометрической смесью **H₂64** с МТОАН в ДХЭ из раствора вскрытия рудного эвдиалитового концентрата (рисунки 44 а-г). При технологическом решении для выделения радиоактивных U(VI) и Th(IV), а также сброса макрокомпонентов Zr(IV) и Hf(IV), Ti(IV) и сопутствующего Sc(III) для производства коллективного концентрата редкоземельных элементов согласно теоретическим расчетам достаточно двух ступеней при O : B = 1 : 1. Экстракция металлов проводилась из одного раствора, поэтому во всех приведённых изотермах рабочая линия с коэффициентом равным единице ($\text{tga} = 1 \leftrightarrow \text{O/B} = 1$), что соответствует согласно уравнению рабочей линии отношению объемов фаз 1 : 1. При постановке другой задачи локализации и концентрирования эманулирующих U(VI) и Th(IV), то при варьировании соотношения O : B возможно достичь концентрирования тория в органической фазе в четыре раза, а урана в два раза. При этом цирконий и гафний концентрируются в два раза. В описанных условиях эксперимента скандий экстрагируется практически нацело. В случае титана кривая изотермы экстракции проходит через плато насыщения, а затем монотонно убывает. Эффект насыщения с последующим убыванием зависимости объясняется конкурентным взаимодействием других металлов в макроколичествах, особенно циркония, что приводит к максимальному выделению титана в

органическую фазу на первой стадии: до 66 % от исходного содержания. На второй стадии перекрестного тока при контакте со свежей органической фазой, содержание конкурирующих металлов в водной фазе значительно уменьшается, соответственно, концентрации свободного экстрагента вполне достаточно для полного извлечения титана.

