

Акционерное общество
ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА

На правах рукописи

Сафиулина Алфия Минеровна

**Экстракция f -элементов олигодентатными
фосфорорганическими соединениями**

2.6.8 – Технология редких,
рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2024

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Фосфорилмочевины и родственные олигодентатные фосфоразотистые лиганды.....	14
1.1 Изучение влияния линкера на экстракционную способность фосфоразотсодержащих соединений.....	18
1.2 Влияние заместителя у терминального атома азота на экстракционную способность.....	21
1.3 Влияние на экстракционную способность фосфорилмочевин заместителей у фосфорильной группы.....	24
1.4 Фосфорилмочевины фосфонатного типа.....	26
1.5 Механизм комплексообразования фосфорилмочевин с актинидами и лантанидами.....	34
1.6 Экстракция актиноидов и лантаноидов из многокомпонентных модельных растворов.....	50
1.7 Реэкстракция.....	54
1.8 Экстракционные свойства дифенилфосфорилмочевин с алифатическими ω -азотсодержащими радикалами.....	55
1.9 Экстракционные свойства дифенилфосфорилмочевин с ω - (алкокси/тетрагидрофурил)алкильными заместителями у терминального атома азота.....	65
1.10 Экстракция лантаноидов(III) фосфорилсодержащими нафтиридиновыми лигандами.....	74
Выводы к главе 1.....	87
Глава 2. Фосфорилкетоны.....	91
2.1 Исследование влияние строения линкера на экстракционную способность f -элементов.....	92

2.2	Исследование механизма комплексообразования фосфорилкетонов с актинидами и лантанидами.....	108
2.3	Влияние природы заместителей при атоме фосфора на экстракционные свойства фосфорилкетонов.....	123
2.4	α - и β -дифенилфосфорилированные вторичные алканолаы.....	139
2.5	Экстракционные свойства моно- и бис(дифенилфосфорил)моно- и дикетонов по отношению к актиноидам и лантаноидам.....	145
2.6	Влияние природы мостикового радикала на экстракционную способность дифенилфосфорилкетонов по отношению к f -элементам.....	160
2.7	Извлечение лантанидов из растворов вскрытия эвдиалита с использованием 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она.....	169
2.8	Извлечение лантанидов из растворов вскрытия фосфогипса с использованием 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она.....	180
	Выводы к главе 2.....	191
	Глава 3. Фосфорилсодержащие кислотные поданды.....	195
3.1	Влияние длины и строения полиэфирной цепочки на экстракционную способность кислотных фосфорилподандов.....	198
3.2	Влияние строения концевых групп фосфорилсодержащих кислотных подандов на экстракционную способность по отношению к f -элементам.....	215
3.3	Комплексообразование фосфорилподанда с ураном(VI), торием(IV) и неодимом(III).....	226
3.4	Зависимость степени ассоциации подандов от природы заместителей.....	231
3.5	Сорбционное разделение урана(VI), тория(IV) и РЗЭ(III) с использованием фосфорилсодержащих подандов кислотного типа.....	238

3.6	Бинарная экстракция <i>f</i> -элементов кислотными фосфорилподандами и четвертичными аммониевыми основаниями из растворов вскрытия эвдиалита.....	243
3.7	Экстрагенты для извлечения <i>f</i> -элементов в ряду производных {[2-(диорганилфосфорил)феноски]метил}диарил-фосфиноксидов.....	263
	Выводы к главе 3.....	291
	Заключение.....	296
	Список сокращений.....	299
	Список литературы.....	301
	Приложение 1	
	Список исследованных органических соединений.....	340

Введение

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 сильнокислых 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*-этилфенокси]-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 внутрикомплексные 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 мочевинами, 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 внутрикомплексной соли с катионами f -элементов в органической фазе, а ЧАС участвует в смеси как солюбилизатор, повышая липофильность кислотного фосфорилподанда и экстрагированных 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; LI 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 и приложения 1, в котором представлен список исследованных органических соединений. Диссертация изложена на 354 страницах печатного текста, содержит 108 рисунков, 69 таблиц. Список литературы включает 307 наименований.

Глава 1. Фосфорилмочевины и родственные олигодентатные фосфоразотистые лиганды

Развитие технологии производства редких металлов (РМ) требует пристального внимания к оптимизации существующих или усовершенствование новых схем переработки минерального 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 оставляют за собой по завершении процесса переработки большой объем вторичных водных отходов, в том числе радиоактивных, содержащих природные уран и торий. Поэтому поиск новых эффективных и экологически чистых экстракционных систем концентрирования, разделения и выделения урана, тория, и других ценных компонентов, имеет большую научную ценность и практическую актуальность.

Проведения многолетних систематических исследований в области экстракции актинидов и лантанидов дает основание полагать, что наиболее эффективными и избирательными экстрагентами являются органические соединения на основе атомов фосфора (ФОС).

Поиск высокоэффективных ФОС базируется на общей проблеме реакционной способности соединений. Одной из главных задач поиска является определение зависимости экстракционной способности ФОС от их строения.

Нейтральные ФОС (НФОС) – первый класс соединений, для которых систематически была изучена зависимость экстракционной способности от строения. Для фосфатов, фосфонатов, фосфинатов, фосфиноксидов реакционный центр (фосфорильная группа) и состав комплексов остаются

неизменными, а экстракционная способность в этом ряду существенно увеличивается. В работе [1] была предложена корреляция величин $\ln K_{\text{ex}}$ (где K_{ex} – эффективная константа экстракции) с суммой электроотрицательностей заместителей у атома фосфора. Из расчета вытекает, что экстракционная способность монодентатных НФОС (МНФОС) снижается при введении электроотрицательных заместителей.

Дополнительное введение координирующей группы ($-\text{P}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{O}$) в структуру молекулы ФОС открывает новые возможности для комплексообразования и, как следствие, для варьирования экстракционных свойств этих соединений. Введение дополнительной фосфорильной группы в структуру экстрагента привело к формированию диоксисей дифосфинов. Ранее была исследована экстракция минеральных кислот, актиноидов и лантанидов диоксиями дифосфинов различного строения. При экстракции минеральных кислот (HNO_3 , HClO_4) наблюдается монодентатная координация к диоксиям. В то время как, при экстракции актиноидов и лантаноидов, сопровождающейся бидентатной координацией, выявлен эффект аномального арильного упрочнения комплексов: при введении в молекулу диокиси метилendifосфина электроотрицательных арильных групп основность диокиси снижается. А прочность комплексов вопреки установленным закономерностям, значительно возрастает. Найдено, что благодаря этой аномалии экстракция актиноидов (III), (IV), (VI) повышается в 150 раз в случае содержания двух арильных группировок и в $2 \cdot 10^4$ раз при наличии четырех.

Аномальный эффект возникает при замыкании 6-членного цикла при комплексообразовании металла с лигандом диокиси дифосфина. Структура этого комплекса сохраняется также и при замене аниона (на Cl^- , SO_4^{2-}) и особенно упрочняется в хлорнокислой среде. Однако при удлинении линкера, разделяющего две фосфорильные группы с арильными заместителями, снижает устойчивость образуемого комплекса. Немало

важным аспектом, влияющим на устойчивость комплекса металла с лигандом диокси дифосфинов, является замена арильных радикалов при атоме фосфора на алкильные.

Основным преимуществом экстракции диоксиями дифосфинов является то, что относительно слабая зависимость коэффициентов распределения от кислотности позволяет извлекать актиниды из водных растворов практически любого состава без специальной подготовки. Однако основная трудность – плохая совместимость этих экстрагентов с углеводородными разбавителями, которая может быть преодолена введением достаточно длинных углеводородных радикалов в фенильное кольцо, а также применением солюбилизации трибутилфосфатом и др.

Высокая экстракционная способность бидентатных фосфорорганических соединений, обусловленная эффектом аномального арильного упрочнения, наблюдается и в ряду карбамоилметилфосфиноксидов (КМФО), а также ближайших аналогов. В структуре молекулы КМФО два центра координации с ионами металлов, одним из которых является атом кислорода $-P=O-$ группы, а другим – атом кислорода карбамоильной группы $-C(O)NR_2$ (карбамоилфосфиноксиды, -фосфонаты, и -фосфинаты). КМФО по сравнению с диоксидами дифосфинов имеют несколько сниженную экстракционную способность по отношению к актинидам, 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 радикалов на ОН-группу образуются кислотные фосфорорганические соединения. Ярким представителем класса кислотных ФОС является бис(2-этилгексил)фосфорная кислота, на основе которой разработано множество технологий выделения редких металлов, а также трехвалентных *f*-элементов. Применение фосфорорганических кислот для экстракции *f*-элементов и

других редких металлов эффективно в различных средах: азотнокислых, сернокислых, солянокислых, хлорнокислых и др. При этом необходимо учесть, что экстракционная эффективность фосфорорганических кислот возможна при низких концентрациях кислоты.

При замене алкил/арильных радикалов в структуре диоксидов дифосфинов на ОН-группу образуются дифосфоновые кислоты, содержащие две кислотные РООН-группы. Дифосфоновые кислоты обладают уникальным свойством прочно связывать актиниды в сильноокислых средах, что полезно с практической точки зрения. Исследования процессов экстракции показали, что дифосфоновые кислоты, а также экстрагируемые комплексы способны к самоорганизации и существуют в органической фазе в виде агрегатов.

В настоящей работе представлены сведения о влиянии строения молекул ФОС на экстракционную способность по отношению к актинидам и лантанидам, родственными перечисленным выше соединениям, относящиеся к классам фосфорилмочевин, фосфорилированных нафтиридинов, фосфорилкетонов и фосфорилподандов.

Олигодентатные фосфорорганические соединения представляют большой интерес для экстракционной практики, так как фосфорильная группа в них легко поляризуется и имеет высокую координирующую способность по отношению к *d*- и *f*-элементам. Фосфорорганические соединения с такой структурой доступны для синтеза и представляют научный и практический интерес [1-6].

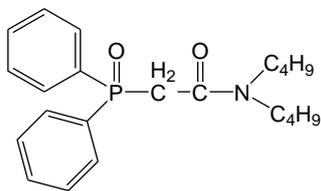
Фосфорсодержащие экстрагенты обладают важным преимуществом - возможностью изменять координирующие свойства фосфорильной группы за счет варьирования заместителей у атома фосфора. Это позволяет создавать экстрагенты с заданными свойствами для решения различных задач разделения и концентрирования элементов [7-11].

Кроме того, основные способы органической химии позволяют выбрать направление дизайна класса соединений с различным количеством координирующих центров, что открывает широкий спектр возможностей для целенаправленного преобразования их экстракционных свойств [12-19].

1.1 Изучение влияния линкера на экстракционную способность фосфоразотсодержащих соединений

Одним из перспективных классов нейтральных фосфорорганических лигандов для наиболее эффективной координации $4f$ - и $5f$ - элементов являются фосфоразотсодержащие соединения – N-(диорганилфосфорил)мочевины, которые обладают высокой экстракционной способностью к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах [20-27].

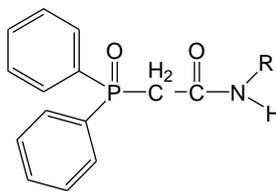
В работе [20] с использованием квантово-химического метода расчета для N-дифенилфосфорил-N'-*n*-алкил(C_5 - C_{10})мочевин в сравнении с ближайшими аналогами в ряду КМФО [N-*n*-алкил(C_5 - C_{10})карбамоилметил]дифенилфосфиноксидов было показано, что фосфорилмочевины обладают большим преимуществом в экстракционной способности по сравнению с родственными им КМФО. Теоретически предсказанное преимущество в экстракционной способности наблюдается не только в отношении актинидов, но и лантанидов.



1

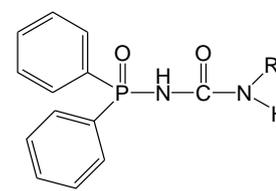
дифенил(N,N-дибутилкарбамоилметил)-фосфиноксид

7: R=*n*- C_5H_{11} , 8: R=*n*- C_6H_{13} , 9: R=*n*- C_7H_{15} , 10: R=*n*- C_8H_{17} , 11: R=*n*- C_9H_{19} , 12: R=*n*- $C_{10}H_{21}$



2-7

дифенил(N-*n*-алкилкарбамоилметил)-фосфиноксид



8-12

N-дифенилфосфорил-N'-*n*-алкилмочевина

В целях проверки данного теоретического вывода было проведено исследование экстракции U(VI) и Eu(III). В случае экстракции U(VI) исследования проводили 0,05 моль/л растворами N-дифенилфосфорил-N'-*n*-алкилмочевин (**8-12**) из 2,81 моль/л азотной кислоты (таблица 1).

Таблица 1 - Коэффициенты распределения урана при экстракции из 2,81 моль/л HNO₃ 0,05 моль/л растворами N-дифенилфосфорил-N'-*n*-алкилмочевин в хлороформе

Соединение	R	D _U
8	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	62
9	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	53
10	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	70
11	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	44
12	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	52

Наиболее высокие коэффициенты распределения урана(VI) достигаются при использовании фосфорилмочевин с N'-*n*-алкильным радикалом *n*-C₈H₁₇ (таблица 1). Установлено, что экстракционная способность по отношению к урану(VI) фосфорилмочевин **10** в азотнокислых растворах различной концентрации существенно выше, чем у наиболее эффективного экстрагента класса КМФО – дифенил(N,N-ди-*n*-бутилкарбамоилметил)фосфинооксида (**1**). При этом экстракционный эффект нарастает с увеличением концентрации азотной кислоты в водной фазе (таблица 2).

Таблица 2 - Коэффициенты распределения урана(VI) при экстракции 0,05 моль/л растворами **1d** и **A** в хлороформе в азотнокислых средах

С _{ННОЗ} , моль/л	D _U	
	1	10
0,58	1,0	2,6
2,81	1,3	70
6,52	1,5	72

Фосфорилмочевина **10** по способности экстрагировать европий(III) из азотнокислых сред более чем на два порядка превосходит структурно близкий фосфиноксид (**5**) (рисунок 1).

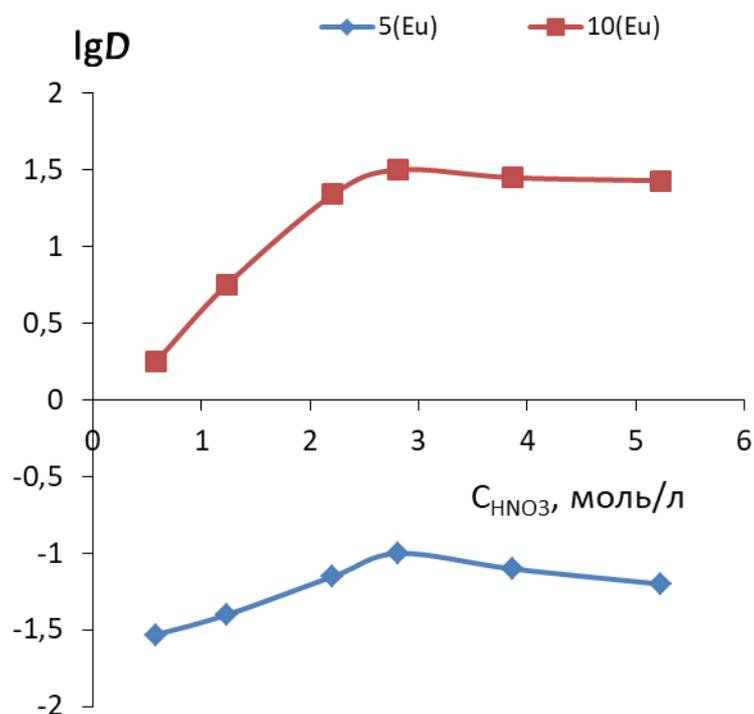


Рисунок 1 - Логарифмы коэффициентов распределения европия(III) при экстракции 0,1 моль/л раствором **5** и **10** в хлороформе в зависимости от концентрации азотной кислоты.

Проведенные исследования экстракции $4f$ - и $5f$ -элементов свидетельствуют о высокой эффективности N-дифенилфосфорил-N'-*n*-алкилмочевин в сравнении с известными аналогами – КМФО, подтверждая вывод, сделанный ранее на основе квантово-химического расчета. Высокая эффективность N-дифенилфосфорил-N'-*n*-алкилмочевин свидетельствует о перспективности использования фосфорилмочевин для решения технологических задач по селективному выделению *f*-элементов.

1.2 Влияние заместителя у терминального атома азота на экстракционную способность

Сначала были исследованы N-дифенилфосфорил-N'-*n*-алкилмочевины **8-12**, как вещества потенциально наиболее интересные с практической точки зрения. Все перечисленные ФОС класса фосфорилмочевин эффективно экстрагируют актиниды и лантаниды из азотнокислых сред (таблица 3).

Таблица 3 - Коэффициенты распределения америция(III) при экстракция 0,05 моль/л раствором фосфорилмочевин из 3 моль/л раствора азотной кислоты.

Соединение	n	D _{Am}
8	6	2,3
9	7	2,4
10	8	3,4
11	9	2,8
12	10	2,5

Для всех исследованных фосфорилмочевин **8-12** коэффициенты распределения для U(VI) (таблица 1) оказались существенно выше, в сравнении с америцием(III) (таблица 3), что позволяет использовать лиганды **8-12** для эффективного экстракционного разделения этих радионуклидов из смеси. При этом для обоих элементов максимумы величин коэффициентов распределения наблюдаются для соединения **10** с N'-*n*-октильным фрагментом. Необходимо отметить, что в данном ряду соединений экспериментально обнаруженный характер зависимости экстракционной способности от длины цепи N'-*n*-алкильного фрагмента у атома фосфора N-

органодифосфорилмочевин полностью совпадает с теоретически предсказанным на основании квантово-химических расчетов [21].

Для определения зависимости экстракционной способности фосфорилмочевин **10** от концентрации азотной кислоты была изучена экстракция Am(III), Eu(III) и U(VI) 0,1 моль/л раствором лиганда в хлороформе (рисунок 2).

Установлено, что в случае с Am(III) и Eu(III) с ростом концентрации кислоты от 0,5 до 3 моль/л степень извлечения обоих элементов составляет 96% и 90% в одну стадию, а при дальнейшем увеличении C_{HNO_3} происходит некоторое снижение экстракции. В то время как уран(VI) извлекается практически полностью. Это позволяет помимо группового выделения суммы f-элементов, а также разделять фракции шести-валентных актинидов и фракции трех-валентных актинидов и лантанидов.

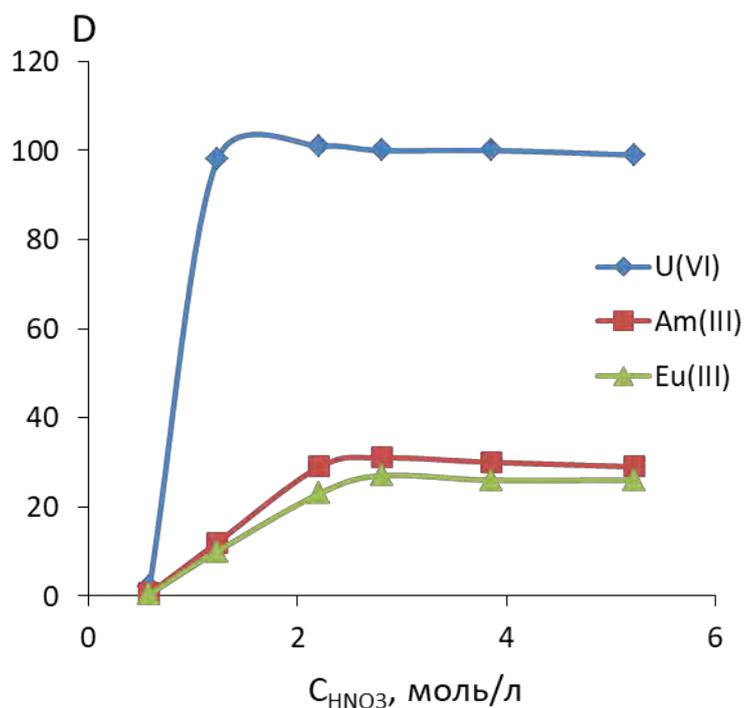
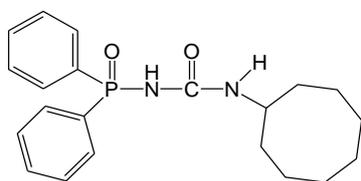
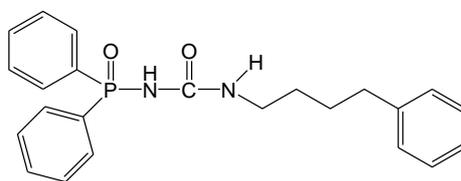


Рисунок 2 - Зависимость коэффициентов распределения U(VI), Am(III) и Eu(III) при экстракции 0,1 моль/л раствором N-дифенилфосфорил-N'-*n*-октилмочевины **10** в хлороформе от концентрации азотной кислоты.

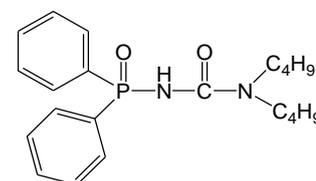
Далее на примере мочевины **13-15** было исследовано влияние природы заместителей у терминального атома азота на экстракционную способность соединений класса N-дифенилфосфорилмочевин по отношению к урану(VI).

**13**

N-дифенилфосфорил-
N'-цикло-
октилмочевина

**14**

N-дифенилфосфорил-N'-4-
фенилбутилмочевина

**15**

N-дифенилфосфорил-
N'N'-дибутилмочевина

Было показано влияние на экстракционную способность природы заместителей у терминального атома азота молекулы фосфорилмочевины. Замена N'-n-октильного фрагмента у мочевины **10** на N'-цикло-октильный (**13**) или N'-4-фенилбутильный (**14**) приводит лишь к относительно небольшому снижению экстракционной способности, в то время как для N'N'-дибутильного производного (**15**) это снижение носит уже более выраженный характер (рисунок 3).

Наблюдаемые эффекты, по крайней мере, для соединений **13** и **14**, могут быть объяснены негативным влиянием стерических факторов, а в случае с фосфорилмочевинной **15** дополнительный вклад вносит и менее выгодное для комплексообразования трансoidное расположение лигандирующих карбонильной и фосфорильной групп [25, 26].

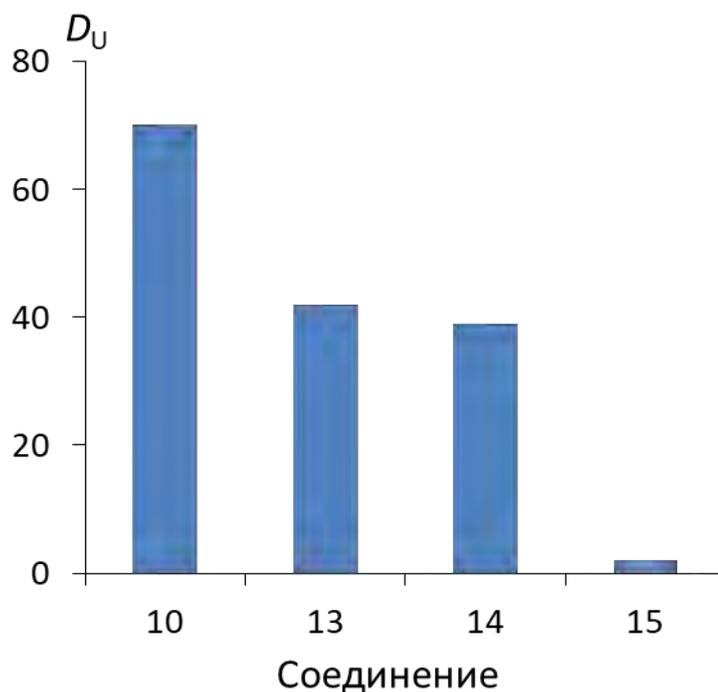


Рисунок 3 - Сравнительная эффективность экстрагентов при извлечении U(VI) из 2,81 моль/л азотной кислоты с помощью 0,05 моль/л растворов N-дифенилфосфорилмочевин **10**, **13-15** в хлороформе

1.3 Влияние на экстракционную способность фосфорилмочевин заместителей у фосфорильной группы

Следующим этапом работы было исследование влияния природы заместителей у атома фосфора N-фосфорилированных мочевины на способность этих соединений экстрагировать уран(VI) из растворов азотной кислоты на примере серии N-диорганилфосфорил-N'-*n*-октилмочевины **10**, **16-18**. Было установлено, что при замене в N-(дифенилфосфорил)мочевине **10** как одного **16** так и двух фенильных радикалов **17** на алкильный фрагмент нормального строения, происходит существенное (~3-кратное) уменьшение экстракционной способности по сравнению с **10**. Для фосфорилмочевин **18**,

где оба ароматических фенильных фрагмента у атома фосфора заменены их полностью гидрированными аналогами – циклогексильными радикалами, величина экстракционной способности уменьшается почти в 40 раз (рисунок 4).

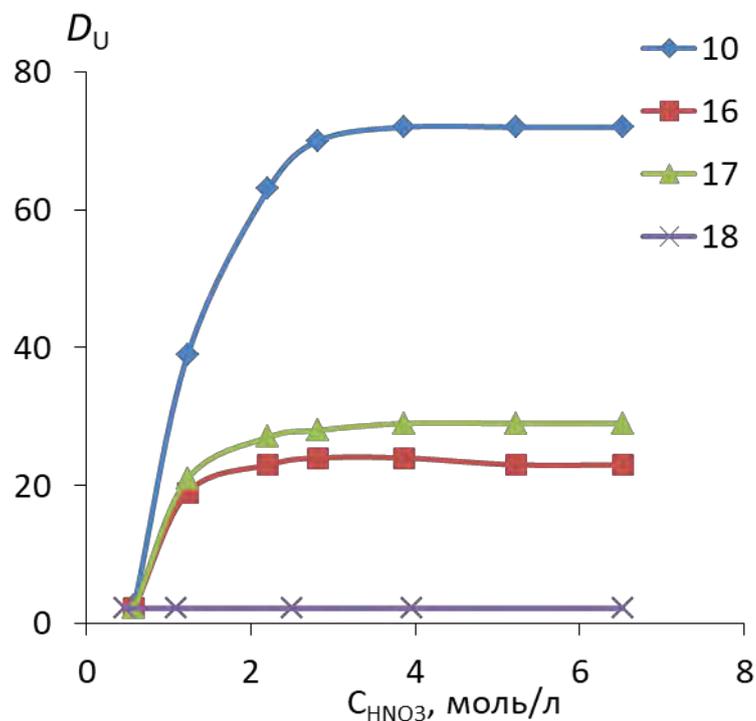
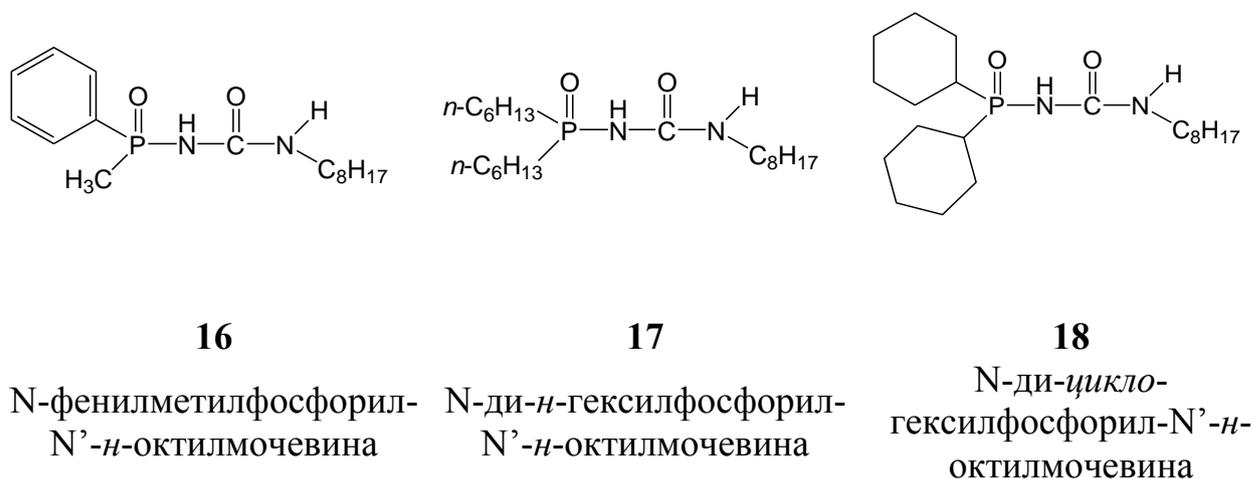


Рисунок 4 - Экстракция урана(VI) 0,05 моль/л растворами N-диорганилфосфорил-N'-*n*-октилмочевин **10**, **16-18** в хлороформе в зависимости от концентрации азотной кислоты.

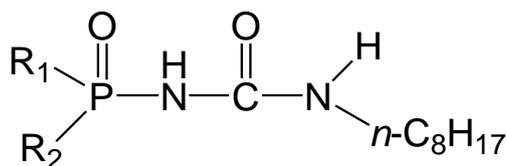
Учитывая, что фосфорилмочевины **10**, **16-18** имеют абсолютно идентичные терминальные азотсодержащие фрагменты и отличаются лишь природой органических заместителей, присоединённых к атому фосфора C-P-связями, можно с уверенностью связать высокую экстракционную способность N-дифенилфосфорилированных мочевины типа **10** по отношению к урану(VI) с эффектом «аномального арильного упрочнения» (ААУ).

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что эффект ААУ наблюдается не только для диоксидов метилendifосфинов [28] и карбамоилметилфосфиноксидов [29-31], но и для N-диорганилфосфорилмочевин. Следовательно, в ряду бидентатных нейтральных фосфорорганических соединений этот важный эффект имеет достаточно общий характер.

1.4 Фосфорилмочевины фосфонатного типа

Далее исследовали экстракционную способность фосфорилмочевин, молекулы которых одновременно содержат фрагменты P-C и P-O-C (фосфонатный тип). Были синтезирована серия ранее неизвестных фосфорилмочевин фосфонатного типа **19-22**.

Эффективность и селективность экстракции сложным образом зависят от множества факторов, в том числе от прочности экстрагируемых комплексов (строения комплексов, пространственной доступности и основности координирующих групп, дентатности, проявляемой лигандом), а также гидрофильно-липофильного баланса лиганда и его комплексов.



16, 19-22

16: R₁=Me, R₂=Ph; **19:** R₁=EtO, R₂=Me; **20:** R₁=PhO, R₂=Me;

21: R₁=EtO, R₂=Ph; **22:** R₁=PhO, R₂=Ph

При анализе зависимостей коэффициентов распределения металла от структуры лиганда принимали во внимание то обстоятельство, что электронное влияние заместителей при атоме фосфора [33] обычно коррелирует как с основностью фосфорильной группы, так и с прочностью экстрагируемых комплексов. Величины констант $\Sigma\sigma^P$, характеризующие электронное влияние заместителей при атоме фосфора, довольно значительно меняются в ряду исследуемых лигандов **19-22**: -1,17; -1,02; -0,69 и -0,54 соответственно. Такое изменение величин $\Sigma\sigma^P$ в ряду родственных структур соответствует изменению основности этих соединений в нитрометане на 1 ед. рК [33]. Значение $\Sigma\sigma^P$ для лиганда **16**, выбранного в качестве эталонного, составляет -1,44. Соответственно, при равных условиях этот лиганд должен быть наиболее основным среди **19-22** и **16**.

Довольно важное влияние на координацию с металлом оказывает также стерический эффект объемных заместителей при атоме фосфора, вне зависимости от величины основности координирующей группы [34, 35]. Однако пространственная доступность обоих центров P=O и C=O, способных участвовать в координации с катионами металла скорее практически одинакова во всех исследуемых мочевилах.

В тоже время варьирование природы заместителей при атоме фосфора, а именно замена одной связи C-P на C-O-P, значительно меняет липофильность

как самого лиганда, так и его комплексов, что меняет растворимость и существенным образом сказывается на экстракционных свойствах лиганда.

Результаты исследования жидкостной экстракции уранила и лантанидов при одинаковой концентрации фосфорилмочевин **19-22** и **16** в хлороформе и соли в водной фазе представлены на рисунках 5-9.

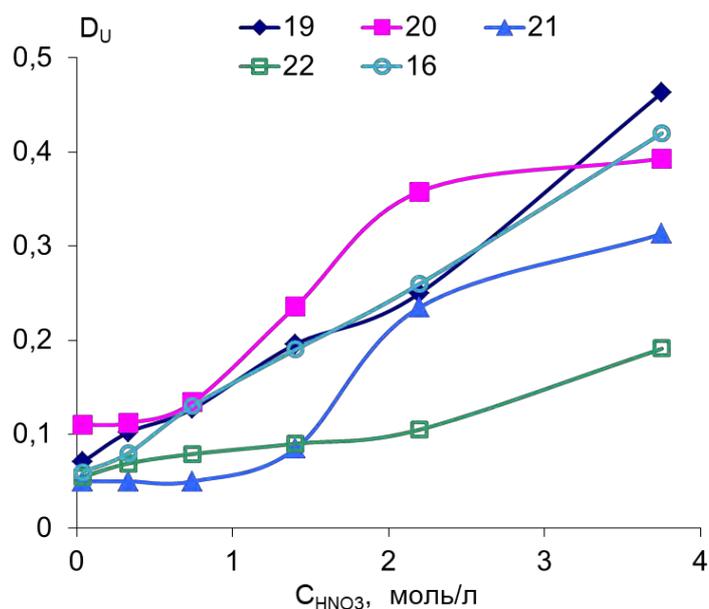


Рисунок 5 - Зависимость коэффициентов распределения U(VI) при экстракции фосфорилмочевинами **19-22** и **16** (0,01 моль/л раствор в хлороформе) от концентрации азотной кислоты.

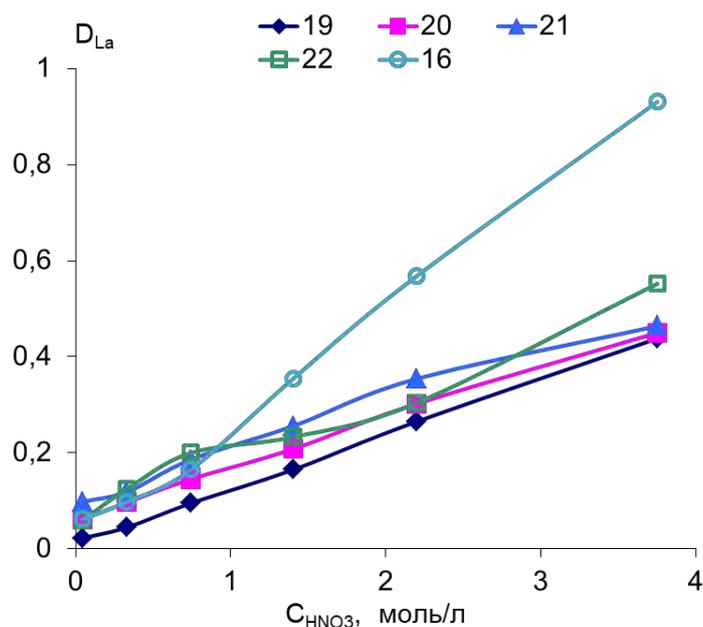


Рисунок 6 - Зависимость коэффициентов распределения La(III) при экстракции фосфорилмочевинами **19-22** и **16** (0,01 моль/л раствор в хлороформе) от концентрации азотной кислоты.