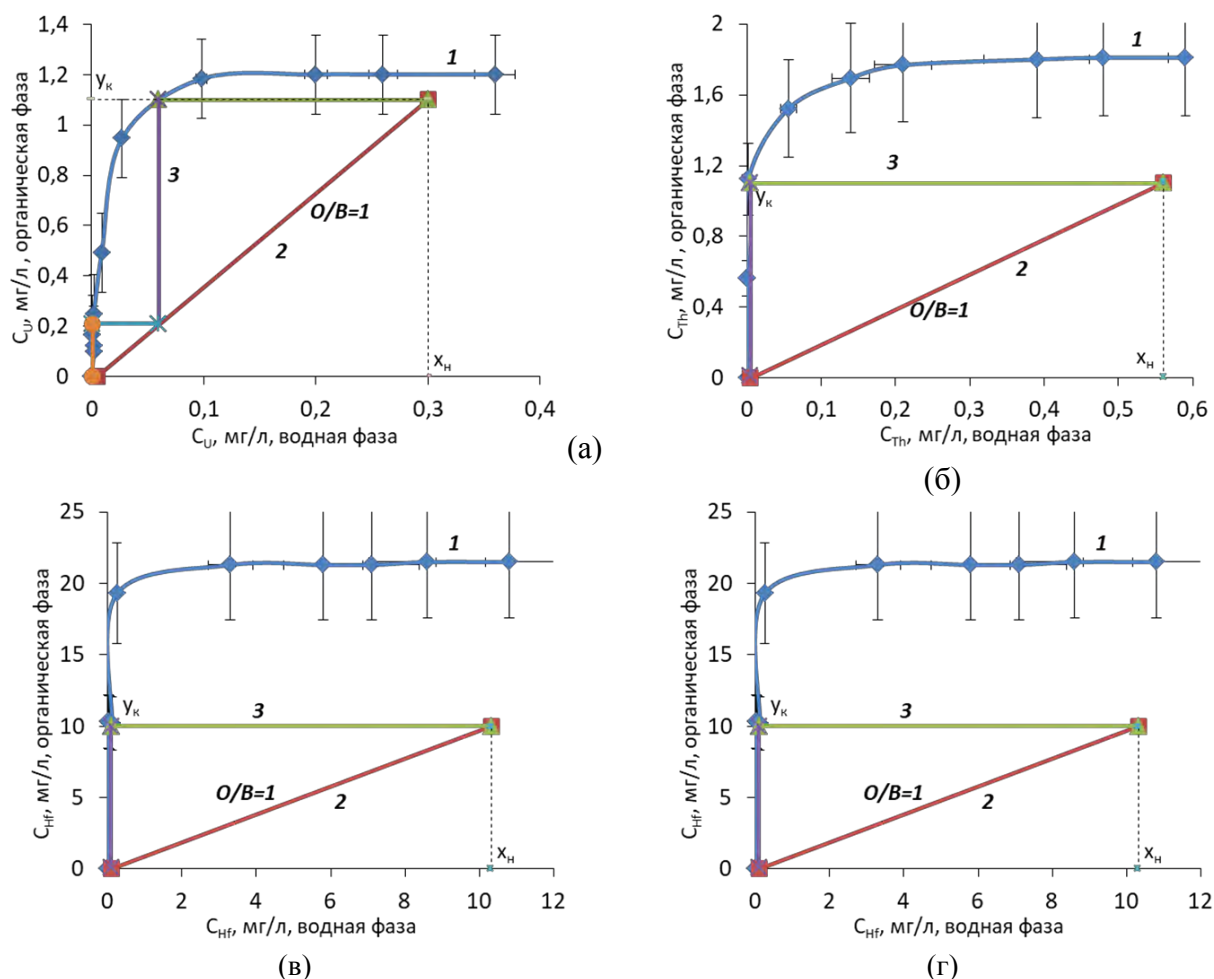


Рисунок 43 - Изотермы экстракции U(VI) (а), Th(IV) (б), Hf(IV) (в) и Zr(IV) (г) из раствора вскрытия эвдиалита (2,84 М HNO_3) раствором смеси $\text{H}_2\text{64}$ с МТОАН в ДХЭ (0,05 М $\text{H}_2\text{64}$) при 20°C (1), рабочая линия (2), степени экстракции (3).

Согласно проведенному теоретическому расчету предположили, что двух ступеней экстракции для полного извлечения U(VI), Th(IV), Hf(IV) и Zr(IV) из растворов вскрытия эвдиалита достаточно, что вполне подтвердилось результатом эксперимента. Двухстадийного экстракционного контакта для полного извлечения целевых U(VI), Th(IV), Hf(IV) и Zr(IV) из растворов вскрытия эвдиалита достаточно (рисунок 44).

Как видно целевые металлы извлекаются количественно за две ступени экстракции. При этом основное количество урана(VI), тория(IV), циркония(IV), гафния(IV) и скандия(III) экстрагируется в органическую фазу в результате первой ступени, в то время как Ti(IV) на первой ступени экстрагируется не более чем на ~66%. при повторной промывки рафината первой ступени раствором свежего экстрагента Ti(IV) извлекается практически полностью.

Для сопоставления в эффективности и селективности использования стехиометрической смеси $\text{H}_2\text{64}$ с МТОАН в качестве экстрагента по отношению к целевым металлам, в частности к урану(VI) и торию(IV), провели сравнение с ТБФ. Для этого провели эксперимент по экстракции в одинаковых условиях из раствора вскрытия эвдиалитового концентрата (рисунок 45).

Количественные характеристики при экстракции смесью $\text{H}_2\text{64}$ с МТОАН значительно выше в сравнении с ТБФ при использовании в одних условиях эксперимента. Степени

извлечения при экстракции целевых металлов из раствора вскрытия рудного эвдиалитового концентрата органическим 1,19 М ТБФ в ДХЭ для Zr(IV) и Hf(IV) не превышают 20 %, а Sc(III) и Ti(IV) практически не извлекаются. В случае с U(VI) и Th(IV) использование раствора ТБФ приводит к степени извлечения актиноидов в органическую фазу более чем на 70 %.

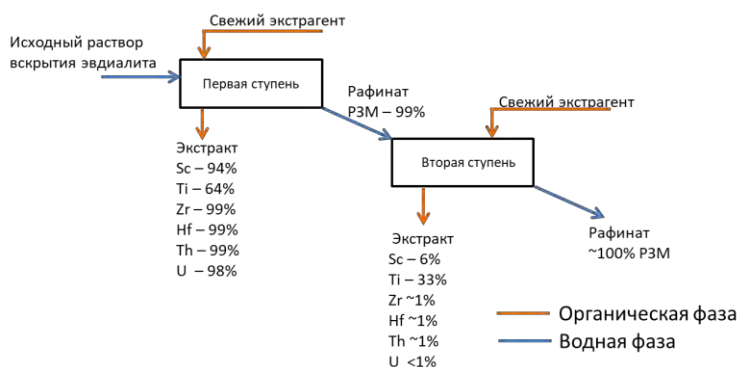


Рисунок 44 - Схема исчерпывающей экстракции в две ступени.

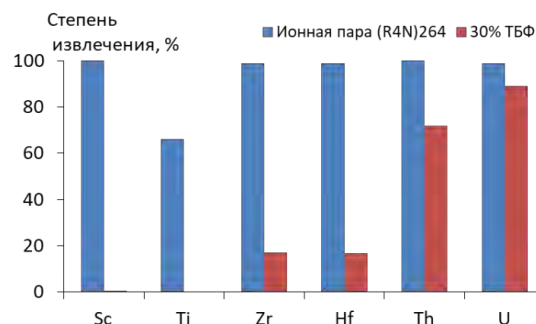


Рисунок 45 - Сравнение экстракционной способности смеси $\mathbf{H_264}$ с МТОАН (0,05 М $\mathbf{H_264}$) с 30 об. % ТБФ в ДХЭ.

При использовании стехиометрической бинарной смеси $\mathbf{H_264}$ с МТОАН в ДХЭ целевые металлы извлекаются из раствора вскрытия рудного эвдиалитового концентрата количественно, за исключением титана(IV), степень извлечения которого не превышает 66 % в одну стадию.

Таким образом, экстракционная способность стехиометрической бинарной смеси $\mathbf{H_264}$ с МТОАН (0,05 М по $\mathbf{H_264}$) в ДХЭ для выделения и концентрирования эманулирующих U(VI) и Th(IV), а также других редких металлов из азотнокислого раствора вскрытия эвдиалитового концентрата значительно выше в сравнении с ТБФ. Полученные результаты могут стать основами новой промышленной технологии кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных в работе исследований экстракционных свойств новых классов олигодентатных экстрагентов: фосфорилмочевин, фосфорилкетон и фосфорилированных кислотных подандов по отношению к актиноидам и лантаноидам могут быть сделаны следующие выводы.

1. Исследованы факторы, влияющие на комплексообразующую и экстракционную способность фосфорилмочевин, фосфорилкетон и фосфорилированных кислотных подандов в отношении к актиноидам и лантаноидам. Рассмотрено влияние природы и длины линкера, разделяющего координационные центры, на комплексообразующую способность лигандов по отношению к *f*-элементам. Установлено, что для дифенилфосфорилмочевин оптимальный линкер – амидный – NH, для фосфорилкетон – стерически незатрудненный этиленовый, для фосфорилподандов – диэтиленгликолевая $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ – цепочка.
2. Показано, что фенильные заместители при атоме фосфора оптимальны для соединений класса фосфорилмочевин при экстракции *f*-элементов вследствие эффекта «аномального арильного упрочнения» (ААУ). Природа заместителей при атоме фосфора в структуре фосфорилкетона существенно влияет на эффективность и селективность извлечения *f*-элементов. Увеличение длины углеродной цепочки в заместителях у атома фосфора и в арильной части молекулы фосфорилподанда приводит к росту эффективности экстракции актиноидов.

3. Показано, что варьирование дентатности является эффективным инструментом повышения избирательности экстрагентов по отношению к актиноидам и лантаноидам вследствие введения дополнительных координационных центров.
4. Разработаны структуры высокоэффективных экстрагентов из класса N-дифенилфосфорилмочевин, фосфорилкетонов и кислотных фосфорилподандов, позволяющие проводить селективное выделение лантаноидов и актиноидов на фоне ионов других металлов высокой концентрации. Сопоставление экстракционной способности соединений исследованных классов с коммерчески доступными фосфорорганическими экстрагентами показало их явные преимущества.
5. Синтезированы новые комплексные соединения фосфоразотсодержащих лигандов – N-диорганилфосфорилированных мочевины, фосфорилкетонов, а также фосфорилированных подандов с катионами актиноидов и лантаноидов, изучены их спектральные характеристики и проведено рентгеноструктурное исследование. Установлены составы и структуры экстрагируемых комплексов перечисленных выше лигандов с актиноидами и лантаноидами.
6. Продемонстрирована возможность использования олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов для эффективного извлечения ценных целевых компонентов (актиноидов, циркония, скандия и коллективного концентрата РЗЭ) из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса.
7. Исследована экстракция *f*-элементов стехиометрической бинарной смесью кислотных фосфорилподандов и четвертичных аммониевых оснований из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата. При использовании этой смеси уран(VI), торий(IV), цирконий(IV), гафний(IV), скандий(III) и титан(III) извлекаются из раствора вскрытия рудного эвдиалитового концентрата количественно, при этом редкоземельные элементы концентрируются в рафинате.
8. Продемонстрирована возможность использования олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и кислотных фосфорилированных подандов для эффективного извлечения ценных целевых компонентов (актиноидов, циркония, скандия и коллективного концентрата РЗЭ) из растворов ОЯТ, а также из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса. Полученные результаты могут быть рекомендованы для разработки новой промышленной технологии производства редких и редкоземельных металлов из минерального и техногенного сырья, в частности, при комплексной переработке сырья Ловозерского щелочного массива, а также при обращении с радиоактивными отходами и при переработке ОЯТ.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Моргалюк В.П., **Сафиулина А.М.**, Тананаев И.Г., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Молчанова Г.Н., Баулина Т., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф. N-дифенилфосфорил-N'-алкилмочевины – новый тип экстрагентов для концентрирования актинидов // Доклады Академии наук. 2005. Т. 403. № 2. С. 201-204. DOI: 10.1007/s10631-005-0052-z (Web of Science, Scopus).
2. Grigoriev M.S., **Safiulina A.M.**, Pisareva S.A., Nifant'ev E.E. 1,1,1-Tris[(diphenylphosphoryl)-methyl]propane monohydrate // Acta Crystallographica. Section E: Structure Reports Online. 2007. V. 63. № 8. DOI: 10.1107/S1600536807032527 (Web of Science, Scopus).
3. Тананаев И.Г., Лetyшов А.А., **Сафиулина А.М.**, Горюнова И.Б., Баулина Т.В., Моргалюк В.П., Горюнов Е.И., Грибов Л.А., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф. Стратегия поиска новых высокоэффективных фосфорорганических экстрагентов для концентрирования радионуклидов // Доклады Академии наук. 2008. Т. 422. № 6. С. 762-766. DOI: 10.1134/S0012500808100054 (Web of Science, Scopus).