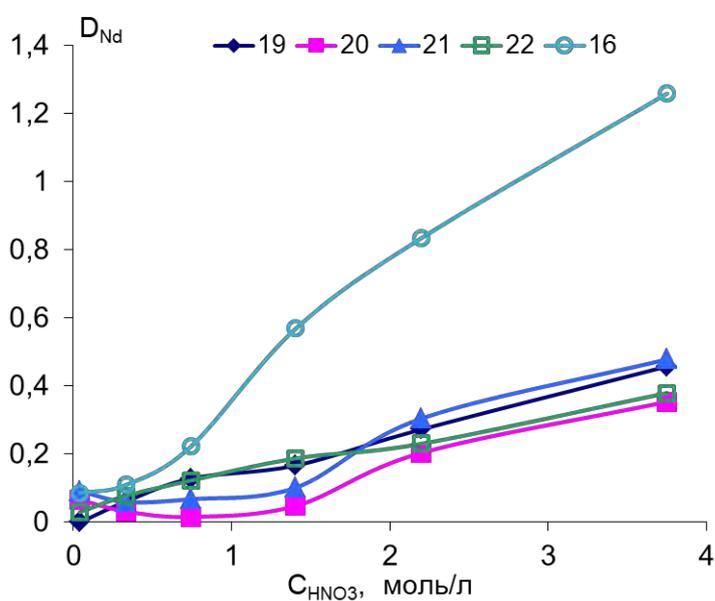


Рисунок 7 - Зависимость коэффициентов распределения Nd(III) при экстракции фосфорилмочевинами **19-22** и **16** (0,01 моль/л раствор в хлороформе) от концентрации азотной кислоты.

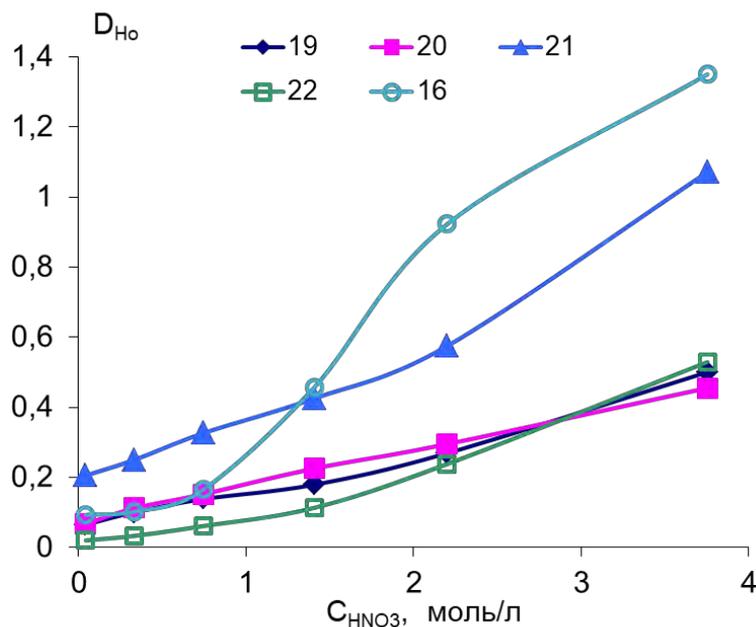


Рисунок 8 - Зависимость коэффициентов распределения Ho(III) при экстракции фосфорилмочевинами **19-22** и **16** (0,01 моль/л раствор в хлороформе) от концентрации азотной кислоты.

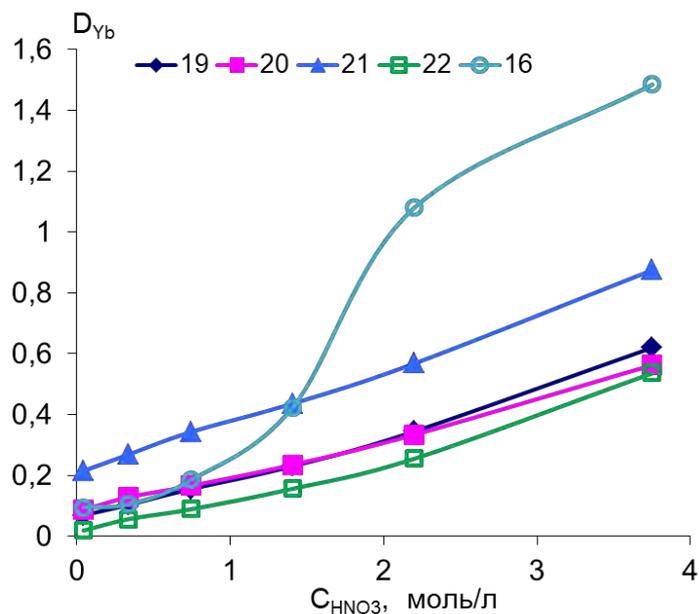


Рисунок 9 - Зависимость коэффициентов распределения Yb(III) при экстракции фосфорилмочевинами **19-22** и **16** (0,01 моль/л раствор в хлороформе) от концентрации азотной кислоты.

При экстракции урана(VI) растворами лигандов **19-22** и **16** наблюдается схожая зависимость от концентрации азотной кислоты. Величины коэффициентов распределения возрастают с увеличением концентрации HNO_3 . Эффективность экстракции урана для всех лигандов невелика, но при этом необходимо учесть, что концентрация лиганда взята для эксперимента в 10 раз меньше, в сравнении выше описанными случаями. Следует отметить, что наблюдается определённая симбатность изменения экстракционной способности с изменением электронных свойств заместителей при атоме фосфора. Коэффициенты распределения, найденные при максимальной концентрации азотной кислоты, как и значение $\Sigma\sigma^{\Phi}$, характеризующее индукционные свойства заместителей, уменьшаются в ряду **19, 20, 16>21>22**.

В первом приближении, по аналогии с другими фосфорорганическими соединениями можно предположить [36-39], что при экстракции U(VI) основными экстрагируемыми частицами являются нейтральные $[\text{UO}_2(\text{L})_n(\text{NO}_3)_2]^0$ и катионные $[\text{UO}_2(\text{L})_n(\text{NO}_3)]^+\text{NO}_3^-$ (в виде ионных пар) комплексы ($n \geq 2$). В этом случае с ростом концентрации азотной кислоты эффективность экстракции должна увеличиваться за счет сдвига равновесия в сторону образования лучше экстрагируемых комплексов.

В отличие от экстракции урана(VI), фосфорилмочевины **19-22** практически одинаково экстрагируют La(III) и Nd(III) (рисунки 6 и 7), коэффициенты распределения растут с увеличением концентрации азотной кислоты. Можно предположить, что при экстракции этих лантанидов эффект вызванный изменением липофильности фосфорилмочевин **19-22**, обусловленный наличием связи C-O-P, значительно превышает влияние на экстракцию различия в электронных свойствах заместителей при атоме фосфора R_1 и R_2 . В результате эффективность экстракции La(III) и Nd(III) лигандами **19-22** практически одинакова во всем диапазоне концентраций азотной кислоты. В случае лиганда **16** (две C-P) связи увеличение экстракционной способности с ростом кислотности среды носит выраженный

характер, и в интервале концентраций кислоты 1,4 – 3,75 моль/л фосфорилмочевина **16** экстрагирует La(III) и Nd(III) значительно эффективнее, чем фосфонатные производные **19-22**.

При экстракции Ho(III) и Yb(III) коэффициенты распределения всех пяти фосфорилмочевин **19-22** и **16** также возрастают с ростом концентрации азотной кислоты. Как и при экстракции La(III) и Nd(III), максимальные значения коэффициентов распределения всех лигандов достигаются при наибольшей кислотности водной фазы, а **16** демонстрирует наибольшую эффективность. Однако, в отличие от экстракции La(III) и Nd(III), **21** во всем интервале концентраций HNO₃ экстрагирует оба тяжелых лантанида Ho(III) и Yb(III) лучше, чем родственные фосфонаты **19, 20** и **22**.

Трехвалентные лантаниды экстрагируются фосфорилмочевинами **19-22** и **16** в виде катионных $[Ln(L)_n(NO_3)_2]^+(NO_3)^-$ и нейтральных $[Ln(L)_n(NO_3)_3]^0$ комплексов ($n \geq 2, 3$), находящихся в равновесии. При этом с ростом концентрации HNO₃ содержание лучше экстрагируемых комплексов должно увеличиваться.

В целом эффективность экстракции лантанидов лигандами **19-22** и **16** следует известному правилу изменения прочности координационных комплексов лантанидов («гадолиниевый угол») [40]: (La>Nd)<(Ho<Yb), хотя для фосфорилмочевин **19, 20, 22** и **16** селективность в отношении пар тяжелых и легких лантанидов невелика. Значимую селективность проявляет только лиганд **21**. Коэффициенты распределения при экстракции этим соединением для Ho(III) и Yb(III) соответственно равны 1,07 и 0,88, а для La(III) и Nd(III) – 0,46 и 0,48, что позволяет рассматривать лиганд **21** как групповой экстрагент для разделения тяжелых и легких лантанидов.

Экстракционные свойства фосфорилмочевин фосфонатного типа **19-22** были сопоставлены также со свойствами одного из наиболее известных бидентатных экстрагентов – КМФО (**1**), изученными в тех же экспериментальных условиях (рисунок 10).

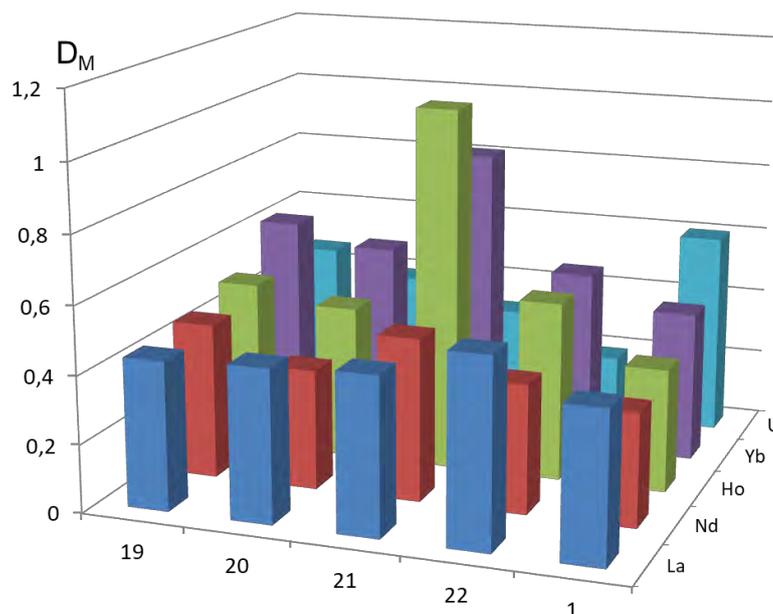
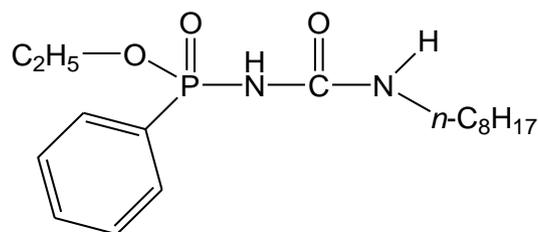


Рисунок 10 - Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III) и U(VI) при экстракции лигандами **19-22** и **1** (0,01 моль/л растворы в хлороформе) из 3,75 моль/л HNO₃, исходная концентрация нитратов лантанидов и уранила в водной фазе $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Эталонный **1** несколько лучше экстрагирует уран, чем все исследованные мочевины. В то же время коэффициенты распределения La(III) и Nd(III) для сравниваемых лигандов **19-22** и **1** находятся в одном диапазоне. Значимые различия для фосфонатов наблюдаются только при экстракции тяжелых лантанидов. Фосфорилмочевина **21** экстрагирует Ho(III) и Yb(III) существенно эффективнее, чем ее родственные фосфонатные соединения, а также эталонный лиганд **1** (рисунок 10).

Таким образом, фосфорилмочевина **21** в отличие от остальных лигандов фосфонатного типа **19**, **20**, **22** и эталонного **1**, может рассматриваться как групповой экстрагент для разделения тяжелых и легких лантанидов из азотнокислых сред в хлороформ.



21 – N-этоксифенилфосфорил-N'-*n*-октилмочевина

1.5 Механизм комплексообразования фосфорилмочевин с актинидами и лантанидами

Следующим этапом работы стало исследование комплексообразующей способности N-дифенилфосфорилированных моно- и бисмочевин по отношению к катионам *f*-элементов. Следует отметить, что, хотя комплексы тех или иных катионов, образующиеся при экстракции из кислой среды определенными лигандами, не всегда идентичны модельным комплексам, полученным при взаимодействии тех же компонентов в нейтральной среде, тем не менее, знание координационной химии лигандов должно существенно облегчать целенаправленный поиск наиболее эффективных и селективных экстрагентов [42, 43].

В работе Матросова Е.И. с коллегами [41] впервые синтезирована серия комплексов N-дифенилфосфорил-N'-*n*-октилмочевины **10** с типичными представителями актинидов и лантанидов, а также исследовано их строение. При взаимодействии эквимольных количеств фосфорилмочевины **10** с нитратами уранила, тория(IV) и европия(III) в смеси растворителей хлороформ–ацетонитрил образуются комплексы металл–лиганд состава 1 : 1, которые могут быть легко выделены из реакции удалением соответствующих растворителей и при необходимости – последующей перекристаллизацией.

Строение этих комплексов лиганда **10** с уранилом, торием(IV) и европием(III) было установлено методами ИК и ЯМР(^1H , ^{13}C и ^{31}P) спектроскопии. В результате ИК-спектральных исследований в работе [41] сделан вывод, что в комплексах N-дифенилфосфорил-N'-*n*-октилмочевины **10** с *f*-элементом принимают участие атомы кислорода как P=O, так и C=O фрагментов **10** (схема 1). При этом и в растворе, и в твердом виде эти комплексы существуют в виде хелатных структур с бидентатной координацией NO_3^- -анионов:

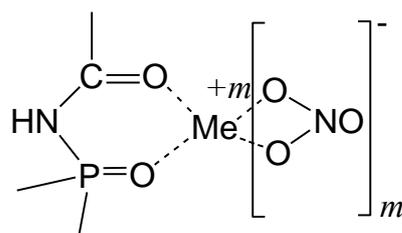
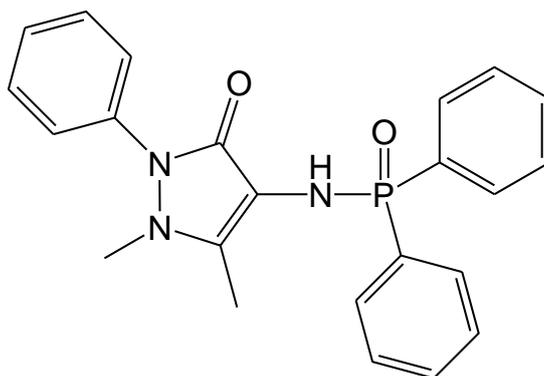


Схема 1 - Схема хелатной структуры бидентатной координации фосфорилмочевины с катионом металла.

На основе 4-аминоантипирина был синтезирован новый фосфорсодержащий лиганд – N-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-1,2-дигидропиразол-4-ил)-P,P-дифениламидофосфинат [**23-(L)**], его комплексы с нитратами ряда лантанидов и актинидов – $\text{NdL}(\text{NO}_3)_3$, $\text{ErL}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ThL}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ – и определено строение полученных соединений с использованием спектральных методов и РСА.



23- N-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-1,2-дигидропиразол-4-ил)-P,P-дифениламидофосфинат

Рентгенодифракционные исследования лиганда **23** и комплекса с уранилом проводили на дифрактометрах Bruker SMART APEX II CCD и Bruker KAPPA APEX II CCD соответственно (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F_{hkl}^2 . Атомы водорода амидогруппы в **23** и в комплексе с уранилом локализованы в разностных синтезах Фурье, а для остальных положения рассчитаны геометрически и уточнены в изотопном приближении по модели “наездника”. Анализ разностных синтезов Фурье показал, что в структуре комплекса **23** с уранилом в одной из независимых молекул атом урана разупорядочен по двум положениям. Уточнение позиций атома урана привело к значениям заселенностей для двух положений 0,87 и 0,13. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в таблице 4. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS.

Лиганд **23** хорошо растворим в хлороформе, хлористом метиле, ДМФА, ДМСО, плохо растворим в диэтиловом эфире, ацетонитриле и практически нерастворим в гексане, гептане, а также в воде. Прозрачные бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, были получены при изотермическом испарении раствора **23** в хлороформе.

Синтез комплексов **23** с неодимом, эрбием, торием, уранилом (общая методика). К раствору 403 мг (1 ммоль) **23** в 6 мл хлороформа прибавляли раствор 1 ммоль соответствующего нитрата металла в 6 мл ацетонитрила, упаривали до ~1/3 объема, приливали 8 мл диэтилового эфира, выпавший осадок отфильтровывали и сушили в вакууме (таблицы 5-8).

Прозрачные желтые кристаллы, пригодные для РСА, были получены при изотермическом испарении раствора комплекса **23** с уранилом в ацетонитриле. Все комплексы стабильны на воздухе, хорошо растворимы в хлороформе и хлористом метиле, практически не растворимы в бензоле, диэтиловом эфире, гексане, гептане, а также в воде.

Таблица 4 – Основные кристаллографические данные и параметры уточнения лиганда **23** и комплекса **23** с уранилом

Параметры	23	Комплекс 23 с уранилом
Брутто формула	$C_{23}H_{22}N_3O_2P$	$C_{23}H_{22}N_5O_{10}PU$
M	403,41	808,48
T, K	100	100
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Z	4 (1)	8 (2')
a, Å	12,6415(4)	17,3076(9)
b, Å	8,1807(3)	17,9267(9)
c, Å	20,3932(7)	18,5109(10)
α , град	90,00	90,00
β , град	102,5105(16)	104,8900(10)
γ , град	90,00	90,00
V, Å ³	2058,91(12)	5550,5(5)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,301	1,935
μ , см ⁻¹	1,58	59,7
F(000)	848	3106
$2\theta_{\text{max}}$, град	60	58
Число измеренных отражений	21263	59134

Продолжение таблицы 4

Число независимых отражений	5982	14730
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4230	11756
Количество уточняемых параметров	264	740
$R1$	0,0375	0,0305
$wR2$	0,0894	0,0726
$GOOF$	0,922	0,969
Остаточная электронная плотность, $e/\text{\AA}^3$ (max/min)	0,388/-0,279	1,752/-1,045

Таблица 5 - Комплекс $\text{NdL}(\text{NO}_3)_3$. Выход 73%. Светло-сиреневый порошок. $t_{\text{разл}} > 150^\circ\text{C}$

	C	H	N	P
Найдено, %	37,86	3,14	11,44	4,04
Для $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{NdO}_{11}\text{P}$ (M=733,68 г/моль)				
Вычислено, %	37,65	3,02	11,45	4,22

Таблица 6 - Комплекс $\text{ErL}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Выход 72%. Светло-розовый порошок. $t_{\text{разл}} > 135^\circ\text{C}$

	C	H	N	P
Найдено, %	35,97	3,17	10,38	3,75
Для $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{ErO}_{12}\text{P}$ (M=774,71 г/моль)				
Вычислено, %	35,66	3,12	10,85	4,00

Таблица 7 - Комплекс ThL(NO₃)₄ Выход 71%. Белый порошок.

$$t_{\text{разл}} > 155^{\circ}\text{C}$$

	С	Н	Н	Р
Найдено, %	31,14	2,52	10,98	3,47
Для C ₂₃ H ₂₂ N ₇ ThO ₁₄ P (M=883,48 г/моль)				
Вычислено, %	31,27	2,51	11,10	3,51

Таблица 8 - Комплекс UO₂L(NO₃)₂ Выход 76%. Светло-желтый порошок.

$$t_{\text{разл}} = 238,5\text{-}239,5^{\circ}\text{C} \text{ (хлороформ-ацетонитрил)}$$

	С	Н	Н	Р
Найдено, %	34,65	2,61	8,84	3,72
Для C ₂₃ H ₂₂ N ₅ UO ₁₀ P (M=797,46 г/моль)				
Вычислено, %	34,64	2,78	8,78	3,88

По данным РСА, конформация молекулы **23** – (L) в кристалле стабилизирована межмолекулярными водородными связями между карбонильной группировкой антипиринового цикла и амидным атомом водорода экзоциклического фосфамидного фрагмента с образованием centrosymmetric димера (рисунок 11). Прочность водородной связи в **23**, исходя из расстояния между донором и акцептором протона (N(1)⋯O(2A) 2,863(1) Å) (рисунок 11), фактически не отличается от соответствующего параметра в аналогичном Н-связанном димере в кристалле 4-(ацетиламида)антипирина (N⋯O 2,87 Å) [44]. Общий вид молекулы **23** представлен на рисунке 12, а основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в таблице 9. В ИК-спектре твердого лиганда **23** в области NH-колебаний наблюдается интенсивная полоса при 3150 см⁻¹, антипириновый цикл характеризуется интенсивными полосами групп C=O (1645 см⁻¹) и C=C (1590 см⁻¹), а полоса P=O-группы находится при 1210 см⁻¹. Эти спектральные данные соответствуют результатам РСА и указывают на

образование в твёрдом **23** межмолекулярной Н-связи N-H...O=C. В ИК-спектре раствора лиганда **23** в хлористом метиле полосы колебаний NH и C=O групп смещаются в высокочастотную область до 3370 и 1665 см⁻¹ соответственно, при этом полоса P=O сохраняет свое значение – 1210 см⁻¹ (таблица 10). Наблюдаемые в ИК-спектре раствора **23** полосы NH и C=O групп несколько понижены относительно полос свободных групп N-H (~3400 см⁻¹) [45] и C=O (1680 см⁻¹) [46], что можно связать с образованием в растворе слабой внутримолекулярной водородной связи (рисунок 11).

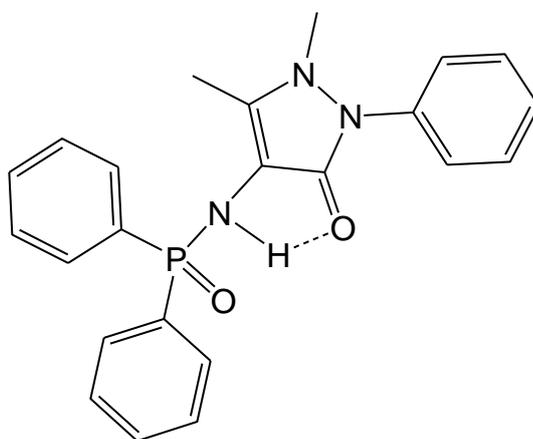
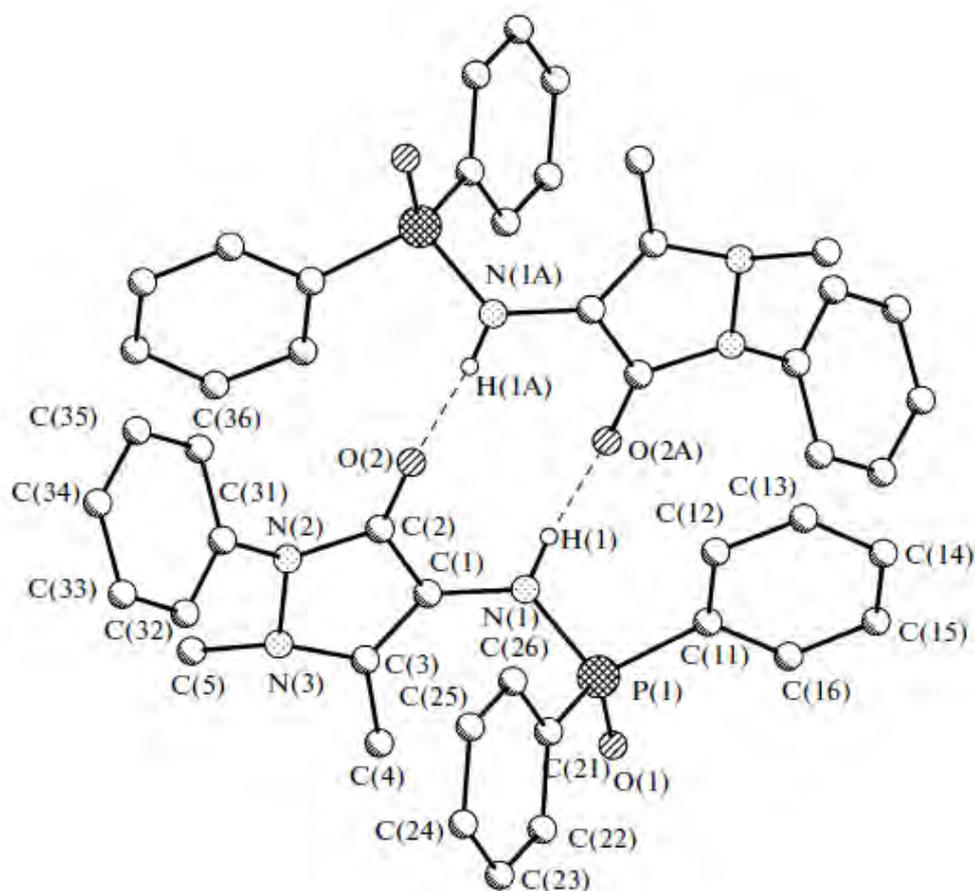


Рисунок 11 - Схема внутримолекулярной водородной связи лиганда **23**

Рисунок 12 - Общий вид лиганда **23**

По результатам проведенного рентгенодифракционного исследования комплекса $\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ показано, что комплекс кристаллизуется в виде сольвата с одной молекулой ацетонитрила на две независимые молекулы комплекса (рисунок 13). Поскольку эти две независимые молекулы в кристалле различаются независимо (разворотом фенильных заместителей), то в дальнейшем будем рассматривать только одну из них, в которой не наблюдается разупорядочения. В комплексе $\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ уранил координирует два нитрат аниона и один лиганд. Лиганд в комплексе выступает в качестве бидентатного: координирован атом металла через атомы кислорода фосфорильной и карбонильной групп. Нитрат-анионы также бидентатно координированы атомом металла симметричным образом.

Таблица 9 - Основные длины связей и валентные углы в кристалле лиганда **23** и комплекса $UO_2L(NO_3)_2$

Связь	23	$UO_2L(NO_3)_2$
	d, Å	
U(1)-O(1U)		1,758(3)/1,749(3)
U(1)-O(2U)		1,765(3)/1,790(3)
U(1)-O(1)		2,325 (3)/2,285(3)
U(1)-O(2)		2,347(3)/2,422(3)
U(1)-O(11)		2,521(3)/2,494(3)
U(1)-O(22)		2,522(3)/2,531(3)
U(1)-O(12)		2,525(3)/2,529(3)
U(1)-O(21)		2,540(3)/2,540(3)
P(1)-O(1)	1,4817(9)	1,498(3)/1,496(3)
P(1)-N(1)	1,6557(10)	1,637(3)/1,639(3)
P(1)-C(11)	1,7951(12)	1,774(4)/1,786(5)
P(1)-C(21)	1,8070(13)	1,795(4)/1,794(4)
O(2)-C(2)	1,2402(15)	1,267(4)/1,283(5)
N(1)-C(1)	1,4095(15)	1,418(5)/1,419(5)
N(2)-C(2)	1,3842(16)	1,363(5)/1,362(5)
N(2)-N(3)	1,4089(14)	1,390(4)/1,393(5)
N(2)-C(31)	1,4246(15)	1,430(5)/1,428(5)
C(1)-C(3)	1,3573(17)	1,379(6)/1,382(5)
C(1)-C(2)	1,4475(17)	1,412(5)/1,405(6)
N(3)-C(3)	1,3891(15)	1,352(5)/1,343(6)
N(3)-C(5)	1,4726(15)	1,460(5)/1,451(5)
C(3)-C(4)	1,4857(17)	1,482(5)/1,483(5)
Угол	ω, град	
O(1)P(1)N(1)	115,42(16)	118,19(5)/116,91(18)

Продолжение таблицы 9

O(1)P(1)C(11)	110,63(18)	110,18(6)/110,4(2)
N(1)P(1)C(11)	104,61(18)	104,50(5)/103,77(19)
O(1)P(1)C(21)	106,96(18)	111,01(6)/110,15(19)
N(1)P(1)C(21)	107,23(18)	102,54(5)/105,54(18)
C(11)P(1)C(21)	112,06(18)	109,93(6)/109,77(19)
C(1)N(1)P(1)	117,3(3)	124,07(8)/119,4(3)
C(2)N(2)N(3)	109,3(3)	110,28(9)/108,2(3)
C(2)N(2)C(31)	127,9(3)	124,86(11)/127,7(3)
N(3)N(2)C(31)	120,7(3)	117,61(10)/124,0(3)
C(3)N(3)N(2)	108,1(3)	105,92(9)/121,7(4)
C(3)N(3)C(5)	126,4(4)	120,12(10)/128,5(4)
N(2)N(3)C(5)	119,2(3)	113,24(9)/108,8(3)
C(3)C(1)N(1)	127,1(3)	129,15(11)/126,5(4)
C(3)C(1)C(2)	108,4(3)	108,52(10)/107,7(4)
N(1)C(1)C(2)	124,4(3)	121,93(11)/125,5(4)
O(2)C(2)N(2)	123,1(3)	125,19(11)/121,7(4)
O(2)C(2)C(1)	130,9(4)	129,98(11)/131,2(4)
N(2)C(2)C(1)	105,9(3)	104,78(10)/107,0(3)
C(1)C(3)N(3)	108,2(3)	109,93(11)/108,2(4)
C(1)C(3)C(4)	129,6(4)	129,95(11)/129,4(4)
N(3)C(3)C(4)	122,2(4)	120,01(11)/122,2(4)

Необходимо учесть, что в таблице 9 для комплекса $\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ даны два значения для двух независимых молекул.

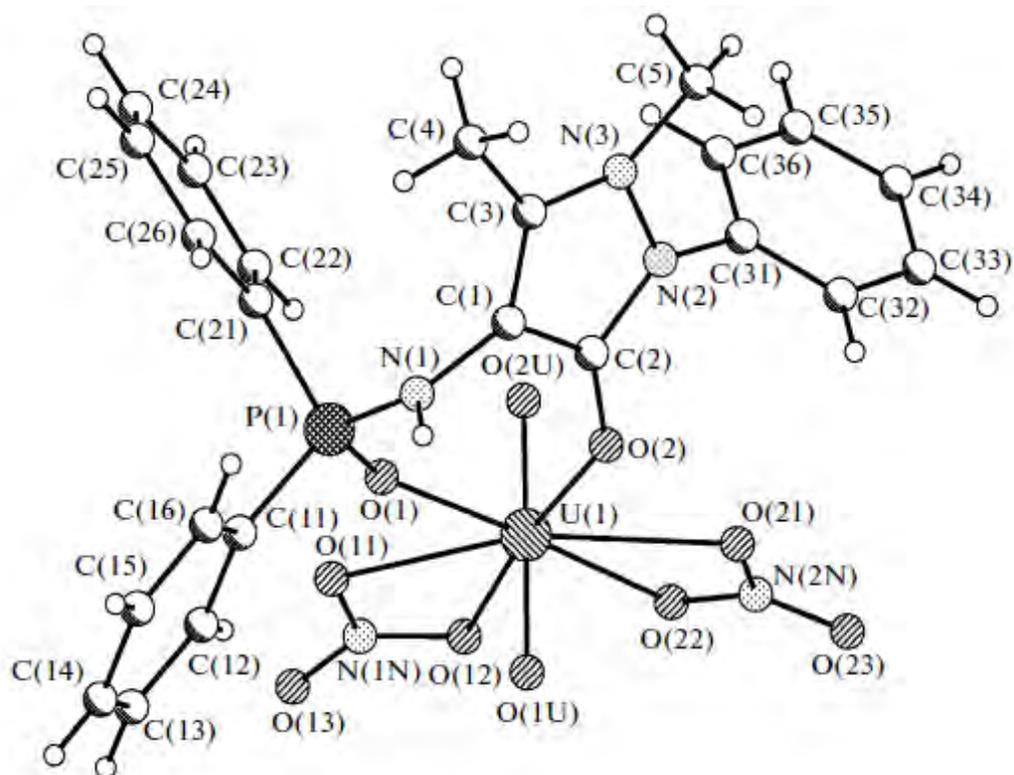


Рисунок 13 - Общий вид одной из независимых молекул комплекса
UO₂L(NO₃)₂

Таким образом, координационное число урана в комплексе UO₂L(NO₃)₂ равно восьми, а координационный полиэдр можно описать как незначительно искаженную гексагональную бипирамиду а атомами кислорода уранила в аксиальных положениях (рисунок 13). Расстояния U-O в экваториальной плоскости варьируется в достаточно широком интервале 2,325(3)-2,540(3) Å с систематическим удлинением связей с нитрат-анионом. Кратчайшее расстояние наблюдается для фосфорильной группы, тогда как для карбонильной оно незначительно удлинено до 2,347(3) Å. Геометрия фрагмента близка к ожидаемой: угол O(1U)U(1)O(2U) близок к линейному (177,3(1)°), а расстояния U(1)-O(1U) и U(1)-O(2U) равны 1,758(3) и 1,765(3) Å соответственно.

Влияние координации атомами металла на геометрию лиганда в первую очередь проявляется в ожидаемом изменении взаимного расположения

фосфорильной и карбонильной групп с транс- на цис- (значения псевдоторсионного угла O(1)P(1)C(2)O(2) изменяются с 157,2° до -28,3°). Также происходит изменение взаимного расположения амидогруппы по отношению к плоскости 5-членного цикла. Так, в лиганде **23** значение торсионного угла H(1N)N(1)C(1)C(2) равно 56°, тогда как в комплексе оно составляет 99,7°.