4. Горюнов Е.И., **Сафиулина А.М.**, Моргалюк В.П., Горюнова И.Б., Молчанова Г.Н., Баулина Т.В., Матросов Е.И., Петровский П.В., Тананаев И.Г., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф. N-(*n*-алкил)-N'-дифенилфосфорилмочевины – новый тип экстрагентов для концентрирования актинидов и лантанидов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2008. № 2. С. 374-379. DOI: 10.1007/s11172-008-0058-z (Web of Science, Scopus).
5. **Safiulina A.M.**, Letyushov A.A., Tananaev I.G., Myasoedov B.F., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Smirnova S.A., Ginzburg A.G., Nifant'ev E.E. Effect of anomalous aryl strengthening in the series of N-phosphorylureas // Mendeleev Communications. 2009. V. 19. № 5. P. 263-265. DOI: 10.1016/j.mencom.2009.09.010 (Web of Science, Scopus).
6. Лемпорт П.С., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Летюшов А.А., **Сафиулина А.М.**, Тананаев И.Г., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф. Синтез и экстракционные свойства первых представителей 2-(фосфориламидо)замещенных 1,8-нафтиридинов // Доклады Академии наук. 2009. Т. 425. № 6. С. 773-776. DOI: 10.1134/S0012500809040053 (Web of Science, Scopus).
7. Горюнов Е.И., Шипов А.Э., Горюнова И.Б., Генкина Г.К., Петровский П.В., Борисова А.О., **Сафиулина А.М.**, Тананаев И.Г., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф. N-дифенилфосфорилмочевины на основе эфиров природных α -аминокислот: "one-pot"-синтез и экстракционные свойства // Доклады Академии наук. 2011. Т. 438. № 4. С. 480-484. DOI: 10.1134/S0012500811060012 (Web of Science, Scopus).
8. Матросов Е.И., Горюнова И.Б., Лысенко К.А., Григорьев М.С., **Сафиулина А.М.**, Горюнов Е.И., Нифантьев Э.Е. N-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-1,2-дигидропиразол-4-ил)-*p,r*-дифениламидофосфинат и его комплексы с нитратами неодима(III), эрбия(III), тория(IV) и уранила синтез, кристаллическая и молекулярная структура // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 579-584. DOI: 10.1134/S003602361104019X (Web of Science, Scopus).
9. Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Нелюбина Ю.В., Петровский П.В., Григорьев М.С., **Сафиулина А.М.**, Тананаев И.Г., Нифантьев Э.Е. β -дифенилфосфорилированные кетоны: общий подход к синтезу. // Доклады Академии наук. 2012. Т. 447. № 4. С. 401-406. DOI: 10.1134/S0012500812120014 (Web of Science, Scopus).
10. **Сафиулина А.М.**, Синегрибова О.А., Матвеева А.Г., Горюнов Е.И., Григорьев М.С., Нифантьев Э.Е., Тананаев И.Г. Экстракция лантанидов(III) фосфорилсодержащими нафтиридиновыми лигандами из карбонатных сред. // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 1. С. 115-122. DOI: 10.1134/S0036023612010196 (Web of Science, Scopus).
11. **Сафиулина А.М.**, Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Тананаев И.Г. Экстракционные свойства органических солей фосфорилсодержащих кислотных подандов и триоктиламина по отношению к цезию. // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 666-670. DOI: 10.1134/S0036023612040213 (Web of Science, Scopus).
12. **Сафиулина А.М.**, Матвеева А.Г., Дворянчикова Т.К., Синегрибова О.А., Ту А.М., Татаринцов Д.А., Костин А.А., Миронов В.Ф., Тананаев И.Г. Ацетилсодержащие фосфиноксиды как экстрагенты для извлечения актинидов и лантанидов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 2. С. 390-396. DOI: 10.1007/s11172-012-0055-0 (Web of Science, Scopus).
13. Матвеева А.Г., Григорьев М.С., Дворянчикова Т.К., Матвеев С.В., **Сафиулина А.М.**, Синегрибова О.А., Пасечник М.П., Годовиков И.А., Татаринцов Д.А., Миронов В.Ф., Тананаев И.Г. Комплексы (2-метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксида с нитратами уранила и неодима: синтез и строение в твердом виде и в растворах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 2. С. 397-402. DOI: 10.1007/s11172-012-0056-z (Web of Science, Scopus).
14. Горюнов Е.И., Баулина Т.В., Горюнова И.Б., Матвеева А.Г., **Сафиулина А.М.**, Нифантьев Э.Е. N-алкил-N'-[(алкил/арил)(алкокси/арокси)-фосфорил]-мочевины: синтез и экстракционные свойства по отношению к *f*-элементам // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 1. С. 141-148. DOI: 10.1007/s11172-014-0408-y (Web of Science, Scopus).
15. Матвеева А.Г., Горюнов Е.И., Ту А.М., **Сафиулина А.М.**, Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Лесив А.В., Синегрибова О.А., Брель В.К. Влияние природы заместителей при атоме фосфора на экстракционные свойства фосфорилкетонов по отношению к *f*-элементам // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 11. С. 2493-2501. DOI: 10.1007/s11172-014-0767-4 (Web of Science, Scopus).