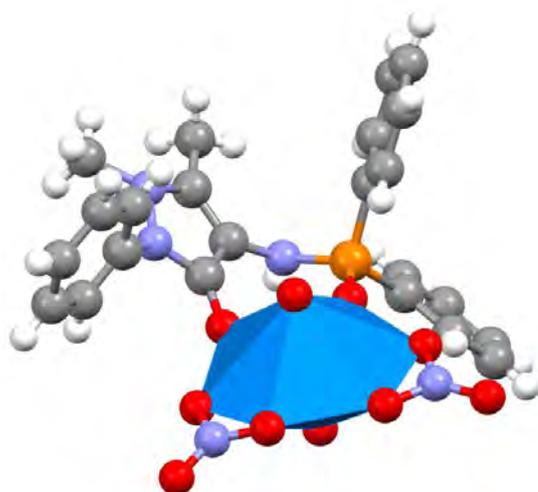


Рисунок 14 - Общий вид одной из независимых молекул комплекса



Наблюдаемое изменение конформации и удлинение связей P=O и C=O на 0,015 и 0,02 Å соответственно в результате координации приводят к существенному перераспределению длин связей в 5-членном цикле, а также к изменению конфигурации атомов азота. Действительно, сумма валентных углов для атома N(3) в лиганде и в комплексе составляет 339,2° и 353,7°, а для атома N(2) – 352,8° и 357,9° (таблица 9).

Из сравнения длин связей в цикле можно сделать закономерный вывод, что координация атомом металла приводит к значительному усилению сопряжения карбонильной группы с атомами C(2) и N(2) и связи C(1)-C(3) с атомом N(3). Действительно, помимо уплощения атомов азота в комплексе наблюдается существенное сокращение связей C(2)-C(1), C(2)-N(2) и C(3)-

N(3) и удлинение связи C(1)-C(3) по сравнению с соответствующими значениями в лиганде (таблица 9). Помимо этого на характер сопряжения в цикле, по-видимому, оказывает влияние и взаимодействие с амидогруппой, *p*-орбиталь которой в комплексе ортогональна π -системе цикла. Изменения взаимодействия π -системы цикла с амидогруппой хорошо согласуется с удлинением связи N(1)-C(1) в комплексе по сравнению с лигандом.

Анализ кристаллической упаковки показал, что в обеих исследованных структурах, за исключением межмолекулярных N-H \cdots O связей, все контакты отвечают обычным ван-дер-ваальсовым взаимодействиям. В кристалле комплекса N-H-группа одной независимой молекулы, тогда как последняя вовлечена во взаимодействие с нитрат-анионом (N(1') \cdots O(21') 2,915(2) Å) первой. В результате в кристалле соединения можно выделить H-связанные цепочки, построенные из чередующихся независимых молекул.

В ИК-спектрах твердых комплексов NdL(NO₃)₃, ErL(NO₃)₃·H₂O, ThL(NO₃)₄ и UO₂L(NO₃)₂ (в таблетках KBr) наблюдается низкочастотное смещение полос функциональных групп C=O и P=O на 50-65 и 40-70 см⁻¹ соответственно (таблица 10), что указывает на их координацию атомами металла. Одновременно со смещением этих полос происходит симбатное (на 15-35 см⁻¹) понижение полосы C=C антипиринового цикла. Такое смещение полосы C=C может быть связано с удлинением связи C=C гетероцикла лиганда, которым, согласно данным РСА комплекса UO₂L(NO₃)₂, сопровождается процесс комплексообразования. Максимальное смещение полос P=O (70 см⁻¹), C=O (65 см⁻¹) и C=C (35 см⁻¹) наблюдается в ИК-спектре комплекса ThL(NO₃)₄, что свидетельствует об образовании наиболее прочных координационных связей лиганд-металл в случае Th(IV). В спектрах комплексов NdL(NO₃)₃, ErL(NO₃)₃·H₂O, ThL(NO₃)₄ и UO₂L(NO₃)₂ имеются также интенсивные полосы 1500-1530 и 1290-1300 см⁻¹ бидентатно координированных NO₃-групп [45]; при этом полоса аниона NO₃⁻ (~1380 см⁻¹)

в спектрах отсутствует. Группа UO_2^{2+} в спектре $\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ характеризуется полосой $\text{U}=\text{O}$ колебаний при 940 см^{-1} [46].

Таблица 10 - Основные частоты колебаний (см^{-1}) в ИК-спектрах лиганда **23** и его комплексов $\text{NdL}(\text{NO}_3)_3$, $\text{ErL}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ThL}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$

Соединение	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{P}=\text{O})$
23 (KBr)	3150	1645	1590	-	-	1210
23 (CH_2Cl_2)	3370	1665	1590	-	-	1210
$\text{NdL}(\text{NO}_3)_3$	3300	1620	1570	1500	1300	1160
$\text{ErL}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3300	1625	1575	1500	1300	1170
$\text{ThL}(\text{NO}_3)_4$	3320	1610	1555	1515	1295	1140
$\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$	3305	1610	1565	1520	1295	1160

Таким образом, по данным ИК-спектров и РСА, Взаимодействие лиганда **23** с нитратами неодима(III), эрбия(III), тория(IV) и уранила приводит к молекулярным комплексам, в которых **23** проявляет бидентатную координацию за счет фосфорильной и карбонильной групп с образованием семичленных хелатных циклов (схема 2):

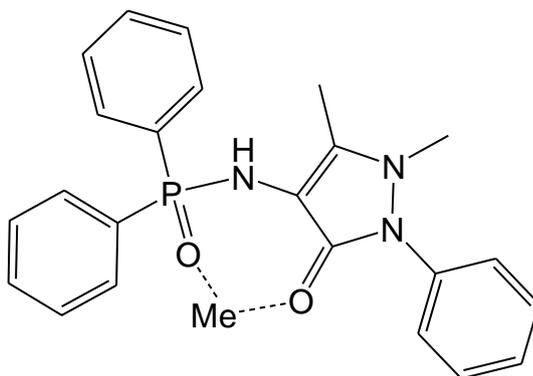
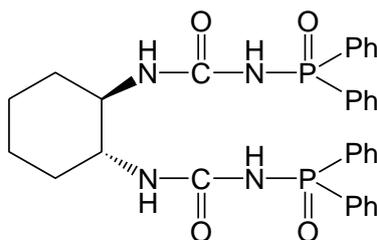


Схема 2 - Схема бидентатной координации лиганда **23** к металлу.

В ИК-спектрах комплексов $\text{NdL}(\text{NO}_3)_3$, $\text{ErL}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ThL}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ в растворе CD_3CN по сравнению со спектрами твердых комплексов положение полос функциональных групп ($\text{C}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$ и NO_3) меняется незначительно, при этом полоса свободной $\text{P}=\text{O}$ -группы в спектрах отсутствует, т.е. в растворе сохраняется хелатная структура твердых комплексов $\text{NdL}(\text{NO}_3)_3$, $\text{ErL}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ThL}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$.

С целью создания новых типов олигодентатных нейтральных фосфоразотсодержащих лигандов для актининов и лантанидов были синтезированы бисмочевины. Было установлено, что потенциально тетрадентатная терминально бисдифенилфосфорилированная бисмочевина **24** с нитратами уранила, тория(IV), неодима(III) и эрбия(III) также образует стабильные комплексы состава металл-лиганд 1:1.



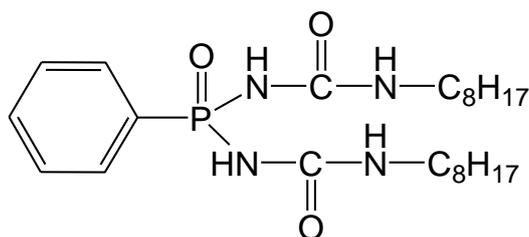
24 - 1,2-Бис[N' -(дифенилфосфорил)уреидо]циклогексан

По данным ИК-спектров, дентатность лиганда в этих комплексах не достигает максимально возможно величины. Так, в ИК-спектрах комплексов $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Er}(\text{III})$ и $\text{Th}(\text{IV})$ наряду с полосами валентных колебаний координированных $-\text{CO}$ и $-\text{PO}$ групп имеется полоса некоординированной карбонильной группы при 1690 см^{-1} . Эти результаты позволяют сделать вывод, что в данных комплексах лиганд **24** проявляет тридентатную координацию за счет обеих $-\text{PO}$ групп и лишь одной из $-\text{CO}$ групп.

Плохая растворимость полученных комплексов в обычных органических растворителях, таких как хлороформ, ацетонитрил и ацетон, позволяет предположить наличие хелатных мостиковых структур. В случае комплекса с нитратом уранила, бисмочевина **24** действует как бидентантный

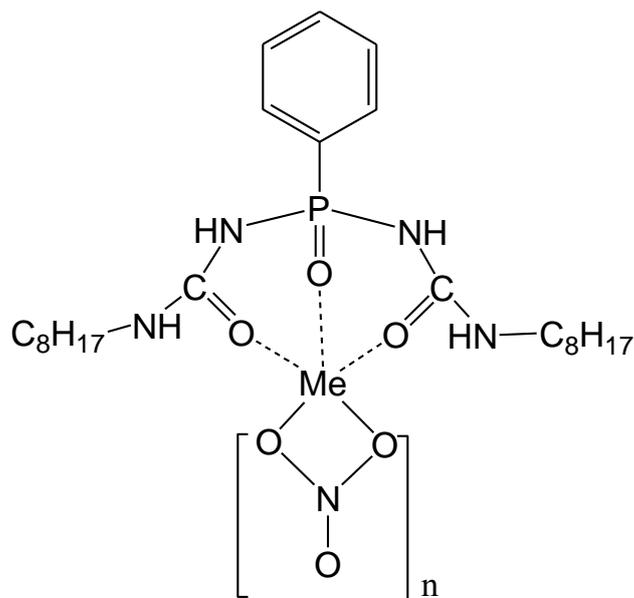
лиганд, причем только одна из двух дифенилфосфорилмочевинных фрагментов молекулы этой бисмочевины участвует в координации с металлом, с помощью карбонильной и фосфорильной групп.

В ходе исследований были синтезированы фенилфосфорилбисмочевины **25** в две стадии из доступного и дешевого фенилдихлорфосфоната. На первой стадии этот дихлорангидрид был превращен в соответствующий фосфорный диизоцианат, который при обработке первичными и вторичными аминами давал фосфорилбисмочевины.



25 – фенилфосфорилбисоктилмочевина

На основе лиганда **25** были получены комплексы металл-лиганд 1:1 с нитратами неодима, эрбия, тория и уранила. Согласно данным ИК-спектроскопии, в полученных комплексах, бисмочевины действуют как тридентантные лиганды. Две C=O и одна P=O группы участвуют в координации металла, NO₃⁻ группы во всех комплексах являются бидентантными (схема 3):



Me = Nd(III), Er(III), Th(IV), UO₂(II)

Схема 3 - Схема тридентатной координации лиганда **25** к металлу.

Комплексы исследованы в твердой фазе (таблетки KBr) и в CD₃CN, при этом в растворе сохраняется структура твердых комплексов. На La(III), Nd(III), Th(IV) и U(VI) было проведено исследование экстракции из азотнокислых сред 0,05 моль/л растворами лиганда **25** из азотнокислых сред. Фосфорилсодержащий лиганд **25** способен извлекать актиниды из растворов азотной кислоты, в то время как лантаниды в азотнокислых средах не экстрагируются (рисунок 14).

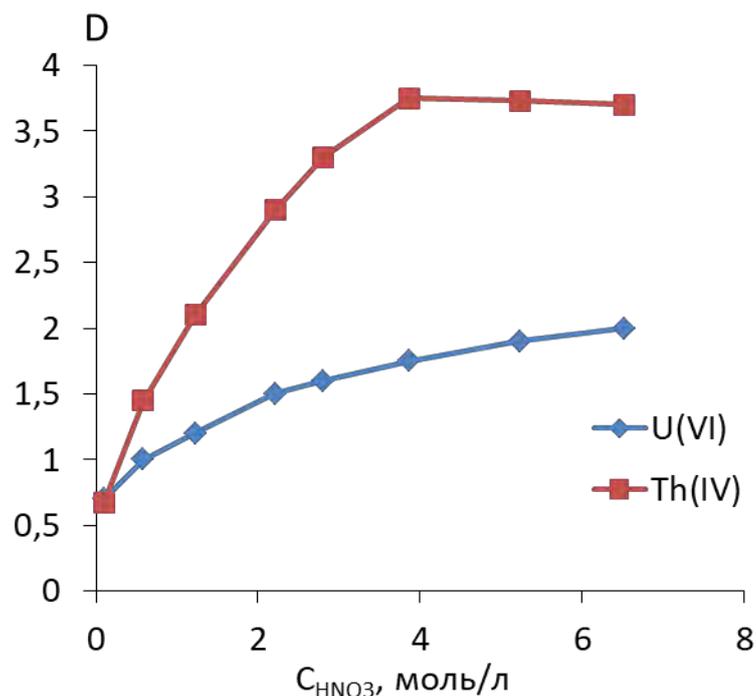


Рисунок 14 - Экстракция Th(IV) и U(VI) 0,05 моль/л раствором 25 в хлороформе из азотнокислых сред

Таким образом, в ходе исследований были получены примеры комплексов нового перспективного класса фосфорорганических лигандов - N-дифенилфосфорилированные мочевины, с катионами актиноидов и лантаноидов, изучены их спектральные и рентгеноструктурные характеристики и сделаны выводы о возможном строении этих комплексов.

1.6 Экстракция актиноидов и лантаноидов из многокомпонентных модельных растворов

Долгоживущие радионуклиды, присутствующие в высокоактивных отходах (ВАО), образующихся после переработки отработавшего ядерного топлива, представляют собой серьезную экологическую проблему. ВАО

обычно содержат неэкстрагированные U, Pu и основную часть минорных актинидов (МА), такие как Am, Np, Cm. Долгосрочная радиационная опасность ВАО обусловлена МА и множеством долгоживущих продуктов деления, таких как ^{99}Tc , ^{107}Pd , ^{93}Zr , ^{129}I , ^{135}Cs , ^{137}Cs и ^{90}Sr . Известный три-*n*-бутилфосфат, который используется при переработке отработавшего ядерного топлива, не пригоден для извлечения минорных актиниды из ВАО. С этой целью были разработаны бидентатные фосфорорганические экстрагенты на основе амидов и оценено извлечение актинидов и лантаноидов из ВАО [46-49].

Для сопоставления экстракционной способности *N*-дифенилфосфорил-*N'*-*n*-октилмочевины **10**, наиболее эффективного представителя этого класса соединений, с лучшими представителями карбамоилфосфиноксидов – дифенил(*N*-*n*-октилкарбамоилметил) **5** и дифенил(*N*-,*N*-дibuтилкарбамоилметил)-фосфиноксидом **1** провели экстракцию урана(VI) и тория(IV) в одинаковых условиях эксперимента. В таблице 11 показано, что фосфорилмочевина **10** является более эффективным экстрагентом как для урана(VI), так и для тория(IV), по сравнению с приведенными фосфиноксидами. Этот эффект наиболее выражен при экстракции урана(VI).

Таблица 11 - Экстракция урана(VI) и тория(IV) 0,05 моль/л растворами лигандов **10**, **5** и **1** в хлороформе из 2,81 моль/л азотной кислоты.

Соединение	D	
	U(VI)	Th(IV)
10	70	24
5	4,5	19
1	1,3	1,8

Одной из ключевых характеристик, определяющих применимость того или иного экстрагента для эффективного обращения с кислотными

радиоактивными отходами, является его избирательность по отношению к целевым *f*-элементам на фоне присутствующих в этих отходах солей других металлов, таких как Fe(III), Ni(II) и Cr(III). К сожалению, “фоновая” неселективная экстракция *f*-элементов характерна для многих известных экстрагентов, включая карбамоилметилфосфиноксиды. В связи с этим важно было определить степень селективности новых фосфорорганических экстрагентов - N-дифенилфосфорилированных мочеви.

Таблица 12 - Экстракция европия(III) 0,1 моль/л растворами 10 и 5 из азтнокислых сред в присутствии Fe(III), Al(III), Ni(II), Cr(III), Ca(II) и Mg(II) в диапазоне концентраций от 0,04 до 1 моль/л

С _{НNO₃} , моль/л	D _{Eu}	
	10	5
0,5	2,0	0,03
1,0	5,2	0,04
2,0	34	0,06
3,0	51	0,11
4,0	48	0,09
5,0	46	0,07

Для определения селективности N-дифенилфосфорил-N'-н-октилмочевины (экстрагент **10**) использовался 0,1 моль/л раствор этого экстрагента в хлороформе для извлечения Eu(III) из 3 моль/л HNO₃ на фоне различных солей металлов. Обнаружено, что, несмотря на присутствие солей различных металлов, степень извлечения Eu(III) остается высокой (98%) при определенных концентрациях солей. Так, для железа(III), алюминия, никеля(II) и хрома(III) эта концентрация составляет 0,1 моль/л, для кальция и магния - 1 моль/л таблица 12.

Далее исследовали экстракцию U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III) и Eu(III) 0,05 моль/л раствором **10** в хлороформе из модельного азотнокислого раствора (2,5 моль/л) в присутствии примесных элементов (таблица 13).

Таблица 13 - Экстракция U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III) и Eu(III) 0,05 моль/л раствором **10** в хлороформе из модельного азотнокислого раствора (2,5 моль/л) в присутствии примесных элементов

Металл	Содержание металла в водной фазе, г/л		Степень извлечения, %
	До экстракции	После экстракции	
UO ₂ ²⁺	0,3	0,004	98,7
Th ⁴⁺	0,005	0,0002	96
ΣРЗЭ (La, Nd, Eu)	2,000(средн.)	0,0630(средн.)	96,8
Fe ³⁺	5,0	4,9	1,96
Zr ⁴⁺	0,2	0,19	2
Mo ⁴⁺	0,2	0,19	2
Al ³⁺	10,0	9,800	1,96
Ni ²⁺	3,0	2,940	1,97
Cr ³⁺	1,0	0,98	2
Mn ²⁺	1,0	0,9	2
Ca ²⁺	2,0	1,96	1,95
Na ⁺	10,0	9,8	1,96

Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) показал (таблица 13), что при использовании фосфорилмочевины 10 солеобразующие элементы извлекаются незначительно, в то время как U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III) и Eu(III) в присутствии этих элементов экстрагируется

практически полностью, что подтверждает высокую эффективность и селективность фосфорилмочевины **10**.

1.7 Реэкстракция

Важным этапом схемы выделения радиоактивных элементов является их реэкстракция из технологических растворов. Показано, что в случае фосфорилмочевины **10** полная реэкстракция U(VI), Th(IV), Am(III) и Eu(III) достигается в одну стадию действием 10 % раствором гидрокарбоната аммония или 0,2 % раствором оксиэтилиденбисфосфоновой кислоты при отношении фаз 1:1 за 3 мин.

В тоже время достаточно простой прием реэкстракции U(VI), Th(IV) и Eu(III), а потенциально также и Am(III), который ведет себя аналогично Eu(III), может быть осуществлен за счет использования растворов азотной кислоты в малых концентрациях (≤ 1 моль/л, рисунок 15).

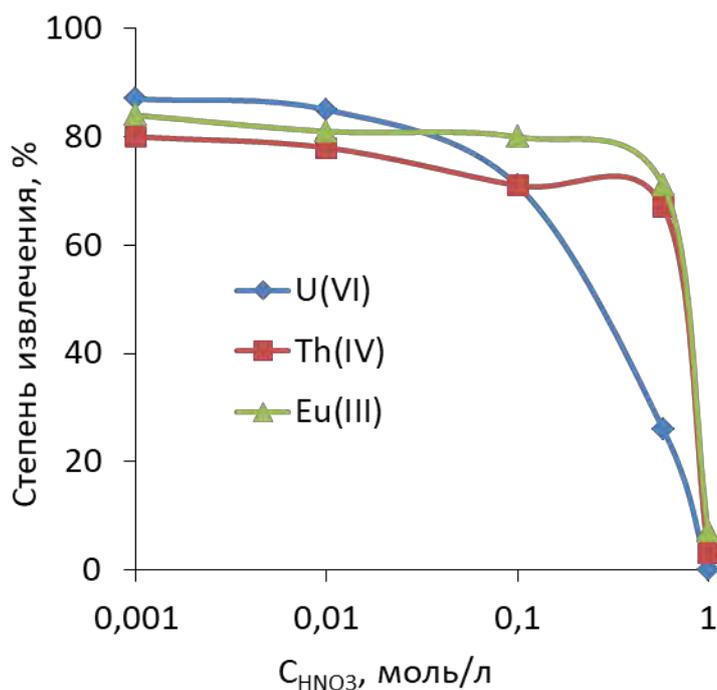
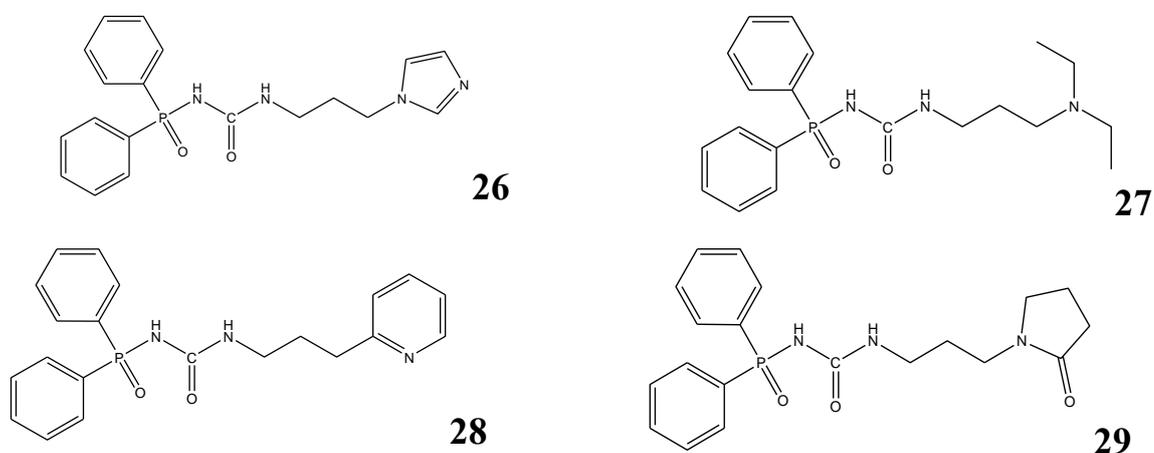


Рисунок 15 - Резэкстракция U(VI), Th(IV) и Eu(III) из органической фазы после экстракции лигандом **10** растворами азотной кислоты разной концентрации.

Для полного извлечения металлов, экстрагированных в органическую фазу, если отсутствует задача их разделения, достаточно проконтактировать нагруженную органическую фазу раствором азотной кислоты с концентрацией до 0,1 моль/л. В случае реализации процесса фракционирования в многостадийном динамическом режиме при резэкстракции оптимальным является применение 0,5 моль/л раствора азотной кислоты. В этом случае удастся извлечь примерно 26 % U(VI) и 71 % Eu(III), а также около 67 % Th(IV), что дает предпосылки на возможность фракционирования актинидов и лантанидов на стадии резэкстракции.

1.8 Экстракционные свойства дифенилфосфорилмочевин с алифатическими ω -азотсодержащими радикалами



Соединения **26-29** входят в состав элементоорганических лигандов класса фосфорилмочевин. Способность этих лигандов **26-29** к комплексообразованию с актинидами и лантанидами, определяется не только природой заместителей у фосфорильной группы, но и у терминального атома азота с образованием потенциально тридентатной координации [50]. Представляло интерес изучить влияние этого фактора на экстракционные свойства лигандов **26-29** по отношению к ряду актинидов и лантанидов.

Введение в структуру фосфорилмочевины алкилимазодольного фрагмента приводит при экстракции к выявлению кислотного характера взаимодействия лиганда **26** ураном(VI). Как следует из рисунка 16 при экстракции урана(VI) 0,01 моль/л раствором лиганда **26** в хлороформ значения коэффициентов распределения (D_U) уменьшаются с ростом концентраций HNO_3 . В диапазоне концентраций азотной кислоты от 0,01 до 2 моль/л экстракционная способность лиганда **26** к лантану(III) также как и урану(VI) снижается. Однако в области концентраций до 1 моль/л HNO_3 уран(VI) и лантан(III) извлекаются почти одинаково (на ~15%), то с ростом

концентрации азотной кислоты уран(VI) практически не извлекается в хлороформ, а зависимость D_{La} проходит через минимум в области около 2 моль/л азотной кислоты. В аналогичных условиях эксперимента экстракционная способность лиганда **26** по отношению к Th(IV), Nd(III), Ho(III) и Yb(III), напротив, растёт. Причем эти металлы по сравнению с U(VI) и La(III) экстрагируются значительно лучше, так Th(IV) и Nd(III) извлекаются в органическую фазу на ~35%, а Ho(III), Yb(III) – на ~40%.

Поведение урана (VI) при экстракции лигандом **26** значительно отличается от поведения тория и лантаноидов. Хотя координация иона уранила с кислородом фосфиноксидного лиганда сохраняется, наблюдаются различия в типе связывания лиганда и образовании более энергетически выгодного гидратированного комплекса. $UO_2(H26)_2NO_3H_2O$. В то время как торий и лантаниды экстрагируются, образуя в органической фазе комплексы типа $M(H26)_2(NO_3)_x$.

При экстракции ряда исследуемых актинидов и лантанидов 0,01 моль/л раствором соединения **27** в хлороформе коэффициенты распределения растут уже во всем диапазоне концентраций азотной кислоты (рисунок 17). Соединение **27**, в молекуле которой у терминального атома азота содержится радикал с ω -диэтиламинной группировкой, при экстракции U(VI), Th(IV) и лантанидов проявляет свойства нейтрального соединения.

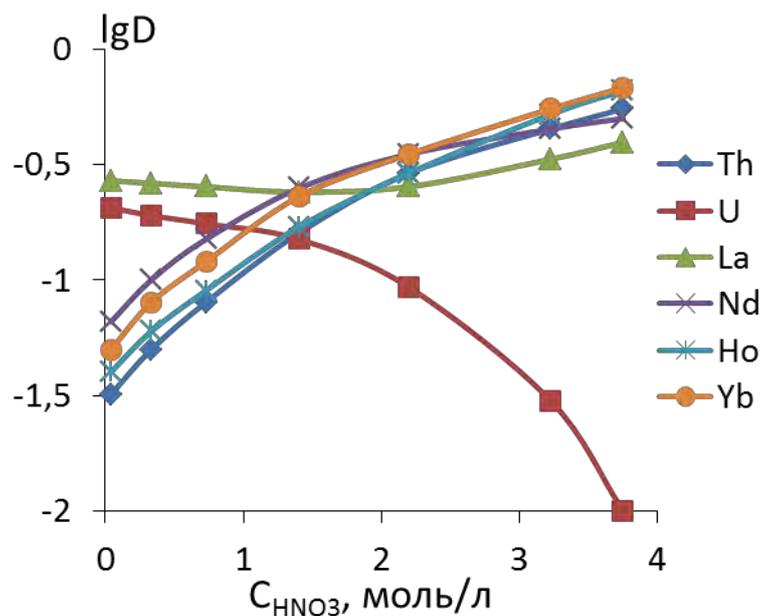


Рисунок 16 - Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III), и Yb(III) при экстракции 0,01 моль/л раствором лиганда **26** в хлороформе.

В области концентраций HNO_3 от 2 до 4 моль/л исследуемые лантаниды экстрагируются в раствор лиганда **27** в хлороформе немного лучше по сравнению с U(VI), Th(IV) (рисунок 17). Так, степень извлечения лантанидов в области 4 моль/л HNO_3 в одну стадию составляет ~30%, в то время как экстракционная способность лиганда **27** по отношению к U(VI), Th(IV) ~15% (рисунок 17).

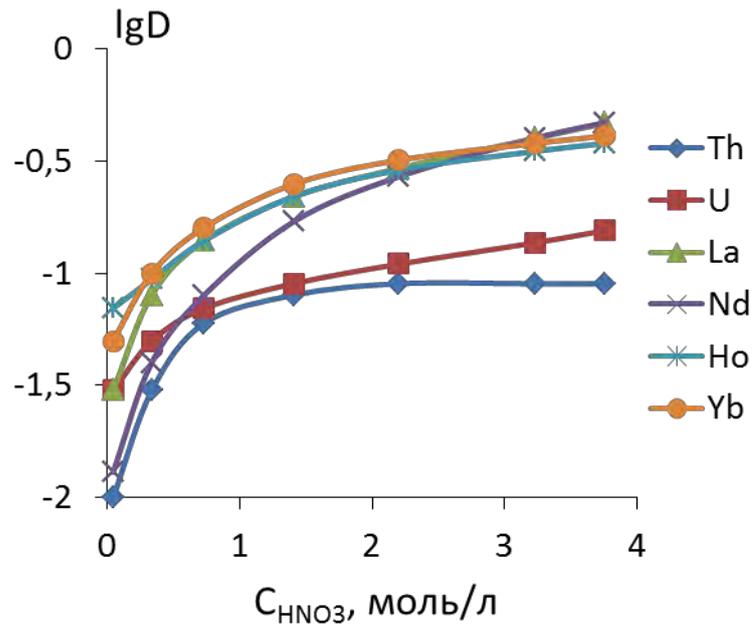


Рисунок 17 - Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III), и Yb(III) при экстракции 0,01 моль/л раствором лиганда **27** в хлороформе.

Соединение **28**, в терминальную часть молекулы которой встроены ω -(пирид-2-ил)пропильный радикал, проявляет основные свойства. При экстракции трехвалентных лантанидов 0,01 моль/л раствором лиганда **28** в хлороформе коэффициенты распределения растут с повышением кислотности среды более резко, по сравнению с лигандом **27**. При этом, как и в случае с лигандом **27**, экстракционная способность фосфорилмочевины **28** по отношению к лантанидам несколько выше, чем к актинидам (рисунок 18). La(III), Nd(III), Ho(III), и Yb(III) в области концентраций от 2 до 4 моль/л HNO_3 извлекаются в одну стадию на ~30%; Th(IV) в этих условиях экстрагируется лишь незначительно. Коэффициенты распределения урана(VI) D_U растут с увеличением кислотности среды с разной скоростью, так до 1,5 моль/л HNO_3 рост D_U незначителен, но с дальнейшим повышением концентрации HNO_3 коэффициенты распределения урана сравнимы с D лантанидов (рисунок 18).

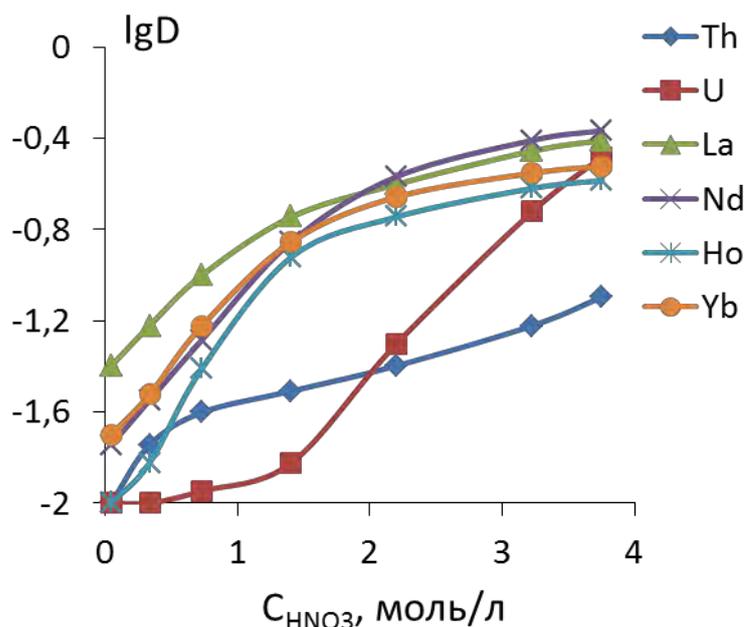


Рисунок 18 - Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III), и Yb(III) при экстракции 0,01 моль/л раствором лиганда 28 в хлороформе.

Иная картина наблюдается при экстракции актинидов и лантанидов 0,01 моль/л раствором соединения **29** в CHCl_3 (рисунок 19). Экстракционная способность лиганда **29**, содержащего у терминального атома азота ω -(2-оксопирролидино)пропильный фрагмент, по отношению и к актинидам и к лантанидам оказалась значительно выше по сравнению с другими описанными в данной работе производными N-(дифенилфосфорил)мочевин, причем U(VI) и Th(IV) извлекаются эффективнее лантанидов. Лантаниды, 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 коэффициентами распределения 4,5 и 3,9, соответственно, что составляет около 80% экстракции в одну стадию.

Наблюдается также симбатный рост коэффициентов распределения и актинидов, и лантанидов при повышении концентрации азотной кислоты.

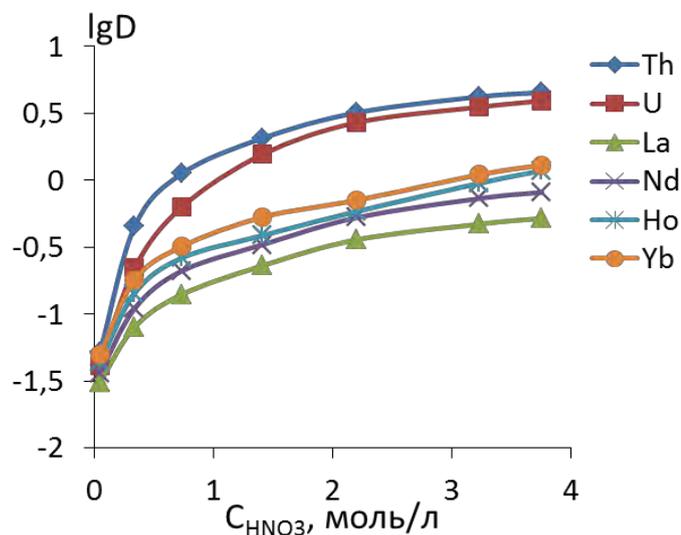


Рисунок 19 - Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III), и Yb(III) при экстракции 0,01 моль/л раствором лиганда **29** в хлороформе.

Методом сдвига равновесия (рисунок 20) был определен состав экстрагируемых комплексов урана(VI), тория(IV) и неодима(III) с лигандом **29**, содержащим ω -(2-оксопирролидино)пропильный радикал.

Сольватное число для урана(VI) близко к 2, для тория – 1,5, а для неодима – 1. Следовательно, в указанных условиях неодим(III) экстрагируются в виде моносольвата, торий(IV) – моно- и дисольватом, а уран(VI) – в виде дисольвата:



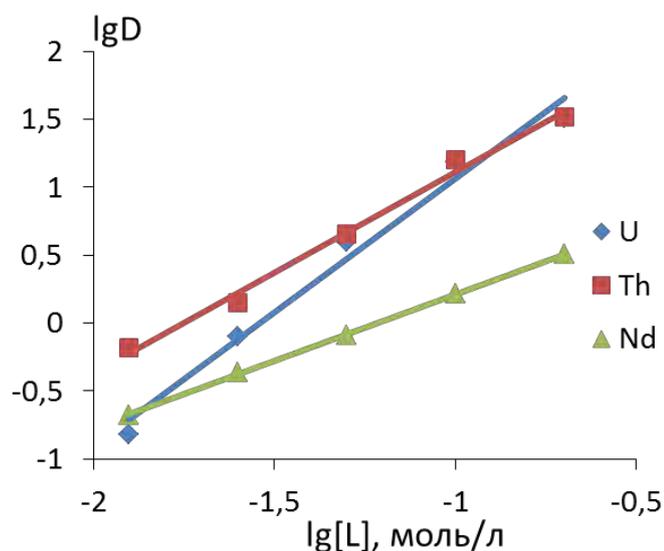


Рисунок 20 - Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения урана(VI), тория(IV) и неодима(III) от логарифма концентрации лиганда **29**.