16. **Сафиулина А.М.**, Матвеева А.Г., Лизунов А.В., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Григорьев М.С., Семёнов А.А., Брель В.К., Нифантьев Э.Е. Фосфорилсодержащий кетон 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он новый эффективный экстрагент для извлечения и разделения лантанидов при переработке эвдиалита // Доклады Академии наук. 2015. Т. 460. № 6. С. 673-676. DOI: 10.1134/S001250081502007X (Web of Science, Scopus).
17. **Сафиулина А.М.**, Матвеева А.Г., Евтушенко А.В., Лизунов А.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Семёнов А.А., Брель В.К. Извлечение лантанидов из растворов вскрытия фосфогипса с использованием нового фосфорорганического экстрагента – 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 9. С. 1551-1557. DOI: 10.1134/S1070363215090170 (Web of Science, Scopus).
18. **Сафиулина А.М.**, Матвеева А.Г., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Григорьев М.С., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения *f*-элементов. Сообщение 1. Синтез и сопоставление подандов, различающихся длиной и строением полиэфирной цепочки // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 161-168. DOI: 10.1007/s11172-015-0837-2 (Web of Science, Scopus).
19. **Сафиулина А.М.**, Матвеева А.Г., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения *f*-элементов. Сообщение 2. Синтез и сопоставление подандов, различающихся строением концевых групп // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 169-175. DOI: 10.1007/s11172-015-0838-1 (Web of Science, Scopus).
20. Тимофеева Г.И., Матвеева А.Г., **Сафиулина А.М.**, Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения *f*-элементов. Сообщение 3. Зависимость степени ассоциации подандов от природы заместителей и концентрации в водно-метанольных растворах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 224-227. DOI: 10.1007/s11172-015-0847-0 (Web of Science, Scopus).
21. Горюнов Е.И., Матвеева А.Г., **Сафиулина А.М.**, Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Брель В.К. α - и β -дифенилфосфорилированные вторичные алканола. I. общий метод синтеза и экстракционные свойства по отношению к *f*-элементам // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 3. С. 489-498. DOI: 10.1134/S1070363216030208 (Web of Science, Scopus).
22. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I., Aysin R.R., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Godovikov I.A., **Safulina A.M.**, Brel V.K. Extraction and coordination studies of a carbonylphosphine oxide scorpionate ligand with uranyl and lanthanide(III) nitrates: structural, spectroscopic and DFT characterization of the complexes // Dalton Transactions: An International Journal of Inorganic Chemistry. 2016. V. 45. № 12. P. 5162-5179. DOI: 10.1039/c5dt04963f (Web of Science, Scopus).
23. **Сафиулина А.М.**, Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Экстракция *f*-элементов бинарными экстрагентами на основе производных 1,5-бис[о-(диоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентана и триоктиламина // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1659-1664. DOI: 10.1134/S0036023618120185 (Web of Science, Scopus).
24. Борисова Н.Е., **Сафиулина А.М.**, Лизунов А.В., Семенов А.А., Григорьев М.С., Решетова М.Д., Литвинов И.А., Татаринев Д.А., Миронов В.Ф. Металлопромотируемое экстракционное депротонирование бидентатных фосфорорганических реагентов: извлечение урана, тория и лантанидов. // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 330-338. DOI: 10.1134/S0036023619030057 (Web of Science, Scopus).
25. **Сафиулина А.М.**, Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Экстракция *f*-элементов бинарными экстрагентами на основе производных 1,5-бис[о-(диоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентана и триоктиламина // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1659-1664. DOI: 10.1134/S0036023618120185 (Web of Science, Scopus).
26. **Сафиулина А.М.**, Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Жидкостная и твердофазная экстракция урана(VI), тория(IV) и редкоземельных элементов(III) из азотнокислых растворов с использованием фосфорилсодержащих подандов