Для объяснения различий в экстракционной способности серии лигандов было проведено квантово-химическое моделирование структуры и энергии координации ионов *f*-элементов с лигандной молекулой **29** с использованием метода теории функционала плотности (DFT). Предварительное исследование лигандной молекулы показало, что максимальный отрицательный заряд (таблица 14) приходится на атом кислорода фосфиноксидной группы, в то время как атомы азота имеют самые низкие отрицательные заряды. Несмотря на то, что атомы кислорода двух карбонильных групп имеют близкие отрицательные заряды, они не эквивалентны. Атом кислорода карбоксамидной группы несет несколько больший отрицательный заряд по сравнению с атомом кислорода карбамидного фрагмента, что делает его привлекательной позицией для дальнейшей координации иона металла.

Таблица 14 - Заряды по Хиршфелду на некоторых гетероатомах (q)

PO	Карба- мидный CO	Амидный CO*	Амидный N	Карбамидный NHR	Карбамидный NHP
-0,3346	-0,2610	-0,2694	-0,0204	-0,0819	-0,1318

Координация лиганда **29** с ионом уранила возможна по трем различным типам: монодентатная, бидентатная и тридентатная. Все эти типы координации могут быть осуществлены при образовании комплексов с ионом уранила (таблица 15). Энергия взаимодействия лиганда **29** с ионом уранила, катионом $UO_2(NO_3)^+$ и молекулой $UO_2(NO_3)_2$ сильно зависит от типа координации лиганда. При координации атома кислорода карбоксамидной группы получается меньший энергетический выигрыш, чем при координации фосфиноксидного атома кислорода, но существенно более энергетически выгодна по сравнению с координацией атома кислорода карбамидного фрагмента. При сравнении энергетического выигрыша при бидентатной координации лиганда с карбамидным и фосфиноксидными атомами кислорода и монодентатной координации с амидными и фосфиноксидными атомами кислорода, было обнаружено, что монодентатная координация является более выгодной, однако разница составляет всего 0,88 ккал/моль. В случае стерически ненагруженного катионного комплекса, выигрыш в энергии при монодентатной координации минимален. Однако включение в координацию амидного атома кислорода немного уступает включению в координацию атома кислорода фосфиноксидной группы. Для свободного уранила-катиона структуре, в которой оба амидных атома кислорода лигандов включены в координацию, соответствует глобальный минимум на поверхности потенциальной энергии. В отличие от стерически не нагруженного свободного иона уранила, на ППЭ комплекса нитрата тория с

реагентом **29** не наблюдается тридентатной координации лиганда (таблица 16); для указанной системы наблюдается только моно- и бидентатная координация. Для комплексов, содержащих два лиганда, происходит только монодентатная координация последнего. На поверхности потенциальной энергии не существует комплексов с координацией по атому кислорода карбамидного фрагмента. Хотя координация по амидному атому кислорода дает меньший выигрыш в энергии по сравнению с фосфиноксидным, эта разница незначительна (уравнение 9).

Таблица 15 - Энергии (ккал/моль) взаимодействия лиганда **29** с катионом уранила, моно- и ди-нитратами уранила.

(5)	$UO_2^{2+} \xrightarrow{+2L} UO_2(L)_2^{2+}$	CO*CO CO*COPO	COPO COPO	CO* CO*	
		-368,21	-349,60	-276,00	
(6)	$UO_2(NO_3)^+ \xrightarrow{+2L} UO_2(L)_2(NO_3)^+$	CO*PO CO*	CO* CO*	COPO COPO	COPO PO
		-158,70	-129,44	-151,67	-160,34
(7)	$UO_2(NO_3)_2 \xrightarrow{+2L} UO_2(L)_2(NO_3)_2$	COPO PO		CO* CO*	
		-54,00		-54,88	

Для бидентатной координации также наблюдается существенно больший выигрыш при введении в координацию амидного атома кислорода (рисунок 21а), а не атома кислорода карбамидной группы, несмотря на возникающий в последнем случае устойчивый шестичленный хелатный металлоцикл (рисунок 21б)

Таблица 16 - Энергии (ккал/моль) взаимодействия лиганда **29** с нитратом тория в стехиометрических соотношениях 1:1 и 2:1.

(8)	$Th(NO_3)_4 \xrightarrow{+L} Th(L)(NO_3)_4$	CO*	COPO	CO*PO
		-32,41	-40,67	-52,99
(9)	$Th(NO_3)_4 \xrightarrow{+2L} Th(L)_2(NO_3)_4$	CO*	PO	

		CO*	PO
		-62,28	-68,84

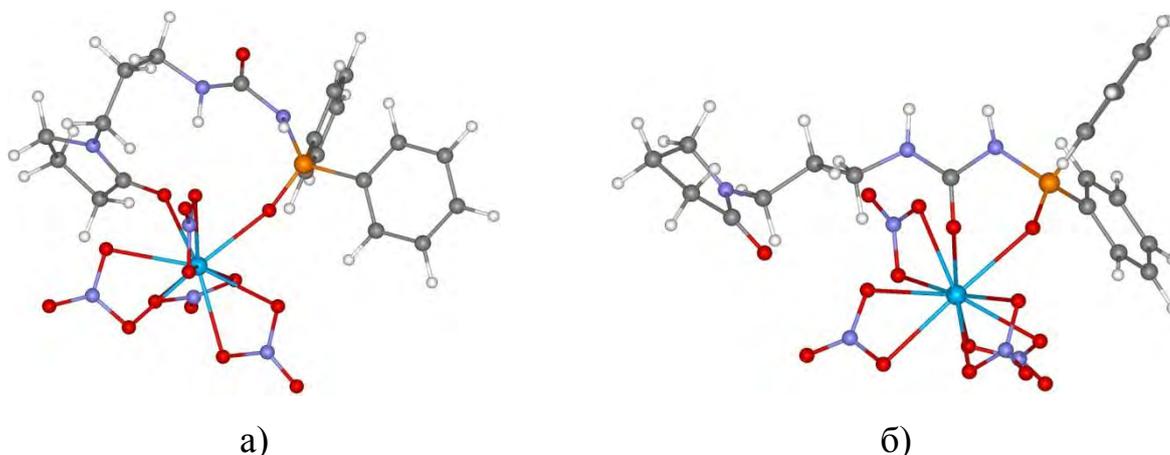


Рисунок 21 - Строение комплексов нитрата тория с лигандом **29** содержащих координированную с металлом амидную (а) и карбамидную (б) группы.

На поверхности потенциальной энергии комплекса реагента **29** с нитратом неодима наблюдаются три минимума, соответствующие тридентатной и бидентатной координации лиганда. Глобальный минимум соответствует тридентатному типу координации, при которой все три донорные атома участвуют в координации с металлом. В отличие от комплекса тория, образование шестичленного металлоцикла при бидентатной координации Nd с атомами кислорода карбамидной и фосфиноксидной группировок оказывается более выгодным, чем бидентатная координация с двумя атомами кислорода карбонильных групп. Вероятно, это связано с меньшими стерическими препятствиями вокруг иона металла в окружении трех противоионов.

Таблица 17 - Энергии (ккал/моль) взаимодействия лиганда **29** с нитратом неодима

(10)	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{+\text{L}} \text{Nd}(\text{L})(\text{NO}_3)_3$	CO*CO	CO*COPO	COPO
		-39,54	-51,75	-43,36

Таким образом, мы можем однозначно установить, что именно наличие амидной группы в молекуле экстрагента приводит к значительному улучшению его экстракционных характеристик благодаря энергетически выгодной координации иона металла с атомом кислорода карбоксиамидной группировки.

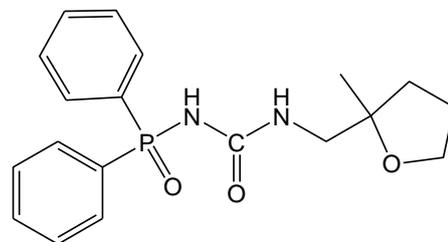
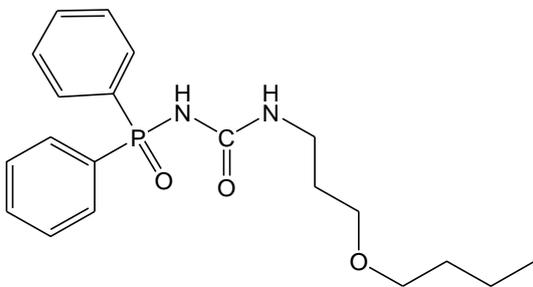
Из проведенного комплекса исследований выявлено, что N-диорганилфосфорилированные мочевины, в особенности N-дифенилфосфорил-N'-н-алкил(C₆-C₁₀)мочевины **15-19**, являются высокоэффективными экстрагентами 4*f*- и 5*f*-элементов с достаточно высокой селективностью по отношению к солеобразующим металлам. Простота и удобство разработанных “one-pot” методов синтеза соединений такого типа и высокая эффективность экстракции позволяют предположить, что N-фосфорилированные мочевины и структурно похожие соединения могут быть перспективны для экстракции актинидов и лантаноидов из азотнокислых растворов, а также для решения других технологических и аналитических задач.

1.9 Экстракционные свойства дифенилфосфорилмочевин с ω-(алкокси/тетрагидрофурил)алкильными заместителями у терминального атома азота

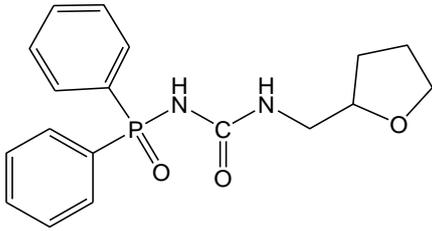
Ранее было установлено, что N-(диорганилфосфорил)мочевины R₂P(O)NHC(O)NHR', преимущественно N-дифенилфосфорилмочевины, обладают высокой экстракционной способностью к *f*-элементам из азотнокислых растворов в широком диапазоне концентраций. На

экстракционную способность фосфорилмочевин оказывает влияние также и природа заместителей у терминального атома азота. Были исследованы N-(дифенилфосфорил)-N'-*n*-алкил(C₆-C₁₀)мочевины Ph₂P(O)NHC(O)NHC_nH_{2n+1} (n = 6-10) и показано, что наибольшей экстракционной способностью к *f*-элементам обладает N'-*n*-октильное производное (**10**).

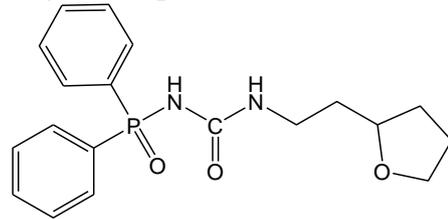
Было исследовано влияние имидазолильного, диэтиламино, пирид-2-ильного и 2-оксопирролидинового радикалов у терминального углеродного атома пропильного фрагмента дифенилфосфорилмочевин на эффективность при экстракции *f*-элементов. Показано, что наилучшими экстракционными свойствами обладает N-(дифенилфосфорил)мочевина, содержащая ω-(2-оксопирролидино)пропильный радикал в N'-положении. Этот эффект обусловлен наличием дополнительного центра координации амидного атома кислорода ω-(2-оксопирролидино)пропильного радикала. Следует предположить, что и введение алкоксильной или тетрагидрофурильной группировки, также содержащих потенциальный дополнительный центр координации – атом кислорода, в ω-положение алкильного радикала у терминального атома азота N-дифенилфосфорилмочевины будет способствовать увеличению эффективности и селективности соответствующих лигандов при экстракции *f*-элементов. В настоящей работе исследовано влияние алкоксиалкильного и тетрагидрофуриалкильных радикалов у N'-атома азота дифенилфосфорилмочевин на их экстракционную способность по отношению к *f*-элементам.



30 – N-дифенилфосфорил-N'-(3-н-бутоксипропил)мочевина



31 – N-дифенилфосфорил-N'-[(2-метилтетрагидрофуран-2-ил)метил]мочевина



32 – N-дифенилфосфорил-N'-[(тетрагидрофуран-2-ил)метил]мочевина

33 – N-дифенилфосфорил-N'-[2-(тетрагидрофуран-2-ил)этил]-мочевина

Известно, что экстракционная способность органического лиганда в значительной степени зависит от прочности образующегося комплекса в соответствии с донорноакцепторными характеристиками координирующих центров. Кроме того, она также зависит от гидрофобно-липофильного баланса соединения. Изменение строения углеводородных радикалов в терминальном атоме азота фосфорилмочевины (например, введение алкоксиалкильных и тетрагидрофурил алкильных радикалов) значительно изменяет липофильность как самого лиганда, так и извлекаемых комплексов.

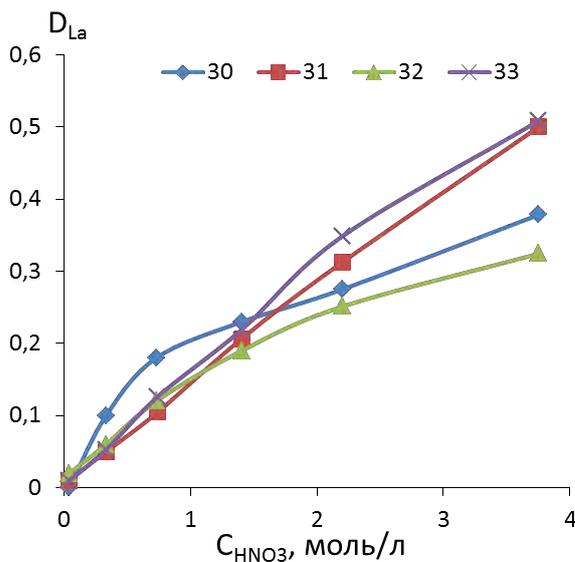


Рисунок 22 - Экстракция лантана(III) растворами лигандов 30-33

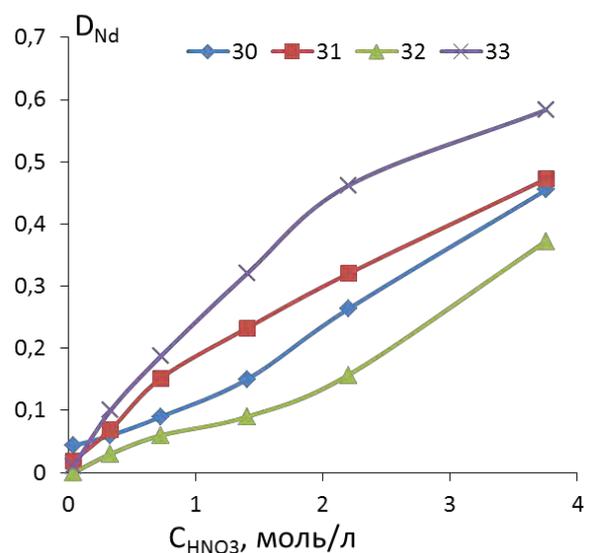


Рисунок 23 - Экстракция неодима(III) растворами лигандов 30-33

(0,01 моль/л в хлороформе)

(0,01 моль/л в хлороформе)

Результаты жидкостной экстракции актиноидов и лантаноидов при концентрации 0.01 моль/л в хлороформе и нитрата соответствующего лантанида или актинида в водной фазе ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) представлены на рисунках 22 и 23.

При экстракции лантана(III) и неодима(III) экстракционные зависимости для фосфорилмочевин **30-33** имеют практически одинаковый вид, возрастая с увеличением концентрации азотной кислоты в водной фазе (рисунки 22 и 23). Согласно исследованиям комплексообразования с родственными бидентатными фосфиноксидами $R_2P(O)CH_2C(O)R$ [106, 110], $R_2P(O)CH_2C(O)NR_2$ [37, 108], также фосфорилмочевинами $R_2P(O)NHC(O)NHR$ [41, 42] можно допустить, что лантаниды экстрагируются в виде катионных и нейтральных комплексов $[Ln(L)_n(NO_3)_2]^+(NO_3)^-$ и $[Ln(L)_n(NO_3)_3]^0$ ($n \geq 3$).

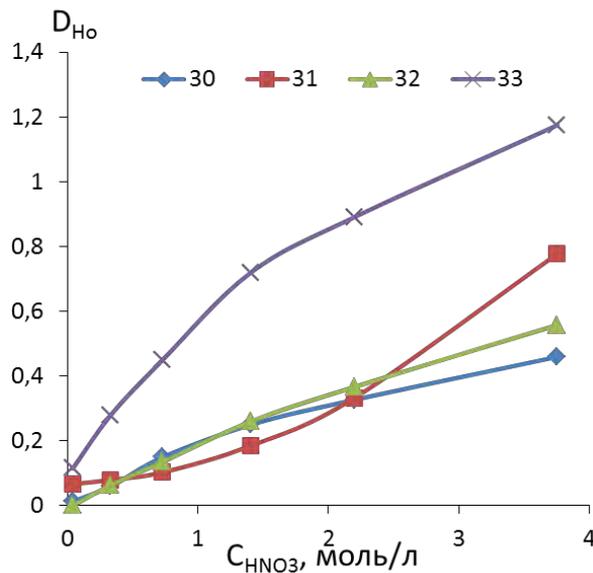


Рисунок 24 - Экстракция гольмия(III) растворами лигандов **30-33** (0,01 моль/л в хлороформе)

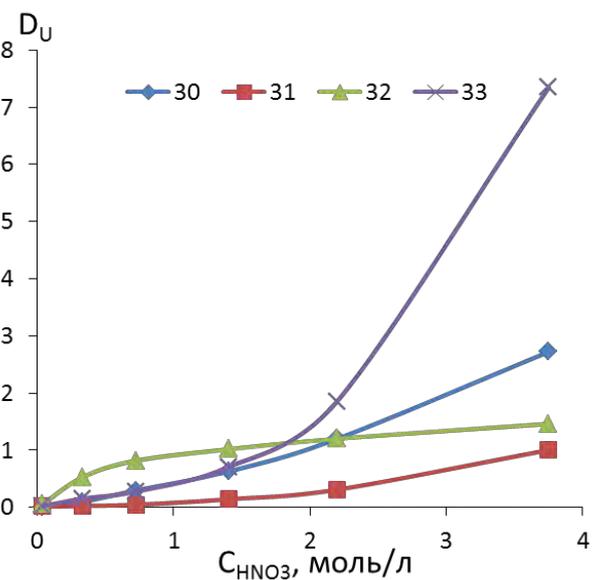


Рисунок 25 - Экстракция урана(VI) растворами лигандов **30-33** (0,01 моль/л в хлороформе)

Поскольку с увеличением концентрации азотной кислоты количество нейтральных комплексов возрастает, соответственно увеличиваются и коэффициенты распределения при экстракции как лантана, так и неодима. Коэффициенты распределения лантана(III) и неодима(III) при 3,8 моль/л HNO_3 находятся в диапазоне от 0,32 до 0,58. Необходимо отметить, что наилучшие экстракционные свойства для лантана(III) и неодима(III) выявлены при использовании фосфорилмочевины **33**, содержащей [2-(тетрагидрофур-2-ил)этильный] радикал в N'-положении. При использовании N-(дифенилфосфорил)-N'-[2-(тетрагидрофур-2-ил)этил]мочевины в качестве экстрагента лантана(III) и неодима(III) степени извлечения достигают 34 % и 37 % соответственно в одну стадию.

Экстракционная способность фосфорилмочевин **30-33** по отношению к гольмию(III) возрастает (рисунок 24) в сравнении с данными по экстракции, полученными в одних экспериментальных условиях для лантана(III) и неодима(III). Коэффициенты распределения гольмия(III) при экстракции из 3,8 моль/л HNO_3 находятся в пределах от 0,46 до 1,2. Экстрагируемые комплексы, как и в случае с лантаном и неодимом, будут представлять нейтральные частицы $[\text{Ho}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_3]^0$, а также ионные пары $[\text{Ho}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_2]^+(\text{NO}_3)^-$. Степень извлечения при экстракции Ho(III) раствором **33** в хлороформе из 3,8 моль/л HNO_3 составляет 54% в одну стадию. Увеличение экстракционной способности у лиганда **33** связано, возможно, с дополнительным вкладом в координирование металла [2-(тетрагидрофур-2-ил)этильной] группировки у N'-атома азота фосфорилмочевины. С введением этиленового фрагмента, связывающего тетрагидрофурильную группировку с остовом фосфорилмочевины увеличивается не только липофильность лиганда и комплексов, а также создаются наилучшие условия для образования полости тридентатной координации к металлу. В то время как лиганды **31** и **32**, также содержащие тетрагидрофурильный фрагмент, который, однако, соединен с остовом фосфорилмочевины более коротким

метиленовым радикалом, который не обладает дополнительными координирующими возможностями, что наглядно демонстрируют рисунки 24 и 25.

При экстракции урана(VI) коэффициенты распределения в целом выше в сравнении с лантаноидами и находятся в диапазоне от 1,5 до 7,5 при 3,8 моль/л HNO_3 (рисунок 25). При этом степени извлечения U(VI) изменяются в диапазоне от ~60% до ~90% в одну стадию. Экстракционное поведение лигандов **30-33** по отношению к урану(VI) схоже с лантаноидами(III), за исключением более высоких значений коэффициентов распределения. При этом значения количественных характеристик (D_U) извлечения урана(VI) с применением лиганда **33** значительно выше по сравнению с другими лигандами, а тем более при экстракции лантаноидов(III). Возможно причиной этому эффекту стали благоприятные условия возникновения тридентатной координации к иону уранила фосфорилмочевины, содержащей в структуре [2-(тетрагидрофур-2-ил)этильную] группировку в N'-положении, которые наиболее выражены в случае с ураном(VI) (рисунок 25).

Для выявления причин значительного роста в экстракционной способности реагентов **30-33** по отношению к урану было проведено квантово-химическое моделирование строения металлоорганических комплексов, образующихся в процессе экстракции в органической фазе в предположении образовании согласно стехиометрии $\text{UO}_2(\text{L})_2$. Все исследованные реагенты образуют хелатные комплексы с ионом уранила. Для всех лигандов характерна координация иона уранила с атомами кислорода фосфорильной и карбональной групп обоих координированных лигандов (рисунок 26). Образующийся при такой координации шестичленный хелатный металлоцикл находится в конформации ванны для лигандов **30-33**. Межатомные расстояния и углы в координационной сфере иона металла приведены в таблице 18.

большей гибкости линейного алифатического фрагмента. Расстояния между ураном и кислородом сокращаются при переходе от незамещенного тетрагидрофуранового кольца (**32**) к 2-метилированному (**31**) и далее при увеличении расстояния до фрагмента фосфорилмочевины (**33**), образуя более устойчивые связи. При этом координация с ионом UO_2^{2+} приводит к увеличению угла O-CHR-CH_2 в линкере, связывающего тетрагидрофурильный фрагмент с карбамидной группой, ($112-113^\circ$), в сравнении с геометрией свободного лиганда ($106-109^\circ$), что сказывается на стерическом напряжении в sp^3 -гибризованном мостиковом атоме углерода. Наибольшее искажение достигается в комплексах лиганда **32**. Такие напряжения объясняются формированием вокруг иона уранила пентагональнобипирамидального окружения, в котором необходимо расположение всех донорных атомов кислорода в одной плоскости. Дополнительная координация атома кислорода терминального заместителя приводит к разрыхлению связи иона уранила с атомами кислорода фосфорильной и карбамидной групп обоих органических фрагментов, при этом описываемый эффект сказывается на тридентатно координированном лиганде.

Свободные энергии Гиббса реакций комплексообразования по модельному уравнению 11 приведены в таблице 18. Все рассчитанные величины отрицательны, а их значения находятся в соответствии с наблюдаемой экстракционной эффективностью для извлечения тетрагидрофурильными производными фосфорилмочевин (**31-33**). Наибольший энергетический выигрыш наблюдается для реакции реагента **33**, а наименьший – для реагента **31**, что и подтверждается экспериментально.



Для лиганда **30** модельная реакция комплексообразования выглядит иначе, в связи с координационной ненасыщенностью модельного комплекса $UO_2(\mathbf{30})_2$, который возможно существует в виде гидрата с дополнительной координацией молекулы воды. Этим и объясняется его более высокая экстракционная способность по отношению к иону уранила по сравнению с лигандами **31** и **32**.

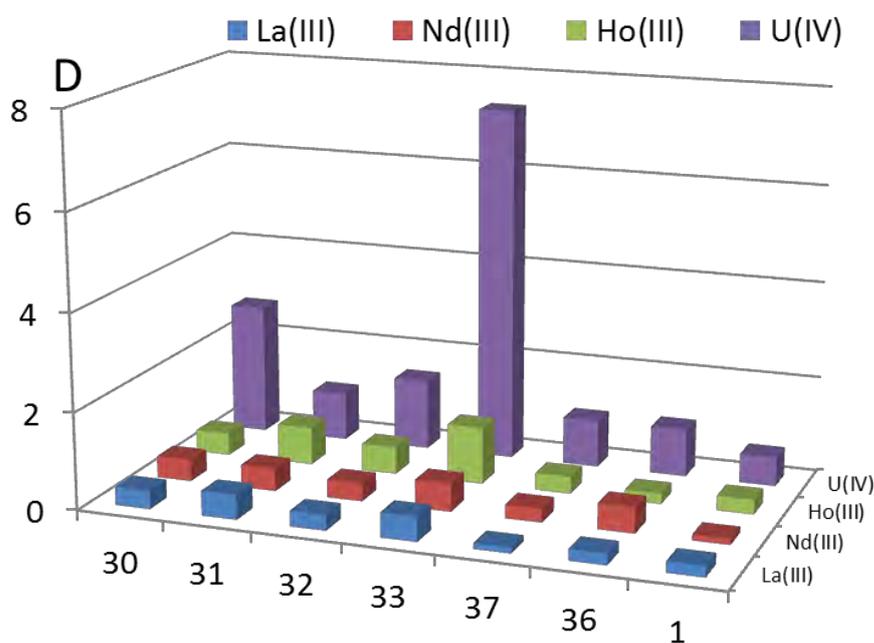


Рисунок 27 - Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III) и U(VI) при экстракции лигандами **30-33**, а также коммерчески доступными фосфорорганическими экстрагентами – **37, 36** и **1** (0,01 моль/л растворы в хлороформе) из 3,8 моль/л HNO_3 .

Проведено сравнение в идентичных экспериментальных условиях с коммерчески доступными нейтральными фосфорилсодержащими экстрагентами. Как видно из рисунка 27, коэффициенты распределения лантаноидов при экстракции фосфорилмочевинами **30-33** несколько выше в

сравнении с **ТБФ**, **ТОФО** и **КМФО**. При этом экстракционная способность исследуемых фосфорилмочевин **30-33** в отношении иона уранила также выше, особенно в случае с **30** и **33**. Показано, что N-дифенилфосфорил-N'-[2-(тетрагидрофур-2-ил)этил]мочевина обладает более высокой экстракционной способностью по отношению к актиноидам и лантаноидам при сравнении с **ТБФ**, **ТОФО** и **КМФО**.

1.10 Экстракция лантаноидов(III) фосфорилсодержащими нафтиридиновыми лигандами

Нейтральные фосфорорганические экстрагенты, особенно бидентатные, представляют значительный интерес в области элементоорганической химии из-за их способности эффективно извлекать четырехвалентные и шестивалентные актиноиды из кислых растворов. Однако стоит отметить, что трехвалентные актиноиды и лантаноиды обычно хуже экстрагируются этими лигандами. Это подчеркивает необходимость разработки новых экстрагентов для более эффективного извлечения различных форм актиноидов и лантаноидов [1]. Несмотря на это, было обнаружено, что использование разнообразных полидентатных азотсодержащих гетероциклов в качестве экстрагентов может обеспечить эффективное извлечение трехвалентных актиноидов, таких как америций и кюрий, из кислых сред. Яркий пример демонстрируют трипиридилтриазины, терпиридины, бис(бензимидазолил)пиридины, полиалкилзамещенные 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридины [49-54].

Можно сделать вывод, что разработка нейтральных фосфорорганических экстрагентов с наличием полиазотсодержащих гетероциклических фрагментов может существенно расширить область

применения полученных гибридных структур, позволяя найти соединения с уникальными полезными свойствами.

Одним из таких гетероциклических фрагментов, заслуживающих особого внимания, является 1,8-нафтиридин, атомы азота в котором расположены оптимальным образом для образования хелатных координационных соединений с различными металлами, включая лантаноиды (схема 4) [51-55].

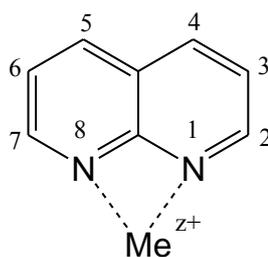
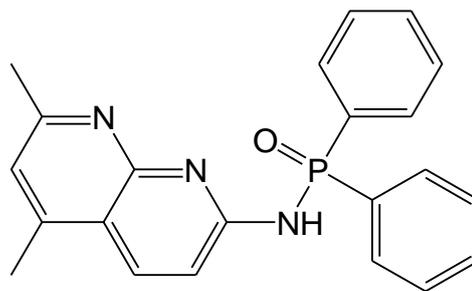
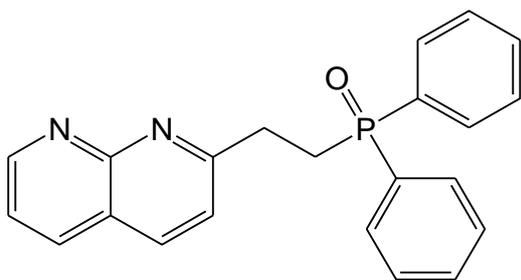


Схема 4 - Схема бидентатной координации 1,8-нафтиридина к металлу

Кроме того, потенциально наилучшие условия для комплексообразования могут быть достигнуты при введении фосфорилированного заместителя в положение 2 нафтиридинового кольца, и особенно при использовании имидного моста в качестве линкера, связывающего лигандирующие фрагменты (гетероцикл и фосфорилированную группу). Создание этого моста не только оптимизирует расстояния между эндоциклическими атомами азота и фосфора, но также обеспечивает делокализацию электронной системы хелатного центра.

В работах [56-59] были синтезированы различные 2-(фосфорилимидо) замещенные 1,8-нафтиридины, и было показано на примере соединения **35**, что такие соединения способны селективно извлекать лантаноиды из карбонатных сред. Сравнение проводилось с эталонным лигандом **34**, который содержит этиленовый мост в качестве линкера между фосфорилированной группой и ядром нафтиридина.



34 – 2[2-(дифенилфосфорил)этил]-1,8-
нафтиридин

35 – 2-(дифенилфосфориламино)-
5,7-диметил-1,8-нафтиридин

Пригодные для РСА прозрачные кристаллы моногидрата нафтиридина **35** получены при изотермическом испарении при комнатной температуре раствора соединения в хлороформе. Бесцветные кристаллы $C_{22}H_{22}N_3O_2P$ (**35**) ($M = 391,450$) моноклинные, при 100(2) К $a = 15,239(3)$, $b = 17,953(3)$, $c = 8,1009(18)$ Å, $\beta = 115,954(5)^\circ$, $V = 1992,7(7)$ Å³, пространственная группа Cc , $Z = 4$, $d_{\text{выч.}} = 1,305$ г/см³. Экспериментальный набор 18611 отражений получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение MoK_α , графитовый монохроматор, φ и ω -сканирование) при 100 К от фрагмента монокристалла размером $0,40 \times 0,20 \times 0,06$ мм. После усреднения эквивалентных отражений получено 4193 независимых отражений ($R_{int} = 0,0498$), которые использованы для расшифровки и уточнения структуры. Структура решена прямым методом, все неводородные атомы уточнены по F^2_{hkl} в анизотропном приближении. Атомы водорода молекулы воды локализованы из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнены изотропно без каких-либо ограничений. Атомы водорода групп NH, CH, и CH₃ размещены в геометрически вычисленных позициях и уточнены с изотропными температурными параметрами равными $1,2 U_{eq}$ атома N или C для NH и CH и $1,5 U_{eq}$ атома C для CH₃. Все вычисления проведены с использованием

комплекса программ SHELXTL [60]. Окончательное значение факторов недоверности: $R_1 = 0,0483$ (вычислен по F_{hkl} для 2173 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0,1041$ (вычислен по F^2_{hkl} для всех отражений), GOOF = 1,018. Полнота сбора данных 96,8 %, количество уточняемых параметров 261, максимальный и минимальный остаточные пики равны 0,264 и $-0,315 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ соответственно. Параметр Флака x , равный 0,03(14), показывает правильность определения абсолютной структуры. [61].

Полные таблицы координат атомов, длин связей и углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (код CCDC 785052).

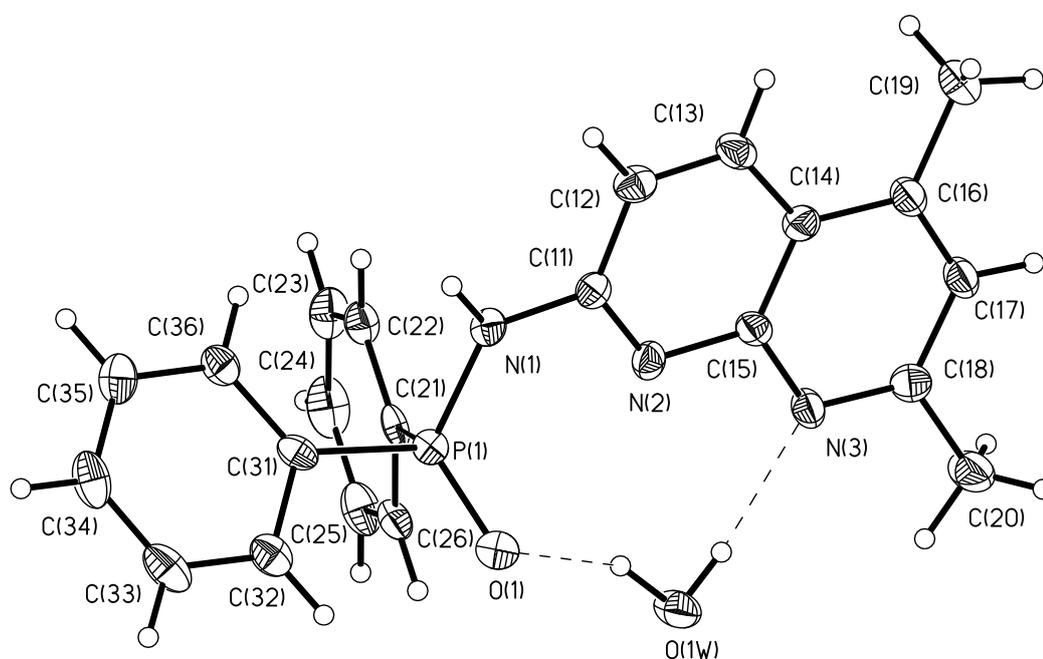


Рисунок 28 - Молекулярная структура моногидрата нафтиридина **35**. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с вероятностью 50%. Атомы водорода изображены сферами произвольного радиуса. Водородные связи показаны пунктирными линиями.