- кислотного типа // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 430-437. DOI: 10.1134/S0044457X19040184(Web of Science, Scopus).
27. **Safiulina A.**, Borisova N., Grigoriev M., Baulin D., Tsivadze A., Baulin V. Design of extractants for *f*-block elements in a series of (2-(diphenylphosphoryl)methoxyphenyl)diphenylphosphine oxide derivatives: synthesis, quantum-chemical, and extraction studies // *Molecules*. 2021. V. 26. № 8. P. 2217. DOI: 10.3390/molecules26082217 (Web of Science, Scopus).
28. **Сафиулина А.М.**, Лизунов А.В., Борисова Н.Е., Баулина Т.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Брель В.К. Экстракционные свойства дифенилфосфорилмочевин с алифатическими ω -азотсодержащими радикалами // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 631-640. DOI: 10.1134/S0036023621050156 (Web of Science, Scopus).
29. **Сафиулина А.М.**, Борисова Н.Е., Лизунов А.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Брель В.К. Экстракционные свойства моно- и бис(дифенилфосфорил)моно- и дикетонов по отношению к актинидам и лантанидам // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 513-522. DOI: 10.31857/S0044457X2204016X (Web of Science, Scopus).
30. **Сафиулина А.М.**, Борисова Н.Е., Лизунов А.В., Баулина Т.В., Горюнов Е.И., Перегудов А.С., Брель В.К., Тананаев И.Г. Синтез и экстракционные свойства дифенилфосфорилмочевин с ω -(алкокси/тетрагидрофурил)флкильными заместителями у терминального атома азота // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1283-1291. DOI: 10.31857/S0044457X22090100 (Web of Science, Scopus).
31. Boyarintsev A.V., Stepanov S.I., Kostikova G.V., Zhilov V.I., **Safiulina A.M.**, Tsivadze A.Yu. Separation and purification of elements from alkaline and carbonate nuclear waste solutions. // *Nuclear Engineering and Technology*. 2023. V. 55. № 2. P. 391-407. DOI: 10.1016/j.net.2022.09.030. (Web of Science, Scopus).
32. **Safiulina A.M.**, Lizunov A.V., Semenov A.A., Baulin D.V., Baulin V.E., Tsivadze A.Y., Aksenov S.M., Tananaev I.G. Recovery of Uranium, Thorium and Other Rare Metals from Eudialyte Concentrate by a Binary Extractant Based on 1,5-bis[2-(hydroxyethoxyphosphoryl)-4-ethylphenoxy]-3-oxapentane and Methyl Trioctylammonium Nitrate. // *Minerals*. 2022. V. 12. 1469. DOI: 10.3390/min12111469 (Web of Science, Scopus).
33. **Сафиулина А.М.**, Семенов А.А., Лизунов А.В., Лесина И.Г., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Брель В.К., Тананаев И.Г. Извлечение и разделение редких металлов при переработке эвдиалитового концентрата новыми реагентами класса фосфорилкетонов. // *Радиохимия*. 2022. Т. 64. № 6. С. 547–553 DOI: 10.1134/S1066362222060078 (Web of Science, Scopus).
34. **Сафиулина А.М.**, Семенов А.А., Лизунов А.В., Лесина И.Г., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Брель В.К., Аксенов С.М., Тананаев И.Г. Экстракционное извлечение и разделение редких и радиоактивных элементов 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-оном при переработке фосфогипса. // *Радиохимия*. 2023. Т. 65. № 1. С. 54-60. DOI: 10.1134/S1066362223010083 (Web of Science, Scopus).
35. **Сафиулина А.М.**, Борисова Н.Е., Лизунов А.В., Голубев А.В., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Брель В.К., Тананаев И.Г. Влияние природы мостикового радикала на экстракционную способность дифенилфосфорилкетонов по отношению к актинидам и лантанидам. // Журнал неорганической химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1656-1663. DOI: 10.1134/S0036023623602118 (Web of Science, Scopus).
36. **Safiulina A.M.**, Lizunov A.V., Goryunov E.I., Bodrin G.V., Goryunova I.B., Strelkova T.V., Grigoriev M.S., Brel V.K., Tananaev I.G. Derivatives of (2-Carbamoyl ethyl)diphenylphosphine Oxides: Synthesis and Extraction Properties toward Actinides and Lanthanides. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. V. 69. № 1. P. 94–102. DOI: 10.1134/S0036023623602751 (Web of Science, Scopus).
37. **Safiulina A.M.**, Borisova N.E., Karpyuk E.A., Ivanov A.V., Lopatin D.A. Extraction of Palladium from Spent Nuclear Fuel Reprocessing Solutions. // *Metals*. 2024. V. 14(2). P. 133. DOI: 10.3390/met14020133 (Web of Science, Scopus).