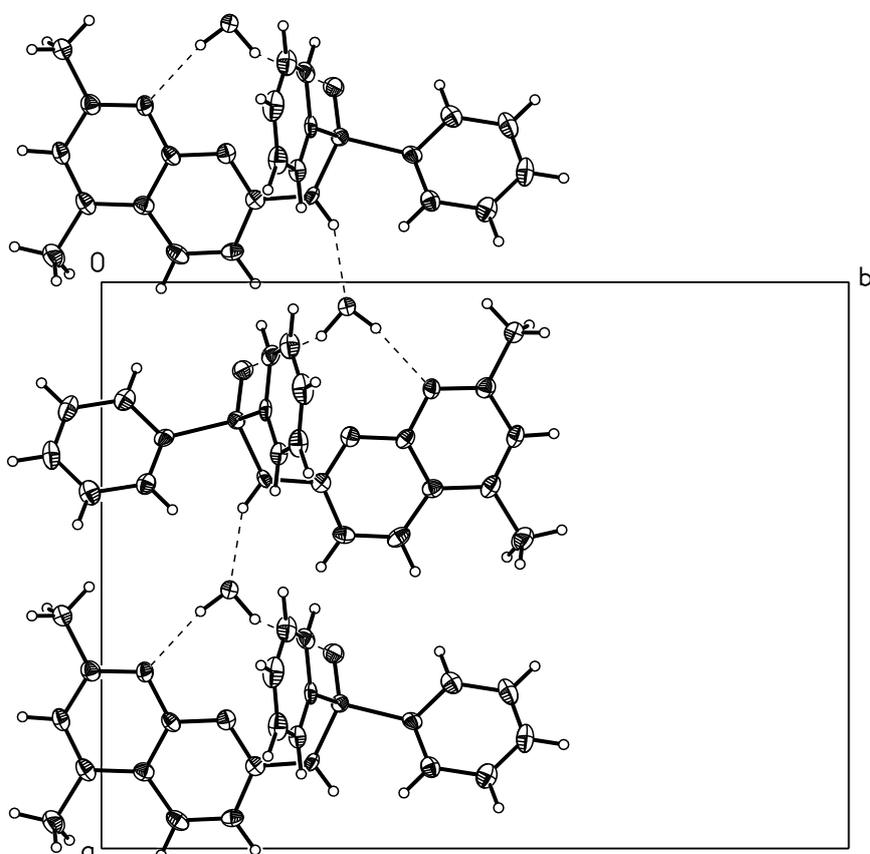


Рисунок 29 - Фрагмент кристаллической структуры моногидрата нафтиридина **35**: вид цепочки вдоль кристаллической оси *c*. Водородные связи показаны пунктирными линиями

По данным РСА монокристаллы нафтиридина **35** содержат сольватные молекулы воды, каждая из которых участвует в образовании трех прочных межмолекулярных водородных связей (рисунок 29, таблицы 19 и 20). Акцепторами протонов в этих связях являются фосфорильный атом кислорода и один из атомов азота (N⁸) нафтиридинового ядра, NH-группа выступает в роли донора протона в водородной связи с атомом кислорода молекулы воды (таблица 20). В результате за счет водородных связей

молекулы нафтиридина **35** и воды образуют в структуре кристалла цепи в направлении [101] (рисунок 29).

Таблица 19 - Избранные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре моногидрата нафтиридина **35**.

Связь	$d/\text{Å}$	Валентный угол	$\omega/\text{град}$
P(1)–O(1)	1,481(3)	O(1)–P(1)–N(1)	116,92(16)
P(1)–N(1)	1,674(3)	O(1)–P(1)–C(21)	111,58(18)
P(1)–C(21)	1,807(4)	N(1)–P(1)–C(21)	106,21(17)
P(1)–C(31)	1,808(4)	O(1)–P(1)–C(31)	111,79(17)
N(1)–C(11)	1,402(5)	N(1)–P(1)–C(31)	103,55(17)
N(1)–H(1)	0,8800	C(21)–P(1)–C(31)	105,92(17)
		C(11)–N(1)–P(1)	121,8(3)
		C(11)–N(1)–H(1)	119,1
		P(1)–N(1)–H(1)	119,1

Таблица 20 - Геометрические параметры водородных связей ($d/\text{Å}$ и $\omega/\text{град}$) в структуре моногидрата нафтиридина **35**.

D–H...A	D–H	H...A	D...A*	$\angle(\text{DHA})$
O(1W)– H(1A)...O(1)	0,95(5)	2,08(5)	2,936(4)	150(4)
O(1W)– H(1B)...N(3)	0,87(5)	2,01(5)	2,867(5)	169(4)
N(1)–H(1)...O(1W)	0,88	2,10	2,857(5)	144

* Симметрическое преобразование для A: $(x+1/2, -y+1/2, z+1/2)$

При изучении экстракционной способности 2-(дифенилфосфориламидо)замещенных 1,8-нафтиридинов в отношении к

актиноидам и ланитаноидам в азотнокислых и карбонатных средах, на примере La(III), Nd(III), Th(IV) и U(VI), было показано, что лиганд **35** при концентрации 0,01 моль/л способен извлекать лантаноиды(III) из карбонатных сред, в то время как в азотнокислых средах значения коэффициентов распределения достаточно невелики для всех исследованных металлов (таблица 21).

Таблица. 21 - Коэффициенты распределения La(III), Nd(III), Th(IV) и U(VI) при экстракции 0,01 моль/л раствором **35** в хлороформе из карбонатных и азотнокислых сред

Концентрация, моль/л	D			
	U(V)	Th(IV)	La(III)	Nd(III)
HNO ₃ 0,77	0,10	-	0,05	0,15
HNO ₃ 2,81	0,17	0,05	0,1	0,27
HNO ₃ 5,40	0,36	-	0,23	0,32
Na ₂ CO ₃ 0,47	0,02	0,2	1,43	2,00

Учитывая, что карбонатные растворы не являются типичными средами для экстракции актиноидов и лантаноидов с использованием нейтральных фосфорорганических соединений (моно- или полидентатных), на основании экспериментов по экстракции с использованием 2-(дифенилфосфорилимино) замещенных 1,8-нафтиридинов можно сделать вывод о уникальной природе этих гибридных лигандов.

Стоит отметить, что 2-(дифенилфосфорилимино)-замещенные 1,8-нафтиридины являются тридентатными лигандами в процессе комплексообразования с катионами лантаноидов, и в процессе координации металла участвуют как два атома азота гетероциклической структуры, так и атом кислорода фосфорилированной группы [56, 57].

В работах [58, 59] была исследована экстракция трехвалентных лантаноидов цериевой (La, Nd) и итриевой (Ho, Yb) групп из карбонатных

растворов на примере двух нафтиридиновых лигандов, которые отличались длиной и природой связи между нафтиридиновым ядром и дифенилфосфорной группой.

В работе [59] экстракционную способность нафтиридиновых лигандов **35** и **34** изучали при примере экстракции лантана(III), неодима(III), гольмия(III) и иттербия(III) из азотнокислых (pH 2,71) и карбонатных растворов в органическую фазу. На рисунках 30 и 31 представлены зависимости коэффициентов распределения лантаноидов от концентрации карбоната натрия.

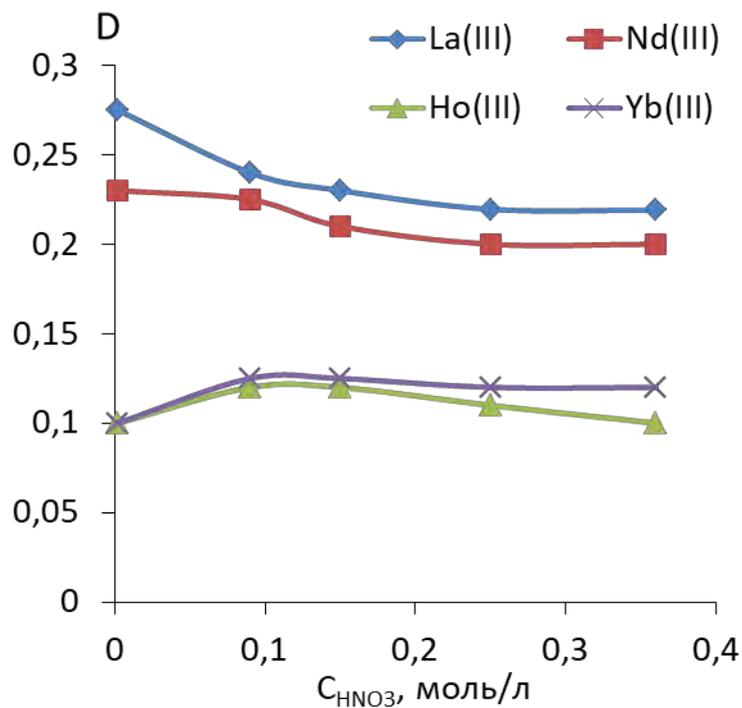


Рисунок 30 - Зависимость коэффициентов распределения лантанидов(III) от концентрации карбоната натрия при экстракции 0,01 моль/л раствором **34** в хлороформе.

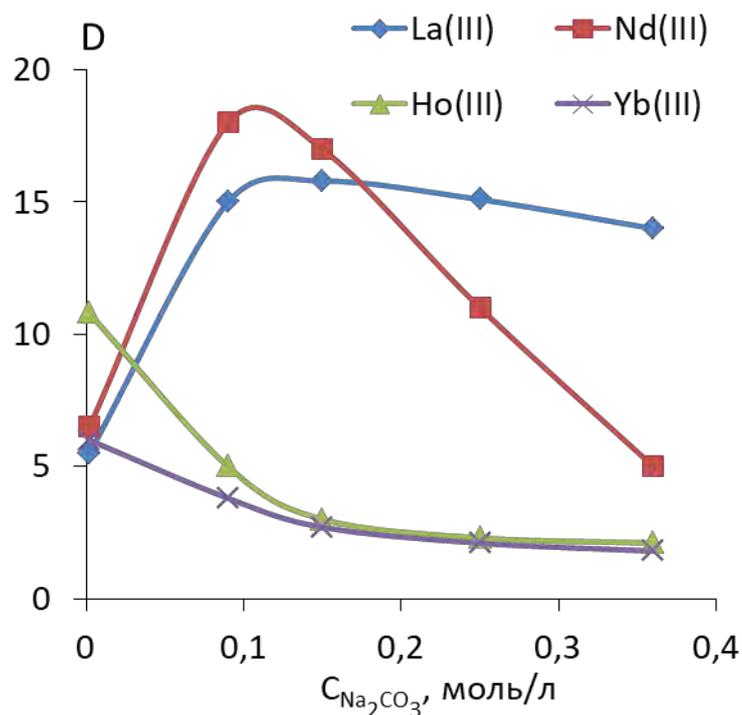


Рисунок 31 - Зависимость коэффициентов распределения лантанидов(III) от концентрации карбоната натрия при экстракции 0,01 моль/л раствором **35** в хлороформе.

Коэффициенты распределения ($D = [\text{Ln(III)}]_{(\text{org})}/[\text{Ln(III)}]_{(\text{w})}$, где $[\text{Ln(III)}]$ суммарная концентрация всех частиц, содержащих Ln(III), в соответствующей фазе) измеряли при постоянных концентрациях экстрагента (0,01 моль/л в хлороформе) и лантаноида (0,001 моль/л в водной фазе).

Как видно рисунок 30 нафтиридиновый лиганд **34** с этиленовым линкером экстрагирует катионы лантанидов довольно плохо, хотя La(III) и Nd(III) экстрагируются несколько лучше, чем Ho(III) и Yb(III). Для всех лантанидов практически отсутствует зависимость коэффициентов распределения от состава водной фазы.

Лиганд **35**, имеющий NH-линкер, экстрагирует лантаниды существенно лучше. Коэффициенты распределения для всех элементов на 1-2 порядка выше, чем при использовании лиганда **34** (рисунок 31). При этом, как и в

случае лиганда **34**, лантаниды цериевой подгруппы – La(III) и Nd(III), экстрагируются лучше, чем иттриевой – Ho(III) и Yb(III). В то же время, в отличие от лиганда **34**, наблюдается различная картина влияния концентрации карбоната натрия на экстракцию лантанидов. Если для лантана, гольмия и иттербия коэффициенты распределения почти не зависят от концентрации карбоната натрия в области от 0,078 – 0,355 моль/л, то в случае неодима с ростом концентрации коэффициент экстракции резко (в 3,5 раза) уменьшается.

В отличие от лиганда **34** лиганд **35** обладает также заметной селективностью в отношении исследуемых лантанидов. Коэффициент разделения для групп (La+Nd)/(Ho+Yb) в среде 0,078 моль/л карбоната натрия составляет $r_f = 5-6$ ($r_f = D_{Ln}/D_{Ho}$ для пары La/Ho, и т.п.). В среде 0,355 моль/л карбоната натрия можно отделять La от Nd, Ho и Yb: коэффициент разделения для пары La/Nd ~ 3 , а для группы La/(Ho+Yb) около 10-15 (рисунок 31).

Известно, что в карбонатных средах трехвалентные лантаниды и актиниды существуют в виде карбонатных комплексов разного состава [62, 63]. Так в случае америция(III) комплексы состава $[Am(CO_3)]^+$ преобладают даже вблизи нейтральных значений pH до тех пор, пока в растворе существует избыток карбонат ионов, а при pH около 8,5 (ионная сила 0,1 моль/л) доминирующими частицами практически в равных концентрациях являются $[Am(CO_3)]^+$ и $[Am(CO_3)_2]^-$. При более высоких значениях pH преобладающими становятся частицы состава $[Am(OH)_2]^+$ и $[Am(CO_3)_2]^-$ [62, 63]. Комплексы лантанидов аналогичного состава описаны в литературе [64], но они исследованы несколько менее подробно, чем комплексы актинидов [65, 66]. Для дальнейшего анализа карбонатных растворов лантанидов* были использованы данные, полученные для америция(III).

При экстракции из карбонатных сред в органическую фазу в составе нейтральных соединений могут переходить как комплексные катионы и

анионы, содержащие лантанид, так и соединения, содержащие Na^+ , поскольку концентрация Na^+ весьма значительна. Однако в органической фазе после проведения экстракции неодима(III) из карбонатного раствора (0,078 моль/л) следов Na^+ не обнаружено (пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия, предел обнаружения 10^{-10} г/мл [67]). Таким образом, предполагаемый состав экстрагируемых комплексов лантанидов – $[\text{LnL}_k(\text{CO}_3)]^+ \cdot [\text{LnL}_l(\text{CO}_3)_2]^-$, и в области более высоких значений pH и более высоких концентраций карбоната натрия – $[\text{LnL}_m(\text{OH})_2]^+ \cdot [\text{LnL}_n(\text{CO}_3)_2]^-$, где k, l, m, n вероятно равно 1 или 2.

Можно предположить, что экстракция лантанидов из карбонатных сред происходит по схеме 5 (координированные молекулы воды не приведены):

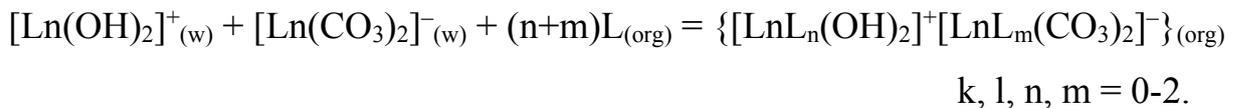
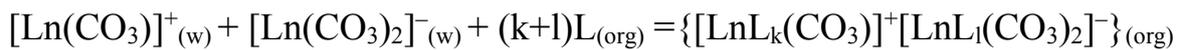


Схема 5 - Механизм экстракции лантаноидов из карбонатных сред.

Для разных лантаноидов составы и содержание комплексных частиц в водной фазе будут определяться различными константами равновесий [66-68]. Липофильность нейтральных частиц с гидроксо- и карбонато-катионами также может различаться, что может отражаться на изменении коэффициентов распределения в зависимости от концентрации карбонат-ионов и pH среды. Однако эти зависимости будут индивидуальными для разных лантаноидов.

В среде разбавленной азотной кислоты исследуемые лантаниды находятся преимущественно в форме $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2]^+$ и $[\text{Ln}(\text{NO}_3)]^{2+}$, и их экстракция может быть описана схемой 6 (координированные молекулы воды не приведены):

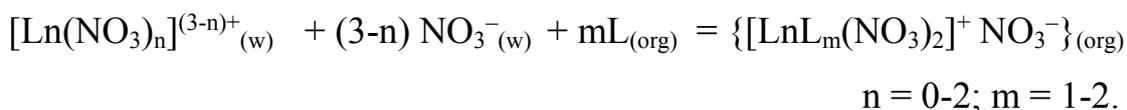
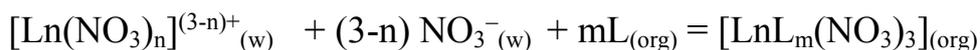


Схема 6 - Механизм экстракции лантаноидов из азотнокислых сред.

Если комплекс обладает одинаковой (или схожей) способностью экстрагироваться в органическую фазу, то экстракция из карбонатных сред будет более эффективной, чем из нейтральных. Это связано с тем, что экстрагируемые карбонатные комплексы содержат в два раза больше атомов лантаноида на одну нейтральную частицу по сравнению с нитратными комплексами.

Отметим, что количество молекул лиганда в составе экстрагируемых комплексов для реагентов **34** и **35** может различаться, судя по имеющимся данным для нитратных комплексов. Так для лиганда **34** выделены и охарактеризованы комплексы состава Ln:L 1:1 и 1:2 [69, 70], а в аналогичных условиях для лиганда **35** получены только комплексы состава 1:2 [71].

Исходя из вышесказанного, можно предположить, что дентатность лигандов **34** и **35** в образующихся комплексах будет такой же, как и в аналогичных комплексах с нитратами лантаноидов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии, в катионных и нейтральных комплексах нитратов лантаноидов с 2-фосфорсодержащими 1,8-нафтиридиновыми лигандами реализуется тридентантная ONN координация лигандов с участием атома кислорода фосфорилированной группы и обоих атомов азота нафтиридинового ядра [69-71]. По данным ЯМР- и ИК-спектроскопии такая координация сохраняется и в полярных растворителях. Таким образом, при комплексообразовании в разбавленных

азотно- и карбонатно-кислых средах, лиганды **34** и **35** могут также быть тридентатными.

Известно, что длина линкера, связывающего координационные центры бидентатного лиганда, оказывает существенное влияние на комплексообразующие и экстракционные свойства лигандов [1, 72]. В обзоре [72] проанализирована зависимость экстракционной способности бидентатных лигандов от длины линкера. Так, лиганды с метиленовым линкером, соединяющим две функциональные группы, проявляют большую экстракционную способность, чем с этиленовым, и с дальнейшим ростом длины линкера экстракционная способность падает. И хотя в случае лигандов **34** и **35** линкеры, связывающие нафтиридиновый фрагмент и P(O) группу, имеют разную природу ($-\text{NH}-$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), эффект уменьшения экстракционной способности при увеличении длины линкера наблюдается весьма ярко. При этом азот имидного линкера не участвует в координации с металлом [72].

Были найдены условия реэкстракции лантаноидов из насыщенной органической фазы. Пример реэкстракции неодима(III) проводился с использованием 0,05 моль/л раствора HNO_3 в насыщенной органической фазе, полученной при экстракции Nd(III) раствором лиганда **35** в хлороформе. Степень извлечения неодима(III) при таких условиях достигает ~90%, что указывает на практически полную реэкстракцию.

Таким образом, исследование экстракции трехвалентных лантаноидов из азотнокислых и карбонатных растворов фосфорилсодержащими нафтиридиновыми лигандами **34** и **35** в хлороформе показало высокую экстракционную способность лиганда **35** с $\text{NH}-$ линкером в карбонатных средах. Эффективность экстракции лантана и неодима для данного лиганда максимальна при концентрации карбоната натрия около 0,1 моль/л. В этих условиях коэффициент распределения составляет примерно 16-19, что указывает на высокую степень извлечения (94-95%) за одну стадию.

Кроме того лиганд **35** обладает селективностью по отношению к элементам цериевой и иттриевой подгрупп. Лиганд **34** с этиленовым мостиком между нафтиридиновым и фосфорильным фрагментом практически не извлекает лантаноиды из карбонатных и азотнокислых сред, коэффициент распределения не превышает 0,25. Изменение природы линкера может существенно повлиять на экстракционную эффективность и селективность фосфорилзамещенных нафтиридиновых лигандов в карбонатных и слабокислых средах. Фосфорилзамещенные нафтиридиновые лиганды с различными типами линкеров могут иметь разные свойства и возможности для разделения и извлечения лантаноидов из растворов.

Выводы к главе 1

Из описания первой главы, посвященной исследованию экстракционных свойств фосфорилмочевин можно сделать следующие выводы:

1. В ряду N-диорганилфосфорилмочевин было исследовано:

а) Влияние алкильных, алкоксиалкильных, тетрагидрофурилалкильных, а также азотсодержащих заместителей у терминального атома азота на экстракционную способность $4f$ - и $5f$ -элементов. При введении алкильного заместителя показано, что в ряду N-дифенилфосфорил-N'-*n*-алкилмочевин наиболее высокие коэффициенты распределения f -элементов достигаются при использовании фосфорилмочевины N'-*n*-алкильным радикалом n -C₈H₁₇.

Показано увеличение экстракционной способности вследствие создания благоприятных условий возникновения тридентатной координации к иону металла фосфорилмочевины на примере N-дифенилфосфорил-N'-[2-(тетрагидрофур-2-ил)этил]мочевины и N-дифенилфосфорил-N'-[3-(2-оксопирролидино)-пропил]мочевины.

б) Влияние заместителей у атома фосфора N-диорганилфосфорил-N'-*n*-октилмочевин. Установлено, что при замене как одного, так и двух фенильных радикалов на алкильный фрагмент нормального строения, а также на *цикло*-гексильные, приводит к существенному (~3-кратному) уменьшению экстракционной способности по сравнению с N-дифенилфосфорил-N'-*n*-алкилмочевинной. Была исследована экстракционная способность по отношению к *f*-элементам серия ранее фосфорилмочевин фосфонатного типа. Показано, что фосфорилмочевинны фосфонатного типа значительно уступают в экстракционных характеристиках N-диорганилфосфорил-N'-*n*-октилмочевине. Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что эффект ААУ наблюдается не только для диоксидов метилendifосфинов и карбамоилметилфосфиноксидов, но и для N-диорганилфосфорилмочевин. Следовательно, в ряду бидентатных нейтральных фосфорорганических соединений этот важный эффект имеет достаточно общий характер.

2. В ходе проведенных исследований были получены примеры комплексов перспективного класса фосфоразотсодержащих лигандов – N-дифенилфосфорилированных мочевины, с катионами ряда актинидов и лантанидов, изучены их спектральные и рентгенодифракционные характеристики, а также сделаны выводы о возможном строении этих комплексов.

а) Комплексы неодима(III), эрбия(III), тория(III) и урана(VI) с N-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-1,2-дигидропиразол-4-ил)-P,P-дифениламидофосфинатом и определено строение полученных соединений с использованием спектральных методов и РСА. По данным ИК-спектров и РСА, взаимодействие N-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-1,2-дигидропиразол-4-ил)-P,P-дифениламидофосфината с нитратами неодима(III), эрбия(III), тория(IV) и уранила приводит к молекулярным комплексам, в которых органический лиганд проявляет бидентатную координацию за счет

фосфорильной и карбонильной групп с образованием семичленных хелатных циклов.

б) Были исследованы новые типы олигодентатных нейтральных фосфоразотсодержащих лигандов для актинидов и лантанидов. Установлено, что бисдифенилфосфорилированная бисмочевина с нитратами уранила, тория(IV), неодима(III) и эрбия(III) также образует стабильные комплексы состава металл-лиганд 1:1, т.е. комплексах бисдифенилфосфорилированная бисмочевина проявляет тридентатную координацию за счет обеих –РО групп и лишь одной из –СО групп.

в) На основе фенилфосфорилбисоктилмочевины были получены комплексы состава металл – лиганд 1:1 с нитратами неодима, эрбия, тория и уранила. По данным ИК-спектров в полученных комплексах бисмочевины выступают как тридентатные лиганды. В координации с металлом участвуют две С=О и одна Р=О группы, NO₃-группы во всех комплексах бидентатны.

3. Исследование селективности экстракционного выделения в отношении целевых *f*-элементов на фоне солей других металлов Fe(III), Ni(II), Cr(III) и т.д., содержащихся в отходах различного происхождения в значительных количествах. При использовании N-диорганилфосфорил-N'-*n*-октилмочевины примесные металлы извлекаются незначительно, в то время как целевые U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III) и Eu(III) в присутствии сопутствующих примесей экстрагируются практически полностью, что подтверждает высокую эффективность и селективность класса фосфорилмочевин.

4. Металлы реэкстрагируются из нагруженной органической фазы практически количественно при контактировании с азотной кислотой 0,1-0,5 моль/л в зависимости от режима реализации процесса реэкстракции, по нижней границе в статическом режиме, по верхней – динамическом.

5. Исследована экстракция трехвалентных лантанидов из разбавленных азотнокислых и карбонатных растворами 2[2-(дифенилфосфорил)этил]-1,8-нафтиридина и 2-(дифенилфосфориламидо)-5,7-диметил-1,8-нафтиридина в

хлороформе. Показано, что высокую экстракционную способность по отношению к *f*-элементам обладает лиганд с NH- линкером в карбонатных средах. Максимум экстракционной эффективности для этого лиганда по отношению к лантану и неодиму наблюдается в децимолярных растворах карбоната натрия, коэффициент распределения достигает 16–19 (степень извлечения 94-95% в одну стадию). Изменение природы линкера приводит к существенному изменению экстракционной эффективности и селективности фосфорилзамещенных нафтиридиновых лигандов в карбонатных и слабокислых средах.

Полученные данные показывают, что N-диорганилфосфорилированные мочевины являются высокоэффективными экстрагентами 4*f*- и 5*f*-элементов с достаточно высокой селективностью. Проведенный комплекс исследований позволяет сделать вывод о перспективности применения N-фосфорилированных мочевины и структурно близких соединений для экстракционного концентрирования актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов и решения других технологических и аналитических задач.

Необходимо отметить, однако, что наличие в молекулах фосфорилмочевины, а также упомянутых ранее родственных им фосфоразотистых соединений с P-N связью, потенциально менее стабильной, чем P-C-фрагменты. Этот факт создает определённые трудности в достижении соответствующими лигандами высокой стабильности к длительному воздействию сильнокислых сред. В то время как подобного рода устойчивость, в особенности к действию азотной кислоты высокой концентрации, является необходимым условием для успешного применения тех или иных лигандов для извлечения актинидов и лантанидов из минерального сырья и техногенных отходов.

Во следующих главах были исследованы соединения класса фосфорилкетон и фосфорилподанов с устойчивым P-C-C-фрагментом.

Глава 2. Фосфорилкетоны

Монодентатные, имеющие одну функциональную группу, соединения успешно используются для извлечения урана и плутония из отработанного ядерного топлива [73-76], однако их применение для фракционирования трансурановых элементов, таких как Am(III) и Cm(III), при переработке. Только после создания и тщательного изучения свойств новых типов фосфорорганических соединений, таких как бидентатные (БНФОС) и полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения, появилась такая возможность. [77]. Существует проблема извлечения ценных нуклидов, включая редкоземельные элементы, из радиоактивных отходов. Для решения этой проблемы часто используются бидентатные НФОС в качестве лигандов для экстракции и разделения.

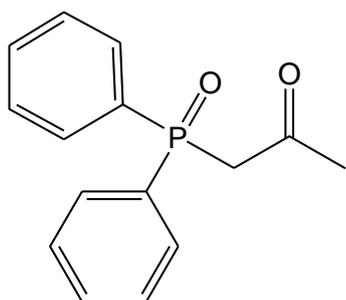
Обычно применяемые и хорошо изученные БНФОС имеют два центра координации с ионами металлов, один из которых – атом кислорода фосфорильной группы, а другой – или аналогичный атом кислорода –P=O- группы (диоксиды дифосфинов, дифосфонаты и дифосфинаты), или атом кислорода карбамоильной группировки –C(O)NR₂ (карбамоилфосфиноксиды, -фосфонаты, и -фосфинаты). Несмотря на то, что карбамоилфосфиноксиды (КМФО) по сравнению с диоксидами дифосфинов обладают несколько сниженной экстракционной способностью по отношению к актиноидам [30, 78-80], КМФО оказались более перспективными для фракционирования радиоактивных отходов благодаря более простому синтезу и лучшей совместимости с различными разбавителями. [80]. При замене карбамоильной группировки на алканольную –C(O)R синтез таких экстрагентов делается более доступным, чем других БНФОС [81-83]. В работах [84, 85] показали, что ацетилсодержащие фосфиноксиды R₂P(O)CMe₂CH₂C(O)Me, экстрагируют в хлороформ лантаноиды(III) из

растворов 1,66 моль/л HNO_3 значительно эффективнее, чем модельный (N,N-дибутилкарбамоилметил)дифенилфосфиноксид $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$ (**1**). Эти соединения были впервые исследованы в качестве экстрагентов лантаноидов из кислых сред методом мицеллярной экстракции [82, 83]. Исследованные ацетилсодержащие фосфиноксиды с линкером $-\text{CMe}_2\text{CH}_2-$ между фосфорильной и карбонильной группами являются более эффективными и селективными экстрагентами, чем известные **1**, **ТОФО (36)** и **ТБФ (37)**, при извлечении урана, тория, тяжелых (Ho, Yb) и легких (La, Nd) лантанидов из азотнокислых растворов в хлороформ [84, 85].

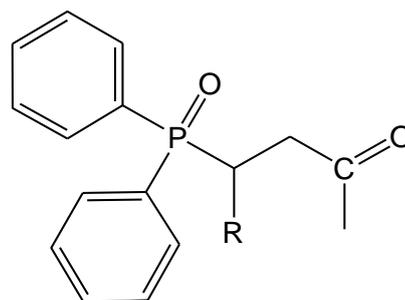
2.1 Исследование влияние строения линкера на экстракционную способность *f*-элементов

В продолжение поиска эффективных и селективных экстрагентов для извлечения лантанидов было целесообразно исследовать экстракционные свойства ряда ацетилсодержащих фосфиноксидов – фосфорилкетонов (**38-44**) в отношении лантана(III), неодима(III), принадлежащих к лёгкой группе РЗЭ, а также – гольмия(III) и иттербия(III), относящихся к тяжелой группе. Для более полного изучения экстракционных свойств фосфорилкетонов исследовали экстракцию актиноидов, а именно урана(VI) и тория(IV).

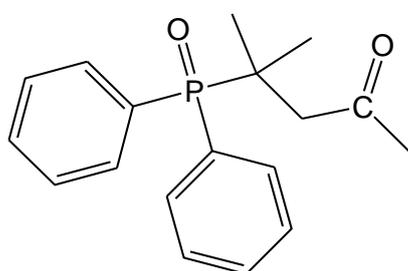
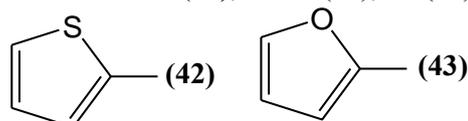
В этом цикле работ было проанализированно влияние длины линкера между фосфорильной и карбонильной группами, а также природы заместителя R в мостике CHRCH_2 на эффективность и селективность экстракции актиноидов и лантаноидов.



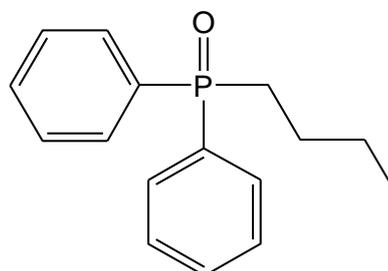
38



R=H (39), C₅H₁₁ (40), Ph (41),



44



45

Для сравнения эффективности экстракции лантаноидов и актиноидов новых фосфорилкетонов использовали коммерчески доступные экстрагенты $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Bu}$ – дифенилбутилфосфиноксид (**ДФБФО** - 45), **ТБФ** (37), **ТОФО** (36) и **КМФО** – (1).

Фосфиноксид 45, не содержащий CO-фрагмент, использован в качестве модельного экстрагента из-за его идентичности основной алкильной цепи с фосфорилкетонами 38-44.

Экстракционную способность фосфорилкетонов 38-44 в отношении актиноидов и лантаноидов изучали при экстракции группы РЗЭ, а также урана(VI) и тория(IV) из азотнокислых водных растворов в органическую фазу при изменении концентрации азотной кислоты и постоянном содержании соли в водной фазе и лиганда в CHCl_3 . При анализе зависимостей коэффициентов распределения (D) от структуры

фосфорилкетонов **38-44** отслеживали влияние длины мостика, разделяющего фрагменты P=O и C=O, а также природы радикалов при α -углеродном атоме этого линкера. Как было установлено ранее фосфорилкетоны $R_2P(O)CMe_2CH_2C(O)Me$ ($R = Pr, Bu, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_8H_{17}, Ph$) независимо от строения заместителей при атоме фосфора взаимодействуют с катионами f -элементов как монодентатные фосфорилсодержащие экстрагенты. Несмотря на то, что карбонильная-группа не участвует в образовании координационной связи с исследуемыми катионами, она оказывает существенное влияние на полярность и липофильность как лиганда, так и экстрагируемых комплексов [88-91]. Ранее было показано, что длина мостика существенно влияет на строение комплексов металлов с фосфорилкетонами. Так, в отличие от соединений с этиленовым линкером, фосфорилкетоны с метиленовым линкером при комплексообразовании с нитратами лантаноидов координируются как моно-, так и бидентатно. По данным РСА в комплексах фосфорилкетонов обоих типов с нитратом уранила также координирована P=O-группа монодентатно аналогично [92-95], но в комплексе с $Ph_2P(O)CH_2C(O)Ph$ группа C=O повернута к катиону [96, 97], а в комплексе с $Ph_2P(O)CMe_2CH_2C(O)Me$ – нет. Подобные различия в строении комплексов могут влиять на экстракционную способность органических лигандов. Природа радикала в мостике может влиять как на прочность образуемого комплекса в зависимости от донорноакцепторных свойств заместителя, так и на гидрофильно-липофильный баланс соединения, существенно определяя экстракционную способность лиганда. Величины индукционных констант [86-88], характеризующие донорноакцепторные свойства заместителей R в фосфорилкетонах **38-44**, последовательно увеличиваются в ряду $n-C_5H_{11}, Me, H, Ph, 2\text{-фурил}, 2\text{-тиенил}$: -0,12; -0,08; 0; 0,12; 0,15 и 0,24, что соответствует понижению основности фосфорильной группы в лигандах $40 \approx 44 > 39 > 41 \approx 43 > 42$. Следует отметить, что важное влияние на координацию с металлом, иногда даже большее, чем электронные свойства, оказывает стерический

эффект объемного заместителя. При изменении основности группы P=O варьированием строения углеводородных радикалов, в том числе введением гетероатомов (S, O) в ароматические заместители, значительно меняет липофильность как самого экстрагента, так и экстрагируемых комплексов.

Результаты жидкостной экстракции актиноидов и лантаноидов соединениями **38-42**, **43-45** в CHCl_3 (0,01 моль/л) и соли в водной фазе ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) представлены на рисунках 32-38. При анализе экспериментальных данных по извлечению лантаноидов в органическую фазу принимали во внимание то обстоятельство, что в ряду лантаноидов координационное число катионов Ln(III) уменьшается с ростом порядкового номера элемента [40, 96]. Так, например, при комплексообразовании $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$ с нитратами трехвалентных лантаноидов [97] только для лантана получен нейтральный комплекс состава металл : лиганд 1 : 4, $[\text{La}(\text{Ph}_2\text{MePO})_4(\text{NO}_3)_3]$, а для всех остальных лантаноидов – состава металл : лиганд 1 : 3, $[\text{La}(\text{Ph}_2\text{MePO})_3(\text{NO}_3)_3]$. При этом в растворах для лантаноидов (La–Tb) наблюдаются нейтральные комплексы $[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{MePO})_3(\text{NO}_3)_3]$, для остальных (Ho–Lu) – катионные $[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{MePO})_4(\text{NO}_3)_2]^+(\text{NO}_3)^-$. Подобные закономерности описаны для комплексов нитратов лантаноидов с родственными фосфиноксидами [94, 97, 98]. При экстракции лантана La(III) кривые зависимостей коэффициентов распределения для фосфиноксидов **38-45** имеют практически одинаковый вид, возрастая с увеличением концентрации HNO_3 в равновесном водном растворе (рисунок 32).

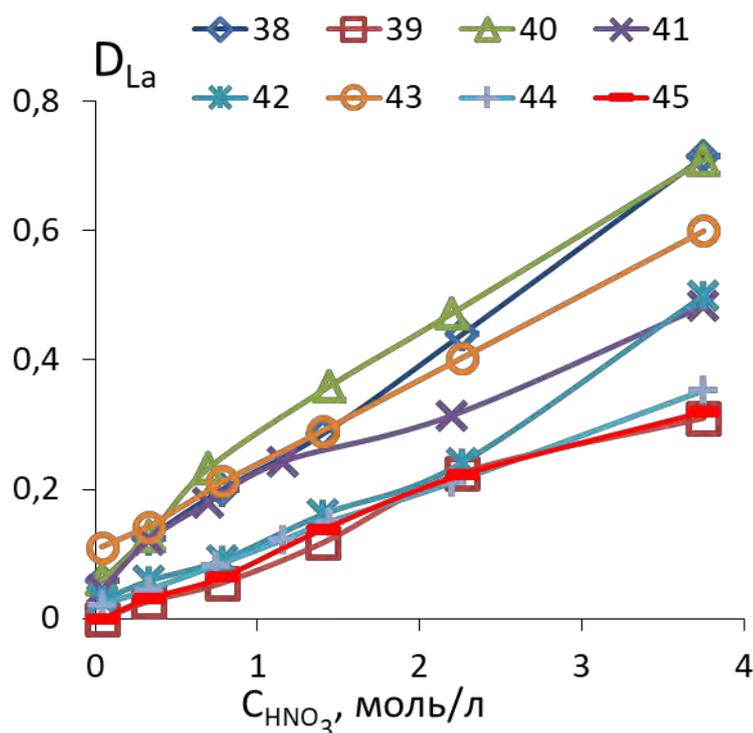


Рисунок 32 - Зависимость коэффициентов распределения La(III) от концентрации HNO_3 при экстракции фосфиноксидами **38-45** (0,01 моль/л раствор в $CHCl_3$).

Можно предположить, что основными экстрагируемыми частицами являются катионные и нейтральные комплексы $[La(L)_n(NO_3)_2]^+(NO_3)^-$ и $[La(L)_n(NO_3)_3]^0$ ($n \geq 3$), находящиеся в равновесии [93-97]. С ростом концентрации HNO_3 содержание лучше экстрагируемых нейтральных комплексов должно увеличиваться, и коэффициенты распределения возрастают. Эффективность экстракции лантана почти для всех фосфорилкетонов выше модельного фосфиноксида **45**. Исключение представляет ФК **39** с этиленовым линкером, экстрагирующий La(III) так же, как фосфиноксид **45**. При этом эффективность экстракции его аналога с метиленовым мостиком (ФК **38**) одна из самых высоких ($D_{La} = 0,71$ при максимальной концентрации HNO_3). Отметим, что среди всех исследованных лантаноидов только в случае La(III) эффективность экстракции ФК **38** выше, чем ФК **39**. Поскольку катион лантана имеет наибольший радиус, можно

предположить, что при координации с ним ФК **38** будет проявлять наряду с монодентатной и бидентатную координацию, согласно родственному лиганду $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ при комплексообразовании с нитратом церия [96, 97]. Вследствие этого прочность экстрагируемых комплексов и, соответственно, эффективность экстракции будет выше. Для лантаноидов меньших радиусов бидентатная координация менее вероятна и эффективность экстракции ФК **39** будет выше, чем ФК **38** [см. далее данные для $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Ho}(\text{III})$, $\text{Yb}(\text{III})$]. Введение алкильного заместителя к α -углеродному атому мостика увеличивает как прочность комплексов, так и липофильность экстрагента и комплексов. Показано, что ФК **40** с пентильным заместителем обладает максимальной экстракционной способностью. При этом введение двух метильных заместителей, у которых выше суммарный индукционный эффект по сравнению с пентильным заместителем, не увеличивает экстракционную способность соединения **44**. Возможно этот эффект обусловлен увеличением пространственных затруднений при координации. Экстракционные свойства ФК **41**, **42** и **43** с объемными радикалами (Ph , 2-тиенил, 2-фурил) в линкере вполне ожидаемо ниже, чем у фосфиноксида **40**. Это определяется не только изменением их индукционных свойств, но и различиями в объеме и специфической сольватации. Так, в соответствии с электронными свойствами заместителя экстракционная способность ФК **43** выше, чем фосфорилкетона **42** во всем диапазоне концентраций азотной кислоты. Экстракционная способность ФК **41** при малых концентрациях HNO_3 близка к таковой фосфиноксида **43**, а при высоких концентрациях HNO_3 – фосфиноксида **42**. Таким образом, в отношении $\text{La}(\text{III})$ лучшей экстракционной способностью обладают фосфиноксиды **38** и **40**. При извлечении $\text{Nd}(\text{III})$ в фазу экстрагента фосфиноксидами **38-45** коэффициенты распределения так же, как при экстракции $\text{La}(\text{III})$, возрастают с увеличением концентрации HNO_3 (рисунок 33).

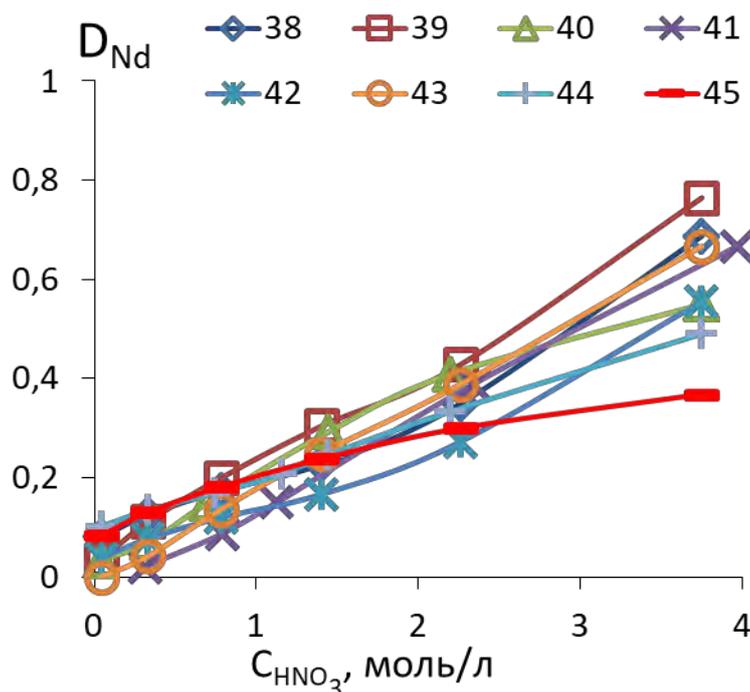


Рисунок 33 - Зависимость коэффициентов распределения Nd(III) от концентрации HNO_3 при экстракции фосфиноксидами **38-45** (0,01 моль/л раствор в $CHCl_3$).

Несмотря на отличия в экстракции La(III), все лиганды практически одинаково экстрагируют Nd(III) при концентрациях HNO_3 ниже 2,5 моль/л. Различия в экстракционной способности можно наблюдать только при максимальной концентрации азотной кислоты (3,75 моль/л) в исследуемом диапазоне. Как и в случае La(III), ФК **38-42**, **43** и **44**, содержащие карбонильную группу, значительно лучше экстрагируют Nd(III) по сравнению с фосфиноксидом **45**. Экстракционная способность растет также с увеличением длины мостика: ФК **39** более эффективен, чем ФК **38**. Возможно этот эффект объясняется тем, что с меньшим по радиусу катионом Nd(III) ФК **38** и **39** координируют только монодентатно, а липофильность соединения **39**, имеющего более длинный мостик, выше. Влияние заместителей в этиленовом мостике повторяет зависимость, выявленную при экстракции La(III), однако стерические затруднения больше влияют на

эффективность извлечения Nd(III). Наиболее эффективным при экстракции Nd(III) является ФК **39** ($D_{Nd} = 0,77$). При экстракции Ho(III) (рисунок 34) наблюдается картина, в целом аналогичная предыдущей. Значительное влияние строения лиганда на экстракционную способность наблюдается только при высоких концентрациях азотной кислоты в равновесной водной фазе.

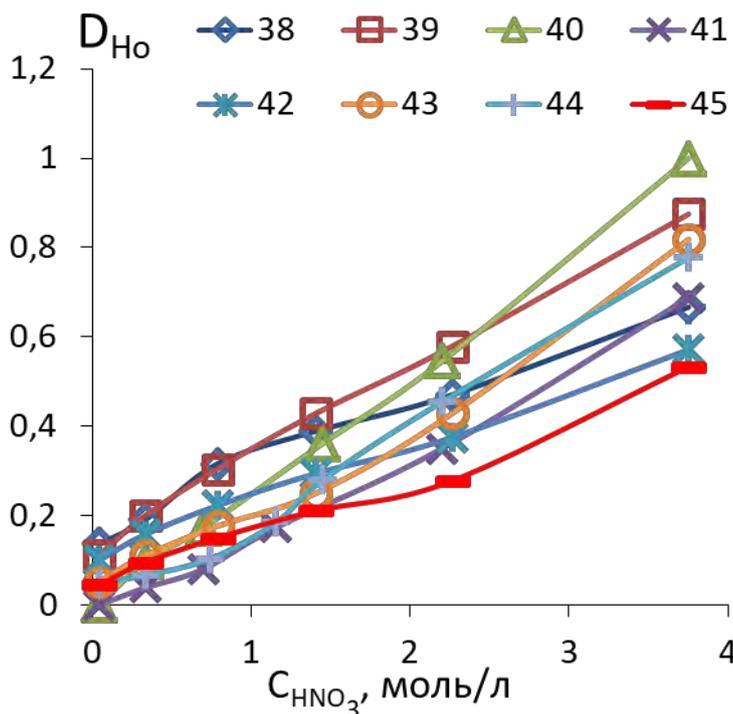


Рисунок 34 - Зависимость коэффициентов распределения Ho(III) от концентрации HNO_3 при экстракции фосфиноксидами **38-45** (0,01 моль/л раствор в $CHCl_3$).

ФК **38-44** более эффективно экстрагируют Ho(III), чем фосфиноксид **45**. Влияние длины мостика, а также природы заместителей в целом подобны, описанным ранее для Nd(III). ФК **39** более эффективен, чем **38**, а ФК **44** более эффективен, чем **42**. При этом необходимо отметить, что стерические факторы в меньшей степени влияют на экстракционную способность фосфорилкетонных лигандов. ФК **44** довольно неожиданно экстрагирует Ho(III) почти так же эффективно, как фосфорилкетон **43**. Возможно, это следствие того,

что среди экстрагируемых комплексов меньшего по радиусу катиона Ho(III) увеличивается содержание комплексов с меньшим числом молекул лиганда. Наиболее эффективным при экстракции Ho(III) является фосфорилкетон **40** ($D_{Ho} = 1,0$). Эффективность экстракции Yb(III) (рисунок 35) для всех исследованных фосфиноксидов **38-45** также увеличивается с ростом концентрации азотной кислоты.

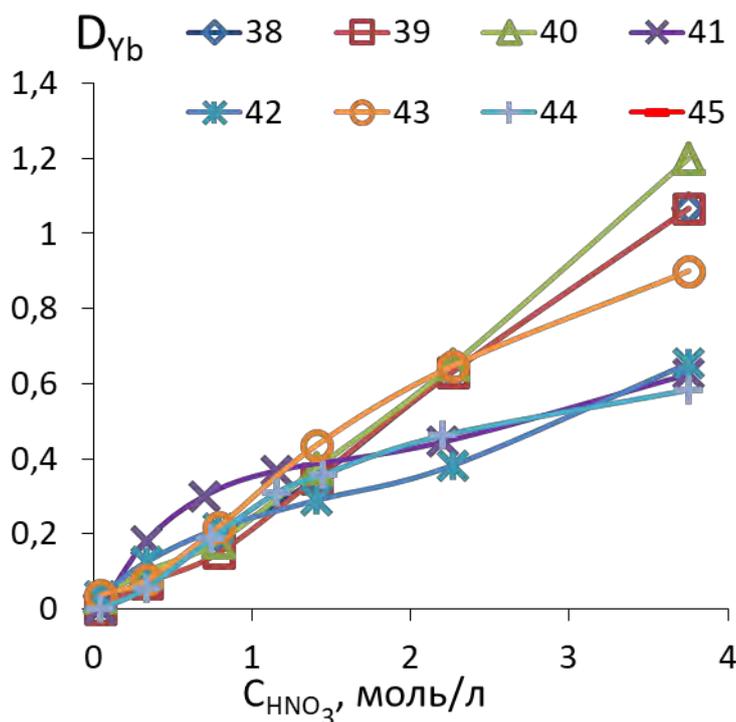


Рисунок 35 - Зависимость коэффициентов распределения Yb(III) от концентрации HNO_3 при экстракции фосфиноксидами **38-45** (0,01 моль/л раствор в $CHCl_3$).

При экстракции Yb(III) как и в случае двух других лантаноидов [Nd(III) и Ho(III)], зависимость коэффициента распределения от строения лиганда наблюдается только при высоких концентрациях азотной кислоты (>2 моль/л) в равновесной водной фазе. В отличие от лантаноидов большего радиуса, экстракционная способность ФК по отношению к Yb(III) более чувствительна к стерическим затруднениям, возникающим при введении заместителей. Эффективность экстракции Yb(III) ФК **41**, **42** и **44** заметно

снижена и впервые практически совпадает с эффективностью фосфиноксида **45**. При этом не влияет на эффективность экстракции Yb(III) и длина мостика (ср. ФК **38** и **39**). Но в группе ФК **39**, **40**, **43** прослеживается выраженное влияние акцепторных и липофильных свойств заместителей. Наиболее эффективно экстрагирует Yb(III) ФК **40** ($D_{Yb} = 1,20$) (рисунок 35).

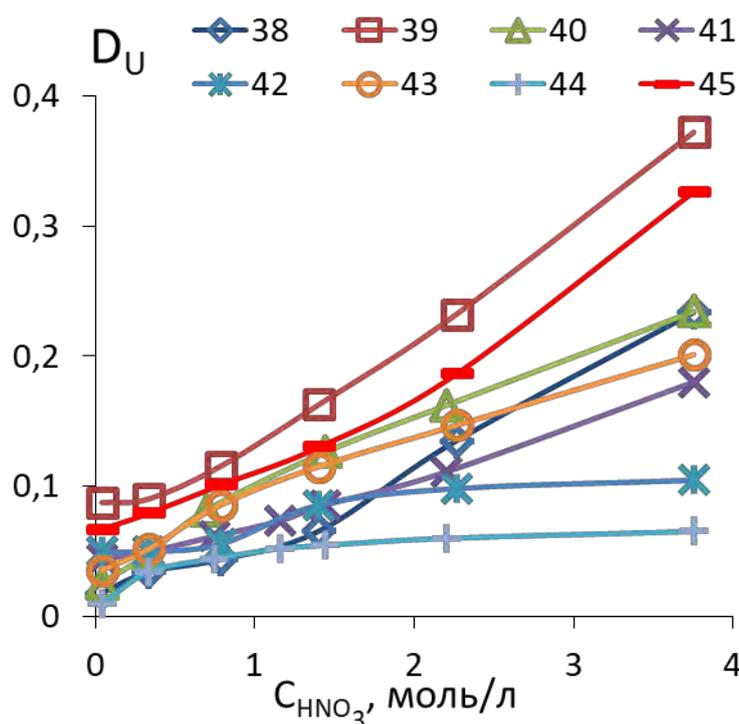


Рисунок 36 - Зависимость коэффициентов распределения U(VI) от концентрации HNO₃ при экстракции фосфиноксидами **38-45** (0,01 моль/л раствор в CHCl₃).

Как следует из рисунка 36, все исследованные фосфорилкетоны плохо экстрагируют U(VI) по сравнению с лантаноидами: коэффициенты распределения D_U находятся в интервале 0,01-0,37. Эффективность экстракции лигандами **42** и **43** самая низкая в исследуемой группе соединений ($D_U = 0,08$ и $0,06$) и не зависит от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе. Экстракционная способность остальных фосфорилкетонов возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты (рисунок 36). На примере ФК **41** и **44** методом сдвига равновесия [90, 91] был

определен состав комплексов, образующихся в равновесной органической фазе при экстракции урана (рисунок 37).

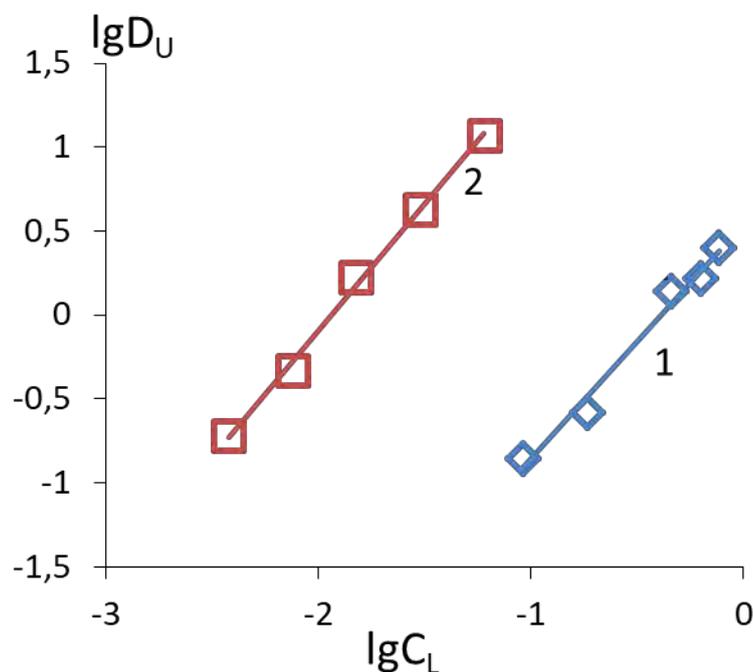


Рисунок 37 - Логарифмические зависимости коэффициентов распределения UVI от концентрации лиганда C_L при экстракции фосфорилкетонном **41** из 1 моль/л HNO_3 в CHCl_3 (исходная концентрация нитрата уранила в водной фазе $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (1) и при экстракции фосфорилкетонном **44** из 1,66 моль/л HNO_3 в CHCl_3 (исходная концентрация нитрата уранила в водной фазе $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (2).

Логарифмическая зависимость коэффициента распределения от концентрации лиганда (C_L) показана на рисунке 37. Тангенс угла наклона зависимости $\lg D = f(\lg C_L)$ в обоих случаях равен 1,5, что составляет сольватное число. Соответственно в разных условиях экстракции наиболее стабильными являются сольваты, содержащие одну или две молекулы лиганда. Ранее методом РСА было установлено, что в кристаллическом бислигандном комплексе $[\text{UO}_2(\mathbf{44})_2(\text{NO}_3)_2]$ обе молекулы лиганда координированы к катиону уранила монодентатно за счет координации групп

фосфорильных групп, обе нитратогруппы координированы бидентатно. В растворах CHCl_3 согласно данным ИК- и ЯМР-спектров строение комплекса сохраняется. Координационная сфера катиона уранила относительно невелика и весьма чувствительна к пространственным затруднениям, поскольку в комплексах с нитратом уранила монодентатные фосфорильные лиганды располагаются в экваториальной плоскости гексагональной бипирамиды вместе с бидентатно координированными нитрат-ионами (атомы -О- уранила находятся в аксиальных положениях). В рассматриваемой группе лигандов наиболее эффективно экстрагируют U(VI) ФК **39** и **45**, не имеющие радикалов при α -углеродном атоме алкильного мостика. ФК **38** с метиленовым мостиком уступает в эффективности экстракции U(VI) ФК **39** вероятно из-за разного строения экстрагируемых комплексов. По данным РСА независимо от длины линкера в комплексах фосфорилкетонов с нитратом уранила координирована только P=O-группа. Но в комплексе родственного $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ группа C=O ориентирована по направлению к атому урана. При такой конформации лиганда стерические затруднения координации существенно влияют на эффективность экстракции. По данным РСА в комплексе лиганда **44** с нитратом уранила фосфорильная и карбонильная группы имеют трансрасположение относительно друг друга. Вполне логично ожидать, что в уранильном комплексе соединения **38** группы P=O и C=O будут иметь цисоидную ориентацию относительно друг друга, а в комплексе соединения **39** — трансоидную. Перечисленные факторы должны сказываться на прочности и экстрагируемости этих комплексов. Введение любых заместителей в этиленовый мостик, приводит к возрастанию стерических препятствий при комплексообразовании, что закономерно сказывается на снижении экстракционной способности фосфиноксида по отношению к иону уранила. Но на фоне этого общего эффекта также прослеживается обычное, хотя и

несколько сглаженное, влияние электронных и пространственных свойств: **39**
 >> **40** > **43** > **41** >> **42** > **44**.

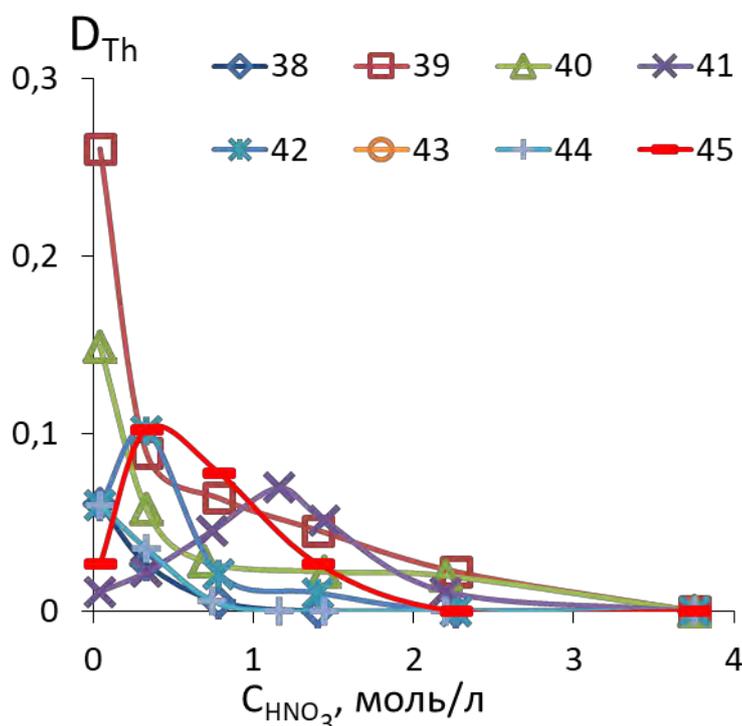


Рисунок 38 - Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) от концентрации HNO_3 при экстракции фосфиноксидами **38-45** (0,01 моль/л раствор в $CHCl_3$).

Все исследованные ФК обладают низкой экстракционной способностью по отношению к Th(IV) (рисунок 38). С ростом концентрации азотной кислоты коэффициенты распределения Th(IV) для всех экстрагентов стремятся к нулю. Только в слабокислой области pH можно отметить лучшую экстракционную способность ФК **39** и **40** по сравнению с остальными. Известно, что катион Th(IV) обладает гораздо большей координационной сферой по сравнению с катионом UO_2^{2+} , поэтому можно предположить, что при его экстракции основными экстрагируемыми комплексами будут катионные и нейтральные частицы состава $[Th(L)_n(NO_3)_3]^+ \cdot (NO_3)^-$ и $[Th(L)_n(NO_3)_4]^0$, где $n \geq 3$, равновесие между которыми должно зависеть от концентрации азотной кислоты в равновесной

водной фазе. Как и для других *f*-элементов, можно предположить, что при комплексообразовании с катионом Th(IV) фосфорилкетоны **38-45** координируются монодентатно. При этом присутствие трех или четырех бидентатно координированных нитрат-ионов в координационной сфере Th(IV) существенно сказывается на стерических требованиях в структуре лиганда. Объемные фенильные заместители при атоме фосфора и присутствие заместителя в этиленовом линкере существенно затрудняют координацию, что приводит к снижению эффективности экстракции этими лигандами. Казалось бы, с ростом концентрации HNO₃ содержание лучше экстрагируемых нейтральных комплексов должно увеличиваться. Однако согласно экспериментальным данным (рисунок 38) с ростом концентрации азотной кислоты уменьшается количество координированных молекул лиганда (*n*), удерживаемых в координационной сфере. При сопоставлении нескольких факторов для лигандов **38-40** и **44** наблюдается стремительное уменьшение D_{Th} с ростом концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе, а кривые коэффициентов распределения для лигандов **41**, **42**, **43** и **45** имеют незначительные максимумы. В целом эффективность экстракции Th(IV) исследуемыми соединениями незначительна. Для сравнения эффективности и селективности исследуемых экстрагентов **38-45** в зависимости от их строения были сопоставлены коэффициенты распределения актиноидов и лантаноидов при экстракции из растворов 3,75 моль/л HNO₃ (рисунок 39).

Все исследованные лиганды в идентичных экспериментальных условиях экстрагируют U(VI) незначительно (D_U = 0,06–0,33) и практически не экстрагируют Th(IV) (D_{Th} = 0). Однако в отношении экстракции лантаноидов ФК представляют определенный интерес. Как видно из рисунка 39, соединения, не имеющие заместителей (**38**, **39**) или имеющие необъемный липофильный заместитель (**40**), превосходят по эффективности и селективности как свои производные – соединения **41**, **42**, **43** и **44** с

разнообразными заместителями в этиленовом мостике, так и модельный фосфиноксид **45**.

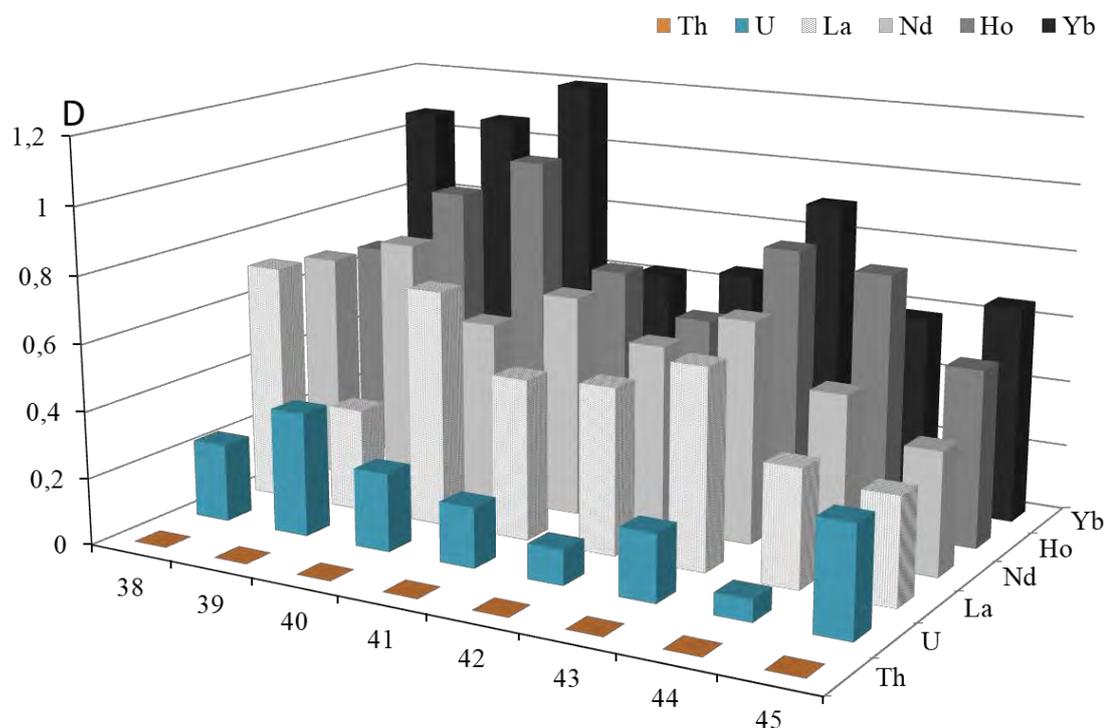


Рисунок 39 - Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III), U(VI) и Th(IV) при экстракции фосфиноксидами **38-45** (0,01 М растворы в CHCl_3) из 3,75 моль/л HNO_3 ; исходная концентрация нитратов лантанидов и актинидов в водной фазе $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Особенно эффективно экстрагирует лантаноиды ФК **40**. Экстракционные свойства ФК **40** были сопоставлены со свойствами известных фосфорилсодержащих экстрагентов **37**, **36** и **1**. (рисунок 40).

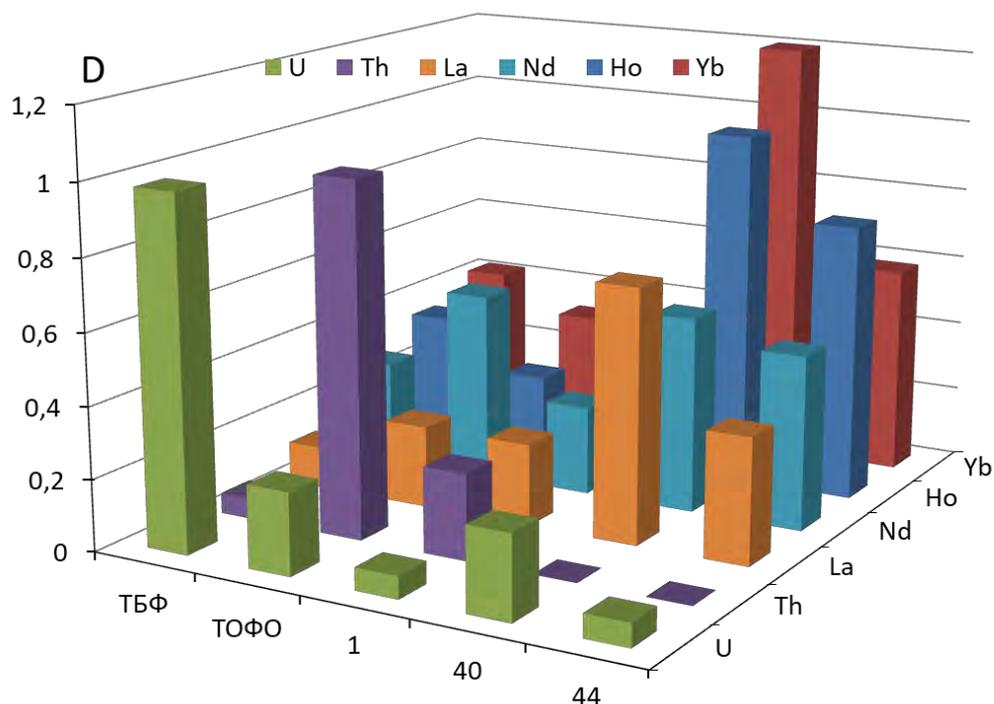


Рисунок 40 - Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III), U(VI) и Th(IV) при экстракции фосфиноксидами **40**, **44** и **37**, **36** и **1** (0,01 моль/л растворы в CHCl_3) из 3,75 моль/л HNO_3 ; исходная концентрация нитратов лантанидов и актинилов в водной фазе $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Как видно из рисунка 40, ФК **40** не только эффективнее, чем известные соединения $(\text{BuO})_3\text{P}(\text{O})$ (**37**), $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}(\text{O})$ (**36**), $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$ (**1**), экстрагирует лантаноиды из азотнокислых сред. Различия в количественных характеристиках при экстракции лантаноидов, а соответственно в селективности в отношении пар тяжелых и легких лантанидов, ФК **40** позволяет использовать этот лиганд для группового разделения РЗЭ. В отношении экстракции катиона уранила более эффективны лиганды **ТБФ**, **ТОФО** и **1**.

Таким образом, среди исследованных фосфорилкетонов соединение **40** является наиболее эффективным и селективным экстрагентом для извлечения тяжелых (Ho, Yb) и легких (La, Nd) лантанидов из азотнокислых растворов в CHCl_3 . Полученные данные позволяют определить направление

дизайна перспективных экстрагентов для извлечения лантанидов в группе фосфорилкетонов.