Публикации, в рецензируемых изданиях:

1. Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Баулина Т.В., Петровский П.В., Матросов Е.И., Лысенко К.А., Григорьев М.С., **Сафиулина А.М.**, Моргалюк В.П., Летюшов А.А., Тананаев И.Г., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф. Синтез, комплексообразующие и экстракционные свойства N-дифенилфосфорилмочевин и родственных соединений. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2010. Т. 54. № 3. С. 45-55.
2. **Сафиулина А.М.**, Синегрибова О.А., Баулин В.Е., Тананаев И.Г., Цивадзе А.Ю. Экстракция лантанидов и актинидов нейтральными и кислотными тетразамещенными (о-фениленоксиметилен)дифосфинами из азотнокислых сред. // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 43-45.
3. **Сафиулина А.М.**, Матвеева А.Г., Горюнов Е.И., Нифантьев Э.Е., Тананаев И.Г. Фосфорилсодержащие нафтиридиновые лиганды – новый тип экстрагентов для извлечения лантанидов(III) из карбонатных сред. // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 46-50.
4. **Сафиулина А.М.**, Матвеева А.Г., Дворянчикова Т.К., Синегрибова О.А., Татарин Д.А. Ацетилсодержащие фосфиноксиды – новые экстрагенты для редкоземельных элементов // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 73-75.

Публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1. **Safiulina A.M.**, Goryunov E.I., Goryunova I.B., Baulina T.V., Molchanova G.V., Petrovskii P.V., Nifant'ev E.E., Morgaliuk V.P., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. N-diphenylphosphoryl-N'-alkylureas: synthesis and extractive power toward Am(III) and U(VI). // Book of abstracts XIV International Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds. Kazan. Russia June 27-July 1. 2005. P20.
2. **Safiulina A.M.**, Morgalyuk V.P., Baulina T.V., Goryunov E.I., Nifant'ev E.E., Tananaev I.G. N-Diphenylphosphoryl-N'-octylurea as new ligand for the efficient collection of actinides and lanthanides for analytical purpose. // ICAS-2006, International Congress on Analytical Science June 25-30. 2006. Moscow. Russia. Book of Abstracts. V. 1. P. 678-679.
3. **Safiulina A.M.**, German K.E., Pisareva S.A., Nifant'ev E.E., Tananaev I.G. Binary extraction with bis[(hydroxyl)-phenylphosphoryl]methane – trioctylamine complex. // ICAS-2006, International Congress on Analytical Science June 25-30. 2006. Moscow. Russia. Book of Abstracts. V. 1. P. 677.
4. **Safiulina A.M.**, Morgalyuk V.P., Baulina T.V., Goryunov E.I., Nifant'ev E.E., Tananaev I.G. N-Diphenylphosphoryl-N'-octylurea as new ligand for the efficient collection of actinides and lanthanides for analytical purpose. // ICAS-2006, International Congress on Analytical Science. June 25-30. 2006. Moscow. Russia. Book of Abstracts. V. 1. P. 678-679.
5. **Safiulina A.M.**, Borisova N.E., Knizhnikov V.A., Misheliya A.L., Reshetova M.D., Tananaev I.G. Extraction properties of aminoacid derivatived based ligands regarding to uranium(VI) and europium(III) in two phase aqueous systems. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. г. Москва. 23-28 сентября. 2007. Сборник трудов. Т. 5. С. 2532.
6. **Safiulina A.M.**, Goryunov E.I., Baulina T.V., Goryunova I.B., Letushov A.A., Tananaev I.G., Nifant'ev E.E. N-organo-phosphorylureas – the new type of extraction agents for concentrating and separation of 4f- and 5f-elements. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. г. Москва. 23-28 сентября. 2007. Сборник трудов Т. 5. С. 2533.
7. **Сафиулина А.М.**, Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Матвеева А.Г., Тимофеева Г.И., Тананаев И.Г. Экстракционные свойства фосфорилсодержащих кислотных подандов по отношению к актинидам и лантанидам. // III Международная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. г. Туапсе. 4-9 сентября. 2011. Сборник тезисов. С. 24.
8. **Сафиулина А.М.**, Бояринцев А.В., Бояринцева Е.В. Экстракция азотной кислоты метилизобутилкетонем в присутствии высаливателя. // Инновационные подходы в современной науке: сб. ст. по материалам CLVI Международной научно-практической конференции «Инновационные подходы в современной науке». № 24(156). М. Изд. «Интернаука». 2023. С. 55-61.