2.2 Исследование механизма комплексообразования фосфорилкетонов с актинидами и лантанидами

В ходе исследований по поиску новых высокоэффективных и селективных экстрагентов в ряду бифункциональных нейтральных фосфорорганических соединений было установлено [84, 85], что ацетилзамещенные фосфиноксиды $R_2P(O)CMe_2CH_2C(O)Me$ с алкильными и фенильными заместителями при атоме фосфора экстрагируют в хлороформ актиниды (U, Th) и тяжелые лантаниды (Ho, Yb) из азотнокислых сред значительно эффективнее, чем такие известные фосфорорганические экстрагенты, как **1**, **36** и **37**. При этом легкие лантаниды (La, Nd) экстрагируются растворами ацетилзамещенных фосфиноксидов гораздо хуже, чем актиниды и тяжелые лантаниды, что может быть использовано для разделения этих групп.

Изучение механизма экстракции U(VI), основанное на измерениях коэффициентов распределения [85], позволило сделать вывод, что состав экстрагируемых комплексов соответствует формулам $UO_2(L)(NO_3)_3$ и $UO_2(L)_2(NO_3)_3$. В отношении лантанидов предполагалось образование бис- и трис-лигандных комплексов. Поскольку вид экстракционных зависимостей, наблюдаемых для ацетилзамещенных фосфиноксидов, качественно подобен виду аналогичных зависимостей для монодентатных фосфиноксидов, было сделано предположение, что при экстракции эти экстрагенты действуют как монодентатные лиганды. При этом координационную связь с катионом образует атом кислорода фосфорильной группы ацетилзамещенного

фосфиноксиды, а ацетильная группа участвует главным образом во внешних взаимодействиях.

Поскольку ранее исследованные ацетилзамещенные фосфиноксиды наиболее эффективно экстрагируют в хлороформ уран, а наименее эффективно – неодим, для изучения координационной химии этих лигандов были выбраны нитраты этих металлов. В настоящей работе были синтезированы комплексы (2-метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксида $R_2P(O)CMe_2CH_2C(O)Me$ (**L**) с нитратами уранила и неодима, определены их характеристики и исследовано строение в твердом виде и в растворах в хлороформе.

Спектры ЯМР (1H , и $^{31}P\{^1H\}$) регистрировали на приборе «Bruker AV-400» [рабочая частота 400,13 МГц (1H), и 161,98 МГц ($^{31}P\{^1H\}$)]. Растворитель – дейтерохлороформ, концентрация растворов лиганда 0,1 моль/л, комплексов – 0,02 моль/л; внутренний эталон для спектров ЯМР 1H – сигналы остаточных протонов дейтерированного растворителя; внешний эталон для спектров ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ – 85 % H_3PO_4 .

Растворы для ЯМР-титрования готовили следующим образом: к 0,6 мл раствора комплекса **1** или **2** в дейтерохлороформе ($c = 0,02$ моль/л) добавляли определенную навеску лиганда (12 или 24 мкмоль), раствор помещали в ЯМР-ампулу и регистрировали ЯМР-спектры. Эти же растворы использовали для записи ИК-спектров.

ИК-спектры исследуемых соединений в таблетках с KBr, в виде суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене, а также в растворах дейтерохлороформа регистрировали на фурье-спектрометре «Nicolet Magna IR-750» в области 400–4000 cm^{-1} . Концентрации растворов комплексов 0,02 и 0,05 моль/л, лиганда – 0,05 моль/л, использовали кюветы CaF_2 толщиной 0,062 см.

Материалы и реагенты. Использованные растворители очищали и высушивали по известным методикам [89, 98]. Дейтерохлороформ (ФГУП

РНЦ "Прикладная химия", г. Санкт-Петербург) для регистрации ИК- и ЯМР-спектров обезвоживали перегонкой над P_2O_5 . Соли $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («Aldrich») использовали без дополнительной очистки.

(2-Метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксид (L) синтезирован и очищен в соответствии с известными методиками [98, 99]. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., J , Гц): 1,38 (д, 6H, MeCP, $^3J_{PCCH} = 16,2$), 2,07 [с, 3H, MeC(O)], 2,69 (д, 2H, CH_2 , $^3J_{PCCH} = 7,7$), 7,44-7,54 (м, 6H, $m- + n-Ph$), 7,92-7,97 (м, 4H, $o-Ph$). Спектр ЯМР $^{31}P-\{^1H\}$: (δ , м.д.): 37,16 с.

Синтез комплексов (общая методика). К раствору 0,3 ммолья лиганда L в ~ 2 мл хлороформа медленно по каплям при перемешивании прибавляли раствор стехиометрического количества (0,15 или 0,1 ммолья) соли в ~ 2 мл ацетонитрила при комнатной температуре, концентрировали в вакууме (~ 5 Торр) до объема $\sim 1-0,5$ мл. Выпавший после добавления нескольких капель абс.эфира осадок отделяли, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме (~ 1 Торр) при комнатной температуре.

Таблица 22 - Комплекс $[UO_2L_2(NO_3)_2]$ I Выход 93%. Желтый плотный кристаллический порошок.

$$t_{разл} > 156 \text{ } ^\circ\text{C}$$

	C	H	N
Найдено, %	43,40	4,27	2,81
Для $C_{36}H_{42}N_3NdO_{13}P_2$ (M=930,92 г/моль)			
Вычислено, %	43,47	4,26	2,82

Спектр ЯМР $^{31}P-\{^1H\}$ (δ , м.д., $W_{1/2}$, м.д.): 55,7(уш.с), 55,8 (уш.с, 0,10), соотношение интегралов 1:30. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., J , Гц): 1,75 (д, 6H, MeCP, $^3J_{PCCH} = 17,4$), 2,28 [с, 3H, MeC(O)], 3,36 (д, 2H, CH_2 , $^3J_{PCCH} = 7,9$), 7,58-7,59 (м, 4H, $o-Ph$), 7,65-7,69 (м, 2H, $p-Ph$), 8,21-8,26 (м, 4H, $m-Ph$).

Комплекс **I** растворим в этаноле, хлороформе, при кристаллизации из обоих растворителей получены кристаллы, пригодные для РСА.

Таблица 23 - Комплекс $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_3]$. **II** Выход 90%. Белый рассыпчатый объемный порошок.

$$t_{\text{разл}} > 152^\circ\text{C}$$

	С	Н	N
Найдено, %	46,37	4,58	4,59
Для $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{NdO}_{13}\text{P}_2$ (M=930,92 г/моль)			
Вычислено, %	46,45	4,55	4,51

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (δ , м.д., $W^{1/2}$, м.д.): 155 (уш.с, 10). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 1,70 [уш. с, 3H, MeC(O)], 2,16 (уш. с, 6H, MeCP), 3,68 (уш. с, 2H, CH₂), 7,39 (уш. с, 4H, m-Ph), 7,58 (уш. с, 2H, p-Ph), 8.68 (уш. с, 4H, o-Ph).

Комплекс **II** растворим в спирте, ацетонитриле, нитрометане, плохо растворим в хлороформе. В отличие от комплексов **I** и **III**, которые при растворении в хлороформе сразу образуют прозрачные (истинные) растворы, при растворении навески комплекса **II** вначале образуется устойчивый опалесцирующий (рассеивающий свет), по-видимому, коллоидный раствор. Однако через 1,5-2 часа раствор становится прозрачным. Нагревание до 50-60 °С практически не меняет время растворения.

Таблица 24 - Комплекс $[\text{NdL}_3(\text{NO}_3)_3]$. **III** Выход 90%. Белый рассыпчатый объемный порошок.

$$t_{\text{разл}} > 100^\circ\text{C}$$

	С	Н	N
Найдено, %	52,57	5,09	3,33
Для $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{NdO}_{15}\text{P}_3$ (M=1231,25 г/моль)			
Вычислено, %	52,6857	5,16	3,41

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (δ , м.д., $W^{1/2}$, м.д.): 155 (уш.с, 10). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 1,80 [уш. с, 3H, MeC(O)], 2,13 (пл. разр. д, 6H, MeCP, $^3J_{\text{PCCH}} = 11,4$), 3,68 (уш. с, 2H, CH₂), 7,35 (уш.с, 4H, m-Ph), 7,55-7,59 (уш. м, 2H, p-Ph), 8,55 (уш. с, 4H, o-Ph). Комплекс **III** растворим в хлороформе, спирте, ацетонитриле, нитрометане.

Рентгеноструктурное исследование. Пригодные для РСА прозрачные кристаллы комплекса **I** получены при изотермическом испарении при комнатной температуре раствора соединения в абс. этаноле. Светло-желтые кристаллы $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_2\text{U}$ (**1**) ($M = 994,69$) моноклинные, при 100(2) К $a = 8,8385(4)$, $b = 11,6760(6)$, $c = 19,2549(9)$ Å, $\beta = 19,2549(9)^\circ$, $V = 1985,39(16)$ Å³, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 2$, $d_{\text{выч.}} = 1,664$ г/см³. Экспериментальный набор 26476 отражений получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Каппа Apex II [100] (излучение MoK_α , графитовый монохроматор, φ и ω -сканирование) от монокристалла размером 0,40×0,14×0,12 мм. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [101]. Поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [102]. После усреднения эквивалентных отражений получено 8689 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0,0263$), которые использованы для расшифровки и уточнения структуры. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97 [59]) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL97 [60]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов [61]. Атомы Н групп CH, CH₂ и CH₃ размещены в геометрически вычисленных позициях и уточнены с изотропными температурными параметрами равными 1,2 U_{eq} атома С для CH, CH₂ и 1,5 U_{eq} атома С для CH₃. Окончательное значение факторов недоверности: $R_1 = 0,0263$ (вычислен по F_{hkl} для 6389 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0,0785$ (вычислен по F^2_{hkl} для всех отражений), GOOF = 1,092. Полнота сбора данных 99,4 %, количество

уточняемых параметров 241, максимальный и минимальный остаточные пики равны 2,857 и -0,856 $e \cdot \text{Å}^{-3}$, соответственно.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (код CCDC 852360).

Для родственных исследуемому лиганду карбонилсодержащих фосфиноксидов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ описаны нейтральные комплексы с нитратами уранила и лантанидов состава металл:лиганд 1:2 и 1:3, в которых, по данным ИК-спектроскопии и РСА, в зависимости от условий получения лиганды демонстрируют как моно-[93, 94, 103-107], так и бидентатную [108-111] координацию.

Взаимодействие лиганда **L** с нитратами уранила и неодима при мольном соотношении $\text{M:L} = 1:2$ в смеси апротонных растворителей приводит к образованию соответствующих твердых комплексов **I** и **II**. Возможность получения полилигандных комплексов исследовали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Для наблюдения за процессом комплексообразования наиболее удобными оказались сигналы фосфорного ядра, поскольку его химические сдвиги очень чувствительны к координации с выбранными катионами. При последовательном добавлении одного и далее двух эквивалентов лиганда к раствору **I** в спектрах ЯМР ^{31}P наряду с сигналами комплекса появлялся сигнал свободного лиганда ($\delta_{\text{P}} 37,4$ м.д.), интегральная интенсивность которого соответствовала добавленному количеству фосфиноксида **L**. Данные ИК- и ЯМР ^1H -спектров также указывали на наличие только одного уранильного комплекса состава металл:лиганд 1:2. В ИК-спектрах полоса свободной $\text{P}=\text{O}$ -группы появлялась в виде плеча при $\sim 1170 \text{ см}^{-1}$, в спектрах ЯМР ^1H регистрировались сигналы свободного лиганда соответствующей интенсивности.

В отличие от UO_2^{2+} катион неодима обладает большей координационной емкостью. Сигнал свободного лиганда появлялся в спектрах ЯМР ^{31}P только при соотношении металл:лиганд 1:4. Данные ИК-

спектров также указывают на образование комплекса состава металл:лиганд 1:3, который был выделен в твердом виде.

Исследование способа координации лиганда и строения комплексов *I-III* в твердом виде и в растворах проводили методами колебательной и мультаядерной ЯМР-спектроскопии. Для установления структуры комплекса *I* был использован РСА. Частоты основных аналитических полос и данные спектров ЯМР исследуемых комплексов в сравнении с таковыми для свободного лиганда приведены в **табл. 25**.

Таблица 25 - Данные ИК-спектров ($\nu/\text{см}^{-1}$) и спектров ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ растворов лиганда **L** и его комплексов *I-III* в CDCl_3 .

Соединение	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{N}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	δ_{P} , м.д. ($W_{1/2}$, м.д.)*	δ_{H} , м.д.		
						CH_2	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$	$2\text{CH}_3\text{CP}$
L	(1180)** 1173	(1730) 1712	–	–	37,16 (0,03)	2,69	2,07	1,38
I	(1140) 1150	(1730) 1713	(1480) 1490	(1290) 1287	55,8 (0.10)	3,36	2,28	1,75
II	(1140) 1153	(1710) 1712	(1480) 1480, 1470	(1300) 1301	155 (10)	3,68	1,70	2,16
III	(1140) 1153	(1710) 1714	(1480) 1480, 1470	(1300) 1301	154 (10)	3,68	1,80	2,13

* – ширина сигнала на половине высоты; ** – в скобках данные ИК-спектров твердых соединений (таблетки с KBr, эмульсия в ГХБД).

Полоса $\text{P}=\text{O}$ -группы в спектрах всех твердых комплексов *I-III* сдвинута относительно полосы свободного лиганда в низкочастотную область на $\sim 40 \text{ см}^{-1}$, что несколько больше, чем координационный сдвиг обычно наблюдаемый для комплексов карбонилсодержащих фосфиноксидов. Например, для бислигандного комплекса [103, 107] $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ этот сдвиг составляет 20 см^{-1} , а для бислигандных комплексов

[108-111] $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ с $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ – 25 см^{-1} . Карбонильная группа в перечисленных для сравнения комплексах не координирована ($\Delta\nu_{\text{CO}} = 0$). В спектрах комплексов **1**, **3** полоса $\text{C}=\text{O}$ -группы также не смещена, что позволяет рассматривать лиганд **L** в этих комплексах как монодентатный. Однако в ИК-спектре твердого комплекса **II** для этой полосы наблюдается смещение: $\Delta\nu_{\text{CO}} = 20 \text{ см}^{-1}$, что позволяет предположить координацию $\text{C}(\text{O})$ -группы, разрушающуюся при растворении **II** в дейтерохлороформе (см. ниже). Типичный сдвиг при координации карбонильной группы для родственных бидентатных лигандов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ [96, 97] и $(i\text{-PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$ [109-112] в комплексах с нитратами лантанидов составляет $25\text{-}30 \text{ см}^{-1}$. Однако подобный сдвиг ν_{CO} наблюдается также при образовании водородной связи карбонильной группы с координированной молекулой воды, например в комплексе нитрата эрбия с $(i\text{-PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$ [113]. А в комплексе $\text{Ce}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]_3(\text{NO}_3)_3$, где по данным РСА одна молекула лиганда координирована бидентатно, вторая – монодентатно, а третья имеет промежуточные характеристики связи, в ИК-спектре наблюдаются две полосы $\text{C}=\text{O}$ -группы при 1675 и 1655 см^{-1} по сравнению с 1680 см^{-1} для свободного лиганда. Хотя спектральные данные свидетельствуют о монодентатной координации бифункционального ацетилзамещенного фосфинооксида лиганда **L** в комплексах **I**, **III** и его бидентатной координации в комплексе **II**, все же они не позволяют сделать однозначного заключения о структуре комплексов и типе координации молекул лиганда в них.

Спектральные проявления свободных и координированных нитратогрупп подробно изучены [45]. Свободные нитратогруппы проявляются в ИК-спектрах поглощением при $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$, тогда как полосам поглощения бидентатно координированных нитратогрупп в ИК-спектрах [45] отвечают частоты при $\sim 1500 \text{ см}^{-1} - \nu(\text{NO})$, $1030 \text{ см}^{-1} - \nu_s(\text{NO}_2)$ и $\sim 1300 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$. Именно такие полосы $\nu(\text{NO})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ наблюдаются в полученных нами ИК-

спектрах комплексов *I-III* (таблица 25). Полосы при 1030 см^{-1} не были зарегистрированы ввиду их малой интенсивности и перекрытия с поглощением лиганда в этой области. Группа UO_2^{2+} в спектре *I* характеризуется полосой U=O колебаний при 935 см^{-1} , что типично для комплексов уранила [45].

Рентгенодифракционное исследование комплекса *I* показало, что его структура построена из centrosymmetrical нейтральных комплексов $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2]$, в которых катион уранила координирован двумя нитрат-анионами и двумя молекулами лиганда (рисунок 41).

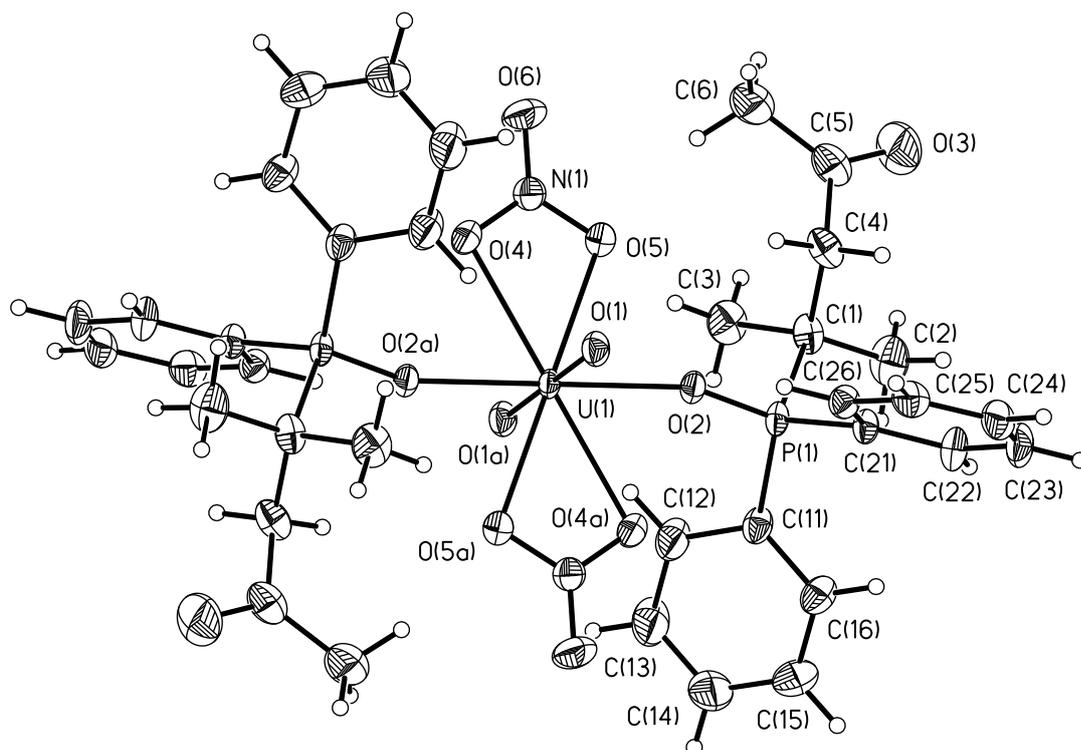


Рисунок 41 - Молекулярная структура комплекса *I*. Эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%. Атомы N показаны сферами произвольного радиуса.

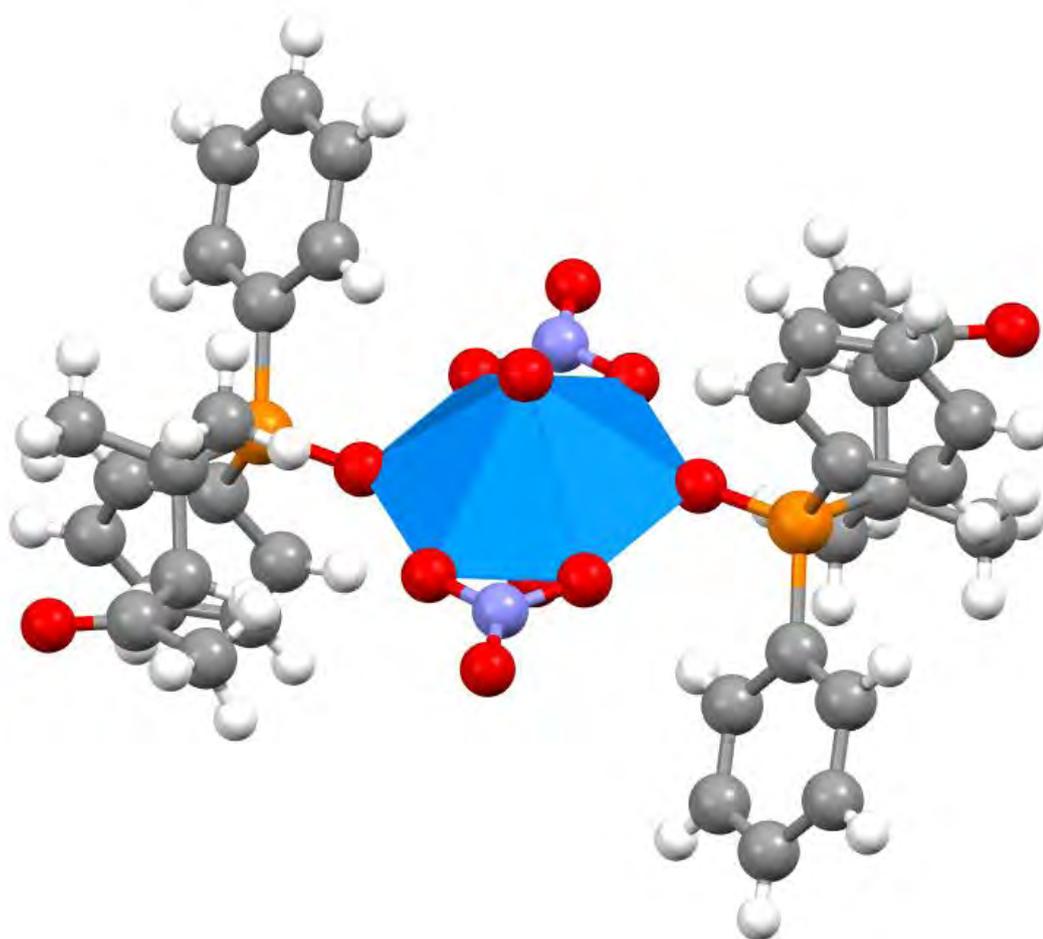


Рисунок 42 - Молекулярная структура комплекса *I*

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 *I* равно восьми, а координационный полиэдр (КП) можно описать как искаженную гексагональную бипирамиду, с атомами кислорода уранила в аксиальных положениях. Искажение КП связано как с отличием углов в экваториальной плоскости от 60° , так и с варьированием расстояний U–O в экваториальной плоскости (таблица 26). Расстояния U–O меняются в довольно широком интервале 2,3299(17)-2,5423(18) Å. Расстояние между атомом кислорода лиганда и металлом значительно короче, чем между металлом и атомами

кислорода нитрато-группы (таблица 26). Отклонение экваториальных атомов кислорода от проведенной через них среднеквадратичной плоскости не превышает 0,02 Å. Геометрия уранильного фрагмента близка к ожидаемой – угол O(1)-U(1)-O(1a) равен 180,00°, расстояния U(1)-O(1) и U(1)-O(1a) одинаковы и равны 1,7744(19) Å. Остальные длины связей и валентные углы также лежат в пределах, характерных для соединений соответствующего класса [114] (таблица 26).

Таблица 26 - Избранные межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структуре комплекса **I**. [UO₂L₂(NO₃)₂].

Расстояние	d	Угол	ω
U(1)-O(1)	1,7744(19)	O(1)-U(1)-O(1a)	180,00
U(1)-O(2)	2,3299(17)	O(2)-U(1)-O(5)	64,94(5)
U(1)-O(4)	2,5423(18)	O(4)-U(1)-O(5)	50,18(6)
U(1)-O(5)	2,5356(19)	O(4)-U(1)-O(2a)	64,90(6)
P(1)-O(2)	1,5098(18)	O(2)-P(1)-C(1)	107,20(11)
P(1)-C(1)	1,850(3)	O(2)-P(1)-C(11)	109,80(11)
P(1)-C(11)	1,800(3)	O(2)-P(1)-C(21)	109,11(11)
P(1)-C(21)	1,805(2)	C(1)-P(1)-C(11)	111,41(12)
		C(1)-P(1)-C(21)	108,52(11)
		C(11)-P(1)-C(21)	110,71(12)

Преобразование симметрии: а – (1- x , 1- y , 1- z)

Таким образом, согласно результатам РСА и данным ИК-спектроскопии взаимодействие лиганда L с нитратом уранила приводит к образованию нейтрального комплекса **I**, в котором обе молекулы лиганда L координированы монодентатно за счет фосфорильной группы, обе нитрато-группы координированы бидентатно [UO₂(O-L)₂(O,O-NO₃)₂]⁰.

Структуры бис- и трислигандного комплексов неодима, **II** и **III**, по-видимому, различаются. Согласно данным ИК-спектроскопии (см. выше), в твердом комплексе **II** обе молекулы лиганда координированы бидентатно, причем карбонильная группа координирована слабее, чем в комплексах родственных фосфиноксидов [93, 107], три нитрато-группы координированы

бидентатно. Следует отметить, что в отличие от комплексов *I* и *III* комплекс *II* плохо растворяется в CDCl_3 . В связи с этим можно предположить, что в отличие от моноядерного уранильного комплекса *I* комплекс *II* может иметь цепочечную полимерную структуру, в которой молекулы бидентатного лиганда выполняют мостиковую функцию: $[\text{Nd}(\text{O},\text{O}-\text{L})_2(\text{O},\text{O}-\text{NO}_3)_3]_n$.

Сравнение ИК-спектров и свойств комплексов *I-III* позволяет предположить, что при взаимодействии одного моля нитрата неодима с тремя молями фосфиноксида **L** образуется нейтральный моноядерный комплекс *III*, в котором три молекулы лиганда координированы к катиону неодима за счет кислорода фосфорильной группы, три нитрато-группы координированы бидентатно: $[\text{Nd}(\text{O}-\text{L})_3(\text{O},\text{O}-\text{NO}_3)_3]$.

Отметим, что в первом приближении разница в эффективности экстракции урана и неодима растворами лиганда **L** может быть связана также с разной растворимостью их комплексов в хлороформе.

Строение комплексов в растворах хлороформа было исследовано методами ИК- и мультіядерной ЯМР-спектроскопии. И хотя строение комплексов в растворах вполне ожидаемо может отличаться от строения в твердом виде, структуры, определенные в твердом состоянии, обычно служат исходной точкой для понимания координационной химии и процессов экстракции.

В ИК-спектре раствора лиганда полосы колебаний $\text{P}=\text{O}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -групп смещаются в низкочастотную область по сравнению со спектром твердого образца (таблица 24), что типично при растворении в хлороформе, сольватирующего, в частности, за счет довольно прочных H -связей $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{P}$ и $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ [115]. Полосы колебаний $\text{P}=\text{O}$ -групп в спектрах растворов всех исследуемых комплексов *I-III* сдвинуты относительно полосы свободного лиганда на $17\text{-}20\text{ см}^{-1}$, полоса ν_{CO} сохраняет свое значение (таблица 25), что свидетельствует о монодентатной координации лиганда во всех комплексах. Положение полос нитрато-групп практически не меняется

(таблица 25), что позволяет считать комплексы нейтральными. Следует отметить, что из анализа ИК-спектров растворов нельзя сделать однозначный выбор между структурами нейтрального $[\text{Ln}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_3]^0$ и катионного комплекса $[\text{Ln}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_2]^+ \cdot (\text{NO}_3)^-$ в составе ионной пары [97, 114, 115]. Подвижное равновесие между этими формами в зависимости от условий может сдвигаться [97, 114, 115].

В области $3500\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ поглощения воды не наблюдается. Таким образом, в соответствии с данными ИК-спектров в растворах хлороформа моноядерные комплексы *I-III* являются нейтральными $[\text{UO}_2(\text{O-L})_2(\text{O,O-NO}_3)_2]^0$, $[\text{Nd}(\text{O-L})_2(\text{O,O-NO}_3)_3]^0$ и $[\text{Nd}(\text{O-L})_3(\text{O,O-NO}_3)_3]^0$, все молекулы лиганда в них координированы кислородом фосфорильной группы, нитратогруппы координированы бидентатно.

Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с указанным строением комплексов. Так, в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ раствора комплекса *I* при 55,8 м.д. наблюдается один синглетный сигнал, смещенный относительно сигнала свободного лиганда ($\delta_{\text{P}} = 37,16$ м.д.) в слабое поле. В спектре ЯМР ^1H комплекса *I* сигналы всех протонов также сдвинуты в слабое поле относительно сигналов свободного лиганда **L** (таблица 25). При этом наибольший сдвиг претерпевает сигнал протонов CH_2 -группы ($\Delta\delta_{\text{H}} = 0,67$ м.д.). По мере удаления соответствующих протонов от комплексообразующей фосфорильной группы величина сдвига уменьшается. Для протонов Me_2CP -группы $\Delta\delta_{\text{H}}$ составляет 0,37 м.д., для $\text{MeC}(\text{O})$ -группы – 0,21 м.д.. Сигналы *o*-Ph протонов смещены на $\sim 0,3$ м.д., сигналы *m*- и *p*-Ph на $\sim 0,2$ м.д..

В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ обоих неодимовых комплексов *II-III* при ~ 155 м.д. наблюдается один синглетный сигнал, смещенный относительно сигнала свободного лиганда ($\delta_{\text{P}} = 37,16$ м.д.) в слабое поле. Отметим, что эта область значений δ_{P} типична для комплексов фосфорилсодержащих соединений с нитратом неодима [96, 97], как, впрочем, и область значений $\delta_{\text{P}} \sim 50\text{-}60$ м.д.

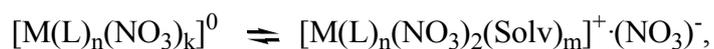
для комплексов с нитратом уранила [116]. Однако если сигнал уранильного комплекса *I* уширен незначительно ($W_{1/2} = 0,10$ м.д.), то сигналы обоих неодимовых комплексов *II*, *III* уширены весьма существенно ($W_{1/2} = 10$ м.д.). Значительное уширение сигналов в ЯМР спектрах комплексов неодима известно [97, 117, 118] и объясняется как парамагнитными свойствами катиона, так и возможными быстрыми обменными процессами при существовании нескольких форм комплексов [97, 117, 118].

Протонные спектры комплексов *II* и *III* практически одинаковы и различаются главным образом видом и положением сигналов фенильных протонов. Уширение сигналов не дает возможности наблюдать тонкую структуру спектров, однако отнесения, сделанные на основании интегральной интенсивности, достаточно однозначны и также свидетельствуют о монодентатной координации лиганда за счет Р=О-группы. Максимальный сдвиг в слабое поле демонстрирует сигнал протонов CH_2 -группы ($\sim 1,0$ м.д.), сигналы протонов Me_2CP -группы сдвинуты на 0,78-0,75 м.д. (таблица 25). Среди фенильных протонов наибольший сдвиг имеют сигналы *o*-Ph протонов ($\sim 0,6$ -0,7 м.д.), сигналы протонов *m*- и *n*-Ph почти не сдвигаются ($\Delta\delta_{\text{H}} \sim 0,01$ -0,04 м.д.). Что касается сигнала MeC(O) -группы, то он сдвинут в сильное поле ($\Delta\delta_{\text{H}} = -0,37$ и $-0,27$ м.д.). По-видимому, пространственное расположение (удаленность) этого фрагмента относительно катиона неодима отличается от удаленности других ядер лиганда, что меняет вклад псевдоконтактного взаимодействия для ядер этой группы по сравнению с другими протонами лиганда. Как известно, в лантанидных комплексах сдвиг ядер определяется контактным (по цепи химических связей) и псевдоконтактным (через пространство) взаимодействием ядра с атомом лантанида [118].

Таким образом, согласно данным ИК- и ЯМР спектров соединения *I-III* в растворах хлороформа существуют в виде нейтральных комплексов, в которых все молекулы лиганда **L** координированы монодентатно за счет

фосфорильной группы, нитрато-группы – бидентатно: $[\text{UO}_2(\text{O-L})_2(\text{O,O-NO}_3)_2]^0$, $[\text{Nd}(\text{O-L})_2(\text{O,O-NO}_3)_3]^0$ и $[\text{Nd}(\text{O-L})_3(\text{O,O-NO}_3)_3]^0$.

В разбавленных (или содержащих воду) растворах возможен переход нитрат-ионов во внешнюю координационную сферу с образованием катионных комплексов, существующих в растворе хлороформа в виде ионных пар (схема 7).



где Solv – вода или другой координирующий растворитель; для $\text{M} = \text{UO}_2$ $n = 2$, $k = 2$, $m = 0-2$; для $\text{M} = \text{Nd}$ $n = 2, 3$, $k = 3$, $m = 0-2$.

Схема 7 - Образованием катионных комплексов, существующих в растворе хлороформа в виде ионных пар.

В полярных апротонных средах, где комплексы хорошо растворимы, ионные пары могут частично диссоциировать с образованием свободных ионов $[\text{M}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_2(\text{Solv})_m]^{+}$ и $(\text{NO}_3)^{-}$.

В заключение следует сказать, что ацетилзамещенный фосфиноксид **L** $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ при комплексообразовании может проявлять переменную дентатность. При взаимодействии с нитратом уранила вне зависимости от соотношения компонентов он действует как монодентатный фосфорильный лиганд, образуя бислигандный нейтральный комплекс, структура которого сохраняется в растворе. При взаимодействии с нитратом неодима в зависимости от соотношения реагентов фосиноксид **L** образует бис- либо трислигандные комплексы, действуя в первом из них как бидентатный мостиковый лиганд, а во втором как фосфорильный монодентатный. Нитрато-группы остаются бидентатно координированными к катиону во всех изученных комплексах. В растворах хлороформа в исследуемой области концентраций комплексы существуют в виде нейтральных частиц с монодентатной РО-координацией молекул лиганда.

Немаловажным аспектом при комплексном исследовании экстракционной способности новых экстрагентов является влияние среды водной фазы [120, 121]. В работе Аунг Мьо Ту [119] изучена экстракция азотной кислоты фосфорилкетонами, различающимися строением линкера между фосфорилной и карбонильной группами. Вне зависимости от молекулярного строения фосфорилкетона в работе [119] установлено, что при экстракции азотной кислоты в органической фазе образуются аддукты состава $L:HNO_3=1:1$ в диапазоне концентраций HNO_3 до 4 моль/л в водной фазе. При 8 моль/л HNO_3 в водной фазе азотная кислота экстрагируется в органическую в виде аддукта $L:HNO_3=1:2$. В работе [119] исследованы экстракты HNO_3 с фосфорилкетонами методом ИК- и ЯМР-спектроскопии и показано, что в образовании экстрагируемого соединения участвуют только фосфорильная группа, в то время как карбонильная не образует связи с азотной кислотой.