9. **Сафиулина А.М.**, Бояринцев А.В., Горюнов Е.И., Брель В.К., Бодрин Г.В. Экстракционные свойства производных (2-карбамоилэтил)-дифенил-фосфиноксидов по отношению к нитрату уранила. // Технические науки: проблемы и решения: сб. ст. по материалам LXXIX Международной научно-практической конференции «Технические науки: проблемы и решения». № 12(73). М. Изд. «Интернаука». 2023. С. 43-48.
10. **Safiulina A.M.**, Boyarintsev A.V., Goryunov E.I., Brel V.K., Bodrin G.V. Influence of the structure of the bridging radical on the extraction properties of diphenylphosphorylketones relative to actinides and lanthanides// Proceedings of the XXXVIII International Multidisciplinary Conference «Innovations and Tendencies of State-of-Art Science». Mijnbestseller Nederland. Rotterdam. Nederland. 2023. P. 101-107.
11. **Сафиулина А.М.**, Бояринцев А.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б. Экстракция актиноидов и лантаноидов N-дифенилфосфорил-N'-н-октилмочевинной из многокомпонентных азотнокислых растворов. // Научный форум: Медицина, биология и химия: сб. ст. по материалам LXIII междунар. науч.-практ. конф. № 8(63). М. Изд. «МЦНО». 2023. С. 24-29.
12. Borisova N.E., Matveev P.I., **Safiulina A.M.**, Ivanov A.V., Tananaev I.G. Separation of Spent Nuclear Fuel: Minor Actinide and Palladium Extraction by Heterocyclic Diamides. // Special issue Russian Metallurgy (Metally). 2023. № 9. P. 1350–1356. DOI: 10.1134/S0036029523090203 of The 16th Sino-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. The Nonferrous Metals Society of China 6th-9th. November. 2023 Haikou. China.
13. **Safiulina A.M.**, Boyarintsev A.V., Goryunov E.I., Brel V.K., Bodrin G.V. Extraction properties of derivatives (2-carbamoylethyl)diphenylphosphinoxides in relation to lanthanoids in nitric acid media// Proceedings of the LII International Multidisciplinary Conference «Recent Scientific Investigation». Primedia E-launch LLC. Shawnee. USA. January 2024. P. 122-128.

Публичные доклады на всероссийских научных мероприятиях:

1. **Сафиулина А.М.**, Моргалюк В.П., Тананаев И.Г., Баулина Т.В., Горюнов Е.И., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф. N-фосфорил-N'-алкилмочевины – эффективные экстрагенты в процессах концентрирования и разделения трансурановых и осколочных элементов. // 5-ая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2006», г. Дубна. 23-27 октября. 2006. Тезисы докладов С. 105-106.
2. **Сафиулина А.М.**, Хан Вин Со, Назаров Е.О., Степанов С.И., Баулин В.Е., Чекмарев А.М., Тананаев И.Г., Цивадзе А.Ю. Экстракция цезия смесями краун-эфиров и подандов с карбонатом метилтриалкиламмония из карбонатных растворов // 6-ая Российская конференция по радиохимии. «Радиохимия-2009» г. Москва. 12-16 октября 2009. Тезисы докладов. С. 130.
3. **Сафиулина А.М.**, Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Матвеева А.Г., Тананаев И.Г. Экстракция актиноидов и лантанидов фосфорилсодержащими кислотными подандами из азотнокислых сред. // Российская научно-практическая конференция с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии радиоэкологии», посвященная 60-летию кафедры радиохимии и прикладной экологии УрФУ» г. Екатеринбург. 9-11 ноября. 2011. Сборник трудов. С. 258-260.
4. Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., **Сафиулина А.М.**, Тананаев И.Г. Экстракция цезия солями кислотных фосфорилированных кислотных подандов и триоктиламина из азотнокислых и карбонатных сред. // Российская научно-практическая конференция с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии радиоэкологии», посвященная 60-летию кафедры радиохимии и прикладной экологии УрФУ» г. Екатеринбург. 9-11 ноября. 2011. Сборник трудов. С. 261-263.
5. Баулин В.Е., Коваленко О.В., Баулин Д.В., **Сафиулина А.М.**, Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Цивадзе А.Ю. Фосфорилподанды кислотного типа как перспективные экстрагенты для селективного разделения урана, тория и РЗЭ. // 9-ая Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2018» г. Санкт-Петербург. 17-21 сентября 2018. Тезисы докладов. С. 119.

6. **Сафиулина А.М.**, Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Экстракция лантанидов и актининов производными 2-((дифенилфосфорил)метокси)-фенилфосфоновой кислоты из азотнокислых сред. // Научно-технический семинар «Обращение с ОЯТ и РАО в ЗЯТЦ». г. Москва. АО «ВНИИНМ». 30 мая 2019. Спец. вып. журн. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2019. № 3(99). С. 51-64.
7. **Сафиулина А.М.**, Лизунов А.В., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Брель В.К., Тананаев И.Г. Влияние природы мостикового радикала на экстракционную способность дифенилфосфорилкетонев по отношению к *f*-элементам. // 10-ая Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022» 26-30 сентября 2022. г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. С. 135.
8. **Сафиулина А.М.**, Лизунов А.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Брель В.К., Тананаев И.Г. Экстракционные и комплексообразующие свойства фосфорилкетонев по отношению к актинидам и лантанидам. // Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» 17-21 апреля 2023 г. Апатиты. Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14. № 2. С. 223-227.