2.3 Влияние природы заместителей при атоме фосфора на экстракционные свойства фосфорилкетонов

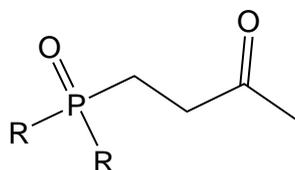
Ранее на примере серии дифенилфосфорилированных алканонов $Ph_2P(O)CH_2C(O)Me$, $Ph_2P(O)CMe_2CH_2C(O)Me$ и $Ph_2P(O)CHR'CH_2C(O)Me$ ($R' = H, Me, C_5H_{11}, Ph, 2\text{-фурил}, 2\text{-тиенил}$) было изучено влияние длины и строения линкера между группами $P=O$ и $C=O$ на экстракционные свойства этих соединений в отношении f -элементов. Показано, что наличие объемных заместителей в линкере снижает эффективность и селективность экстракции лантанидов из растворов HNO_3 в хлороформ. Немногочисленные данные по строению комплексов фосфорилкетонов с нитратами уранила и лантанидов свидетельствуют, как правило, о монодентатной $P=O$ -координации лиганда.

По данным РСА в комплексе $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ с нитратом церия две из трех молекул лиганда координированы монодентатно, а третья - бидентатно. Однако присутствие $\text{C}=\text{O}$ -группы в алкильном заместителе улучшает экстракционные свойства соединения (дифенилфосфорированный кетон) по сравнению с модельным фосфиноксидом. Варьирование заместителей при группе $\text{P}=\text{O}$ лиганда меняет его сродство к катиону металла и его эффективность и селективность как экстрагента, так как при этом меняется основность координационного центра (и, как следствие, прочность комплекса), состав комплекса и липофильность обоих компонентов – лиганда и экстрагируемого комплекса. Важное влияние на координацию с металлом, иногда большее, чем изменение основности, оказывает стерический эффект объемных заместителей при атоме фосфора [34, 122, 123].

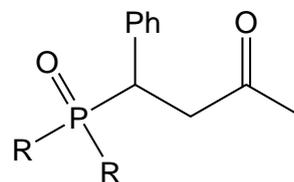
Известно, что в координационной химии лантанидов важную роль играют стерические затруднения. Изменения объема вторичной (по терминологии, предложенной А. Платтом [123]) структуры лигандов могут значительно изменять состав и строение комплексов. Так, например, различается координация нитрат-ионов в комплексах $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$ с (*cyclo*- C_6H_{11}) $_3\text{P}(\text{O})$ и *изо*- $\text{Bu}_3\text{P}(\text{O})$, и отмеченные изменения [123-125] согласуются с лантанидным сжатием (уменьшением радиуса катиона лантанида). В отличие от указанных выше фосфиноксидов, более объемный *трет*- $\text{Bu}_3\text{P}(\text{O})$ при тех же экспериментальных условиях [124] образует только комплексы состава $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$. В случае $\text{Et}_3\text{P}(\text{O})$ комплексы с соотношением металл : лиганд = 1 : 3 ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$) образуются только с лантанидами начала ряда, а с тяжелыми лантанидами получается смесь комплексов [123] состава 1 : 3 и 1 : 2. В соответствии с лантанидным сжатием координационное число катионов $\text{Ln}(\text{III})$ уменьшается с ростом порядкового номера элемента [40, 104, 105]. При комплексообразовании $\text{Ph}_2\text{MeP}(\text{O})$ с нитратами трехвалентных лантанидов только для лантана получен нейтральный комплекс с соотношением металл : лиганд = 1 : 4 ($[\text{La}(\text{Ph}_2\text{MePO})_4(\text{NO}_3)_3]$), а для всех

остальных лантанидов — 1 : 3 ($[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{MePO})_3(\text{NO}_3)_3]$). При этом в растворах CH_2Cl_2 для лантанидов начала ряда (La-Tb) наблюдаются нейтральные комплексы $[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{MePO})_3(\text{NO}_3)_3]$, а для остальных (Ho-Lu) – катионные $[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{MePO})_3(\text{NO}_3)_2]^+(\text{NO}_3)^-$. Подобные закономерности описаны и для комплексов нитратов лантанидов с родственными фосфиноксидами [93-95].

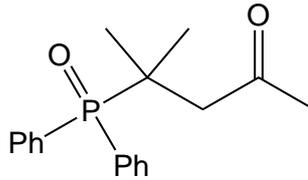
Как было показано ранее, природа линейных алкильных заместителей при атоме фосфора почти не оказывает влияния на эффективность и селективность экстракции лантанидов фосфорилкетонами $\text{Alk}_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$. В то же время на примере дифенилфосфорилированных кетонов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CRR}'\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_5\text{H}_{11}, 2\text{-фурил}, 2\text{-тиенил}$) было найдено, что в отличие от лантанидов большого радиуса экстракционная способность этих лигандов по отношению к Yb(III) особенно чувствительна к стерическим затруднениям, возникающим при введении заместителя в этиленовый линкер. В продолжение наших исследований по поиску эффективных и селективных экстрагентов для извлечения *f*-элементов целесообразно было синтезировать ряд фосфорилкетонов с более объемными нелинейными алкильными и циклогексильными заместителями при атоме фосфора и изучить их экстракционные свойства в сопоставлении с фосфорилкетонами, исследованными ранее **39** и **41**, и традиционными экстрагентами **ТБФ**, **ТОФО** и **1**, а также с описанным ранее фосфорилкетонам **44**.



$\text{R} = \text{Ph}$ (**39**), *изо*-Pr (**46**),
трет-Bu (**47**)



$\text{R} = \text{Ph}$ (**41**), *цикло*- C_6H_{11} (**48**),
изо-Pr (**49**)



44

Экстракционную способность перечисленных выше фосфорилкетонов в отношении *f*-элементов изучали на примере экстракции урана(VI), тория(IV) и группы лантанидов(III) из азотнокислых водных растворов в органическую фазу при варьруемой концентрации азотной кислоты и постоянных концентрациях соли в водной фазе и лиганда в CHCl_3 . В качестве соединений сравнения использовали фосфорилкетоны с фенильными заместителями при атоме фосфора (**39**, **41** и **44**), а также известные экстрагенты: $(\text{BuO})_3\text{P}(\text{O})$ (**37**), $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}(\text{O})$ (**36**) и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$ (**1**). Так как структурно исследуемые фосфорилкетоны распадаются на две группы в зависимости от строения линкера между группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$, вначале анализировали влияние заместителей при атоме фосфора в каждой отдельной группе. При этом принимали во внимание, что благодаря наличию фенильного заместителя в линкере липофильность соединений **41**, **48**, и **49** должна быть выше, чем в случае соединений **39**, **46** и **47**, а устойчивость их комплексов – ниже из-за стерических затруднений при координации. Как известно, эффективность и селективность экстракции сложным образом зависят от множества факторов, в том числе от прочности экстрагируемых комплексов, а также от гидрофильно-липофильного баланса лиганда и его комплексов. При анализе зависимостей коэффициентов распределения металла (*D*) от структуры лиганда принимали во внимание то обстоятельство, что электронное влияние заместителей при атоме фосфора [33] в рядах родственных соединений обычно коррелирует как с основностью фосфорильной группы фосфиноксидов, так и с прочностью экстрагируемых комплексов [31]. Величины констант σ^Φ , характеризующие электронное влияние заместителей, для *трет*-Bu, *изо*-Pr, *цикло*- C_6H_{11} и Ph составляют -

1,55; -1,30; -1,19 и -0,59 соответственно [33]. Такое изменение значений $\Sigma\sigma^{\Phi}$ в ряду родственных фосфиноксидов **39**, **46**, **47** и **41**, **48**, **49** должно соответствовать изменению основности этих соединений в нитрометане [33, 128] в первой группе на $\sim 0,5$ и $\sim 3,4$ ед. рК: **47** \approx **46** \gg **39**, а во второй на $\sim 0,4$ и $\sim 2,5$ ед. рК: **48** \approx **49** \gg **41**.

Таким образом, значимым в обеих группах является различие в основности соединений с алкильными и фенильным заместителями. Поскольку важное влияние на координацию с металлом, иногда большее, чем основность, оказывает стерический эффект заместителей при атоме фосфора, можно ожидать, что наибольшие стерические затруднения при координации фосфорилкетона с металлом будут возникать для соединений с *трет*-бутильными заместителями, а наименьшие – с *изо*-пропильными. Кроме того, изменение природы заместителей при атоме фосфора влияет как на растворимость лиганда и экстрагируемых комплексов, так и на суммарный липофильно-гидрофобный баланс при экстракции [98]. Исходя из общих представлений, можно полагать, что наименее липофильным в рассматриваемом ряду будет *изо*пропильный радикал, а наиболее липофильным – *цикло*-гексильный. В выбранных экспериментальных условиях (0,01 моль/л раствор лиганда в хлороформе и 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе) все исследуемые лиганды, как и родственные фосфорилкетоны $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHR}'\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ практически не экстрагируют торий(IV). Результаты жидкостной экстракции ионов уранила и лантанидов представлены на (рисунки 43-49). Из данных для урана (рисунки 43 и 44) следует, что в обеих группах лигандов **39**, **46**, **47** и **41**, **48**, **49** коэффициенты распределения D_U возрастают с увеличением концентрации HNO_3 .

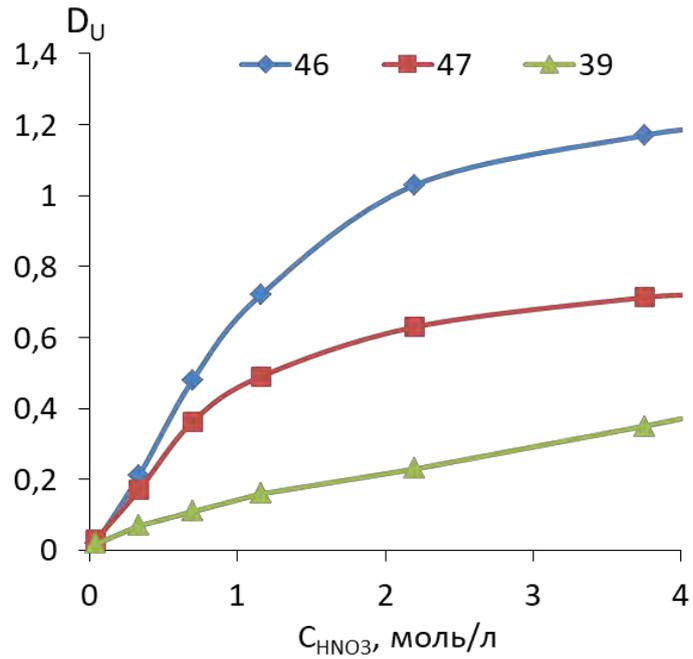


Рисунок 43 - Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (D_U) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандами **39, 46, 47** (0,01 моль/л раствор в CHCl_3 , 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе)

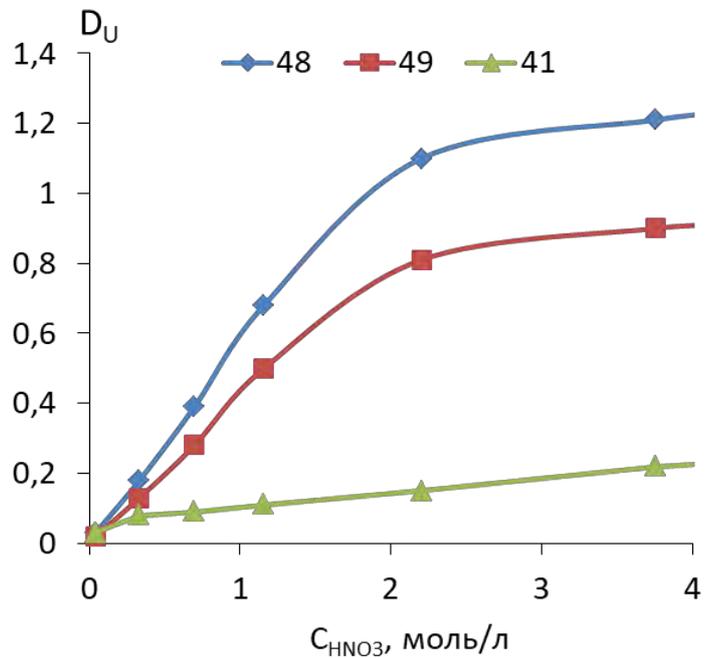


Рисунок 44 - Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (D_U) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандами **41, 48, 49** (0,01 моль/л раствор в CHCl_3 , 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе)

Комплексы, образующиеся при экстракции урана фосфорилкетонами **39** и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ (**44**), имеют состав 1 : 1 и 1 : 2, можно было предположить, что основными экстрагируемыми частицами при использовании исследуемых лигандов будут нейтральные $[\text{UO}_2(\text{L})_n(\text{NO}_3)_2]^0$ и катионные (в виде ионных пар) $[\text{UO}_2(\text{L})_n(\text{NO}_3)]^+(\text{NO}_3)^-$ комплексы ($n = 1, 2$) (координированные молекулы воды не приведены). Тогда с ростом концентрации азотной кислоты эффективность экстракции должна увеличиваться за счет сдвига равновесия в сторону образования лучше экстрагируемых нейтральных комплексов. Координационная сфера катиона уранила относительно невелика и довольно чувствительна к пространственным затруднениям, так как в комплексах нитрата уранила $\text{P}=\text{O}$ -лиганды размещаются в экваториальной плоскости гексагональной бипирамиды [36, 126-133] вместе с бидентатно координированными нитратионами (два уранильных атома кислорода занимают аксиальные позиции). Эффективность экстракции урана довольно значительно изменяется внутри каждой группы фосфорилкетонов, и максимальные значения достигаются при наибольшей концентрации азотной кислоты (см. рисунки 43 и 44). Отметим, что симбатность изменения экстракционной способности и электронных свойств заместителя в обеих группах нарушается, хотя наименее основные соединения с фенильными заместителями (**39** и **41**) закономерно хуже экстрагируют уран, чем соединения с алкильными заместителями (**46**, **47** в первой группе и **48**, **49** во второй). Эффективность экстракции соединений с одинаковыми заместителями при атоме фосфора, но с разным строением линкера между $\text{P}=\text{O}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -группами заметно различается. Соединения **46** и **39** с этиленовым линкером гораздо лучше экстрагируют уран ($D_U = 1,19$ и $0,38$ соответственно), чем родственные соединения **49** и **41** с линкером CPhCH_2 ($D_U = 0,88$ и $0,18$). В рассматриваемых группах лигандов наиболее эффективно экстрагируют уран соединения **46** и **49** с изопропильными

заместителями при атоме фосфора ($D_U = 1,19$ и $1,23$). Фосфорилкетоны **46** и **49** близки по основности и различаются по пространственной доступности P=O-группы для координации с катионом UO_2^{2+} из-за присутствия Ph-группы в линкере. Однако увеличение липофильных свойств лиганда **49** по сравнению с лигандом **46**, по-видимому, компенсирует эффект пространственного действия этого заместителя. При экстракции лантанидов [La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III)] зависимости коэффициентов распределения для всех фосфорилкетонов **39**, **46**, **47** и **41**, **48**, **49** имеют практически одинаковый вид. Значения D почти линейно возрастают с увеличением концентрации HNO_3 в водной фазе, различается только наклон графиков (рисунок 45).

При низкой кислотности водной фазы ($0,04$ моль/л HNO_3) лантаниды практически не экстрагируются. Можно предположить, что в случае лантанидов основными экстрагируемыми частицами являются катионные и нейтральные комплексы $[Ln(L)_n(NO_3)_2]^+(NO_3)^-$ и $[Ln(L)_n(NO_3)_3]^0$, находящиеся в равновесии [97, 114, 115, 133] (координированные молекулы воды не приведены). С ростом концентрации азотной кислоты содержание лучше экстрагируемых нейтральных комплексов должно увеличиваться. Эффективность экстракции лантана в обеих группах лигандов **39**, **46**, **47** и **41**, **48**, **49** невелика, однако при этом хорошо просматривается зависимость коэффициента $[Ln(L)_n(NO_3)_2]^+(NO_3)^-$ и $[Ln(L)_n(NO_3)_3]^0$, находящиеся в равновесии [97, 114, 115, 133] (координированные молекулы воды не приведены).

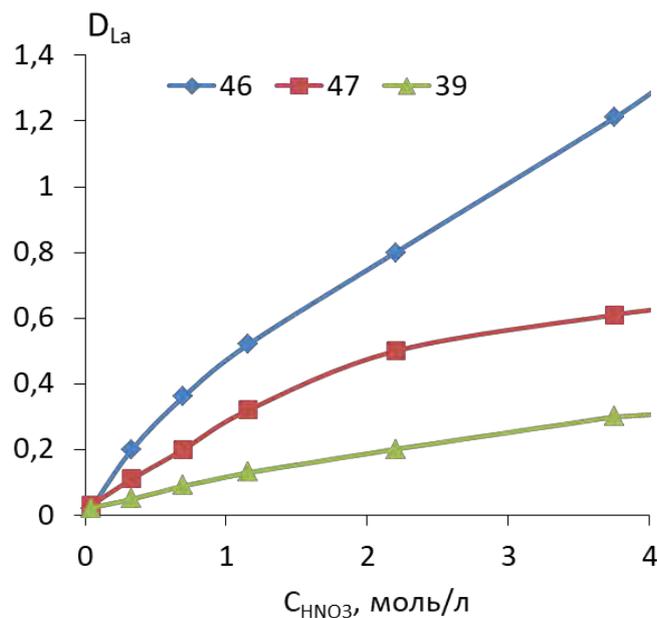


Рисунок 45 - Зависимость коэффициентов распределения La(III) (D_{La}) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандами **39, 46, 47** (0,01 моль/л раствор в $CHCl_3$, 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе).

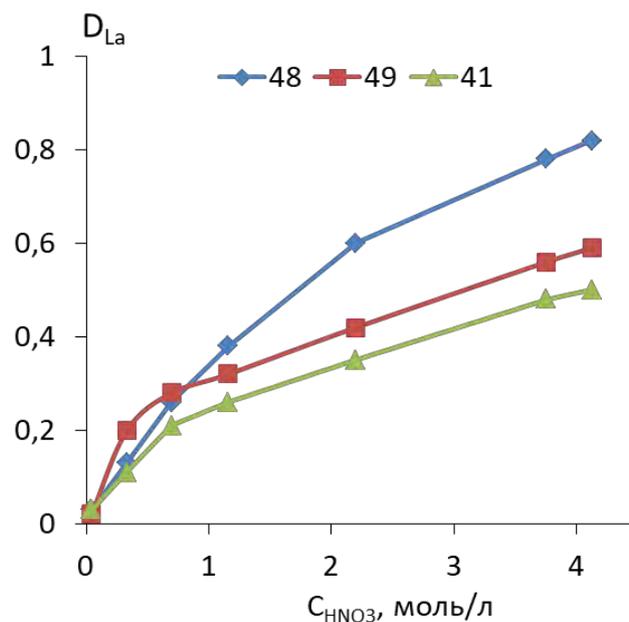


Рисунок 46 - Зависимость коэффициентов распределения La(III) (D_{La}) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандами **41, 48, 49** (0,01 моль/л раствор в $CHCl_3$, 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе).

С ростом концентрации азотной кислоты содержание лучше экстрагируемых нейтральных комплексов должно увеличиваться.

Эффективность экстракции лантана в обеих группах лигандов $[\text{Ln}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_2]^+(\text{NO}_3)^-$ и $[\text{Ln}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_3]^0$, находящиеся в равновесии [97, 114, 115, 133] (координированные молекулы воды не приведены). С ростом концентрации азотной кислоты содержание лучше экстрагируемых нейтральных комплексов должно увеличиваться. Эффективность экстракции лантана в обеих группах лигандов **39**, **46**, **47** и **41**, **48**, **49** невелика, однако при этом хорошо просматриваемая зависимость коэффициента невелика, однако при этом хорошо просматривается зависимость коэффициента распределения от строения заместителя при атоме фосфора (рисунки 45 и 46). В согласии с электронными свойствами заместителей при атоме фосфора соединения **39** и **41** с фенильными заместителями экстрагируют лантан хуже всех. Однако вопреки большему индукционному эффекту *трет*-бутильных групп (лиганд **47**) соединение с менее объемными изопропильными заместителями при атоме фосфора (лиганд **46**) экстрагирует лантан гораздо лучше ($D_{\text{La}} = 1,32$) (рисунок 45). По-видимому, пространственные затруднения при координации лиганда **47**, содержащего *Р,Р-трет*-бутильные заместители, снижают эффективность экстракции. Во второй группе несколько более эффективен лиганд **48** с наиболее липофильными циклогексильными заместителями, а способность экстрагировать лантан у соединений **49** и **41** практически одинакова во всем диапазоне концентраций (рисунок 46). Таким образом, хотя ион $\text{La}(\text{III})$ имеет наибольший радиус среди исследуемых лантанидов, объем заместителя при атоме фосфора и наличие заместителя в линкере оказывают значимое влияние на эффективность экстракции, сравнимое с индукционным действием заместителя. Как следует из рисунка 47, для всех исследуемых лигандов независимо от строения наблюдается практически одинаковый рост экстракции $\text{Nd}(\text{III})$ при возрастании концентрации HNO_3 . Возможно, в случае неодима образуются как нейтральные, так и катионные комплексы, содержащие, в отличие от лантана, различное количество молекул лиганда, что в значительной мере нивелирует влияние структуры

фосфорилкетона на его экстракционную способность. Увеличение коэффициентов распределения неодима с ростом концентрации азотной кислоты, по всей вероятности, объясняется повышением содержания лучше экстрагируемых нейтральных комплексов $[\text{Nd}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_3]^0$.

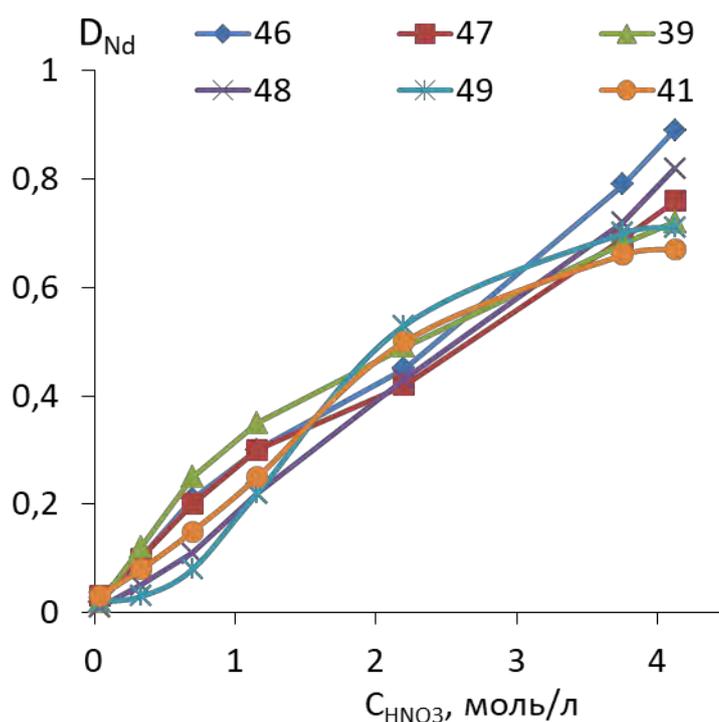


Рисунок 47 - Зависимость коэффициентов распределения Nd(III) (D_{Nd}) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандами **39, 46, 47** и **41, 48, 49** (0,01 моль/л раствор в CHCl_3 , 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе).

Эффективность экстракции Ho(III) в группах **39, 46, 47** и **41, 48, 49** довольно значительно различается (рисунки 48 и 49). Радиус катиона Ho(III) значительно меньше, чем катиона Nd(III) , поэтому влияние пространственных факторов на координацию с катионом металла должно быть выражено сильнее. Действительно, в группе **41, 48, 49** наличие заместителя в линкере настолько сильно увеличивает пространственные затруднения при координации, что эффективность экстракции Ho(III) этими лигандами практически не зависит от строения заместителей при атоме

фосфора (рисунок 49). Такое влияние наблюдается только в группе **39, 46, 47**, где в соответствии с индукционными свойствами заместителей лиганды **46** и **47** более эффективно экстрагируют Ho(III) , чем лиганд **39** (рисунок 48).

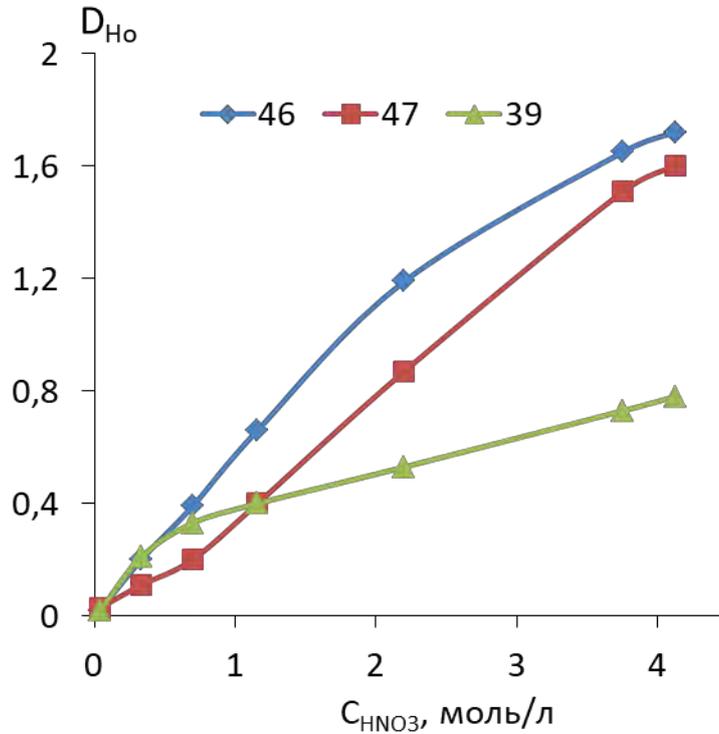


Рисунок 48 - Зависимость коэффициентов распределения Ho(III) (D_{Ho}) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандами **39, 46, 47** (0,01 моль/л раствор в CHCl_3 , 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе).

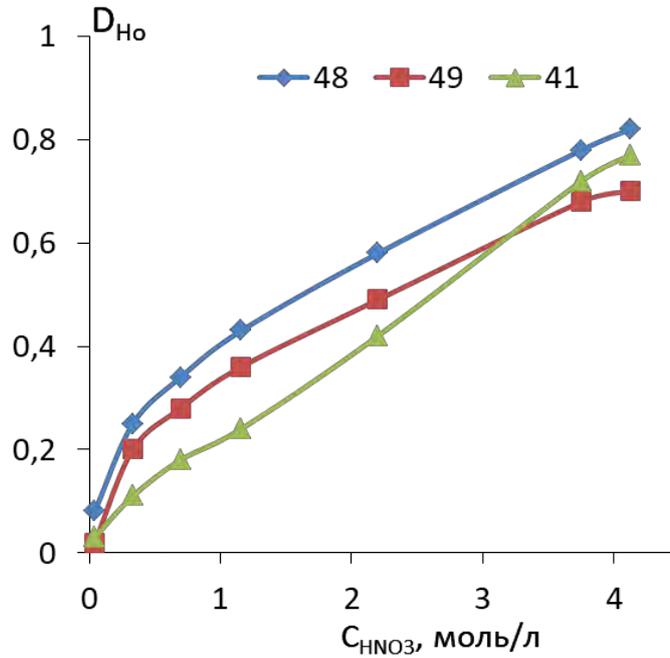


Рисунок 49 - Зависимость коэффициентов распределения Ho(III) (D_{Ho}) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандами **41, 48, 49** (0,01 моль/л раствор в $CHCl_3$, 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе).

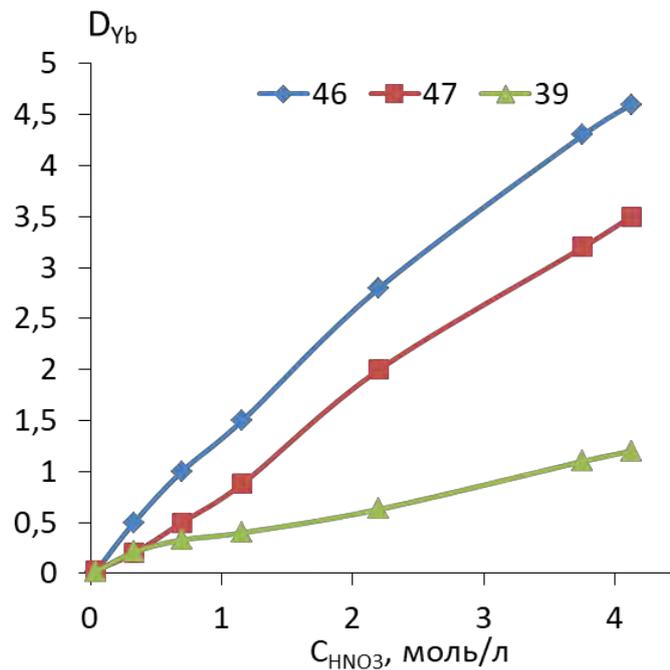


Рисунок 50 - Зависимость коэффициентов распределения Yb(III) (D_{Yb}) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандами **39, 46, 47** (0,01 моль/л раствор в $CHCl_3$, 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе).

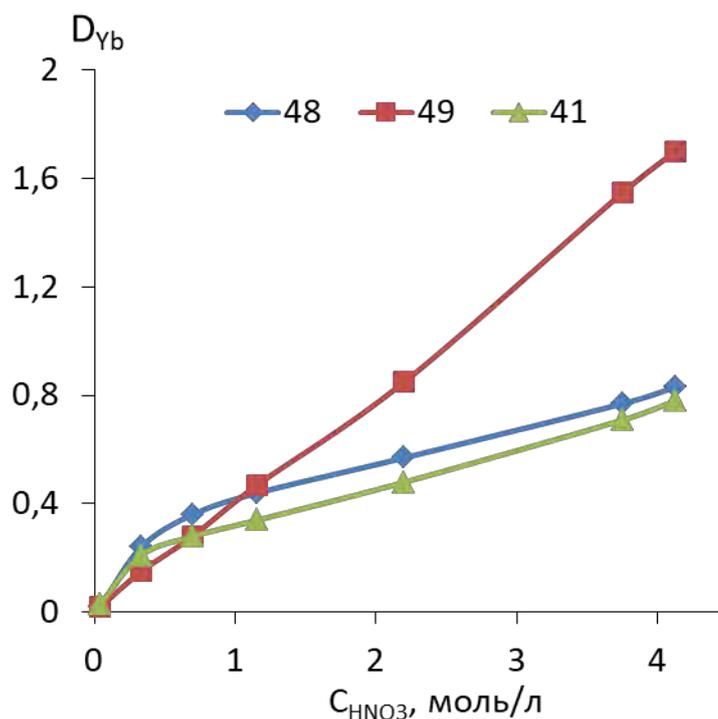


Рисунок 51 - Зависимость коэффициентов распределения Yb(III) (D_{Yb}) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандами **41, 48, 49** (0,01 моль/л раствор в $CHCl_3$, 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе).

Наиболее интересные данные получены по экстракции Yb(III) (рисунки 50 и 51). Поскольку катион Yb(III) имеет наименьший радиус среди исследуемых лантанидов, закономерно было ожидать, что прочность его комплексов будет наиболее чувствительной к пространственным затруднениям, возникающим при координации фосфорилкетонов. Действительно, эффективность экстракции Yb(III) лигандами **41, 48, 49** значительно ниже, чем лигандами **39, 46, 47** (рисунки 50 и 51). При этом в группе **41, 48, 49** объем заместителя при атоме фосфора становится более значимым, чем его индукционные и липофильные свойства. Так, величина D_{Yb} лиганда **49** с изопропильными заместителями при атоме фосфора почти в 2,3 раза превышает таковую для лигандов **48, 41** (рисунок 51). Еще более значительно влияние пространственных факторов в группе фосфорилкетонов **39, 46, 47** с этиленовым линкером (рисунок 50). Наиболее эффективно

экстрагируют YbIII лиганды **46** и **47**: при концентрации HNO₃ в водной фазе 4 моль/л значения D_{Yb} для этих лигандов составляют 4,50 и 3,40 соответственно.

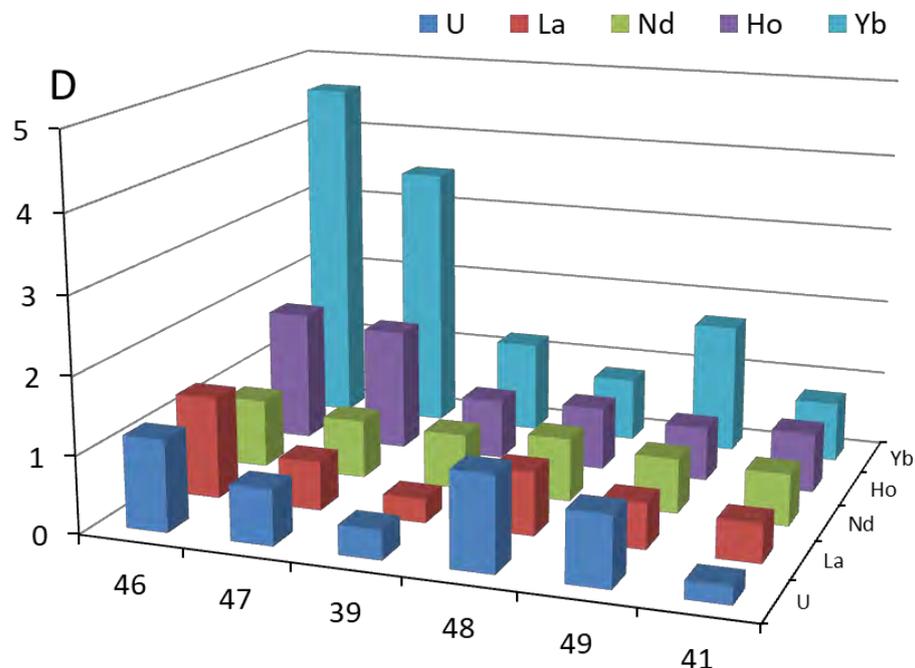


Рисунок 52 - Сравнение коэффициентов распределения U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) (D) при экстракции лигандами **39**, **46**, **47** и **41**, **48**, **49** из 4 моль/л HNO₃ (0,01 моль/л раствор в CHCl₃, 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе).

Для анализа зависимости экстракционных свойств исследуемых фосфорилкетонов от их строения на рисунок 52 сопоставлены коэффициенты распределения *f*-элементов при экстракции из 4 моль/л HNO₃. Как видно из этого рисунка, эффективность экстракции исследуемыми лигандами урана и легких лантанидов, La(III) и Nd(III), в данных экспериментальных условиях невелика и мало различается. Однако соединения **46**, **47** и **49** с изопропильными и *трет*-бутильными заместителями при атоме фосфора значительно эффективнее экстрагируют Yb(III), чем их фенильные и *цикло*-гексильные аналоги.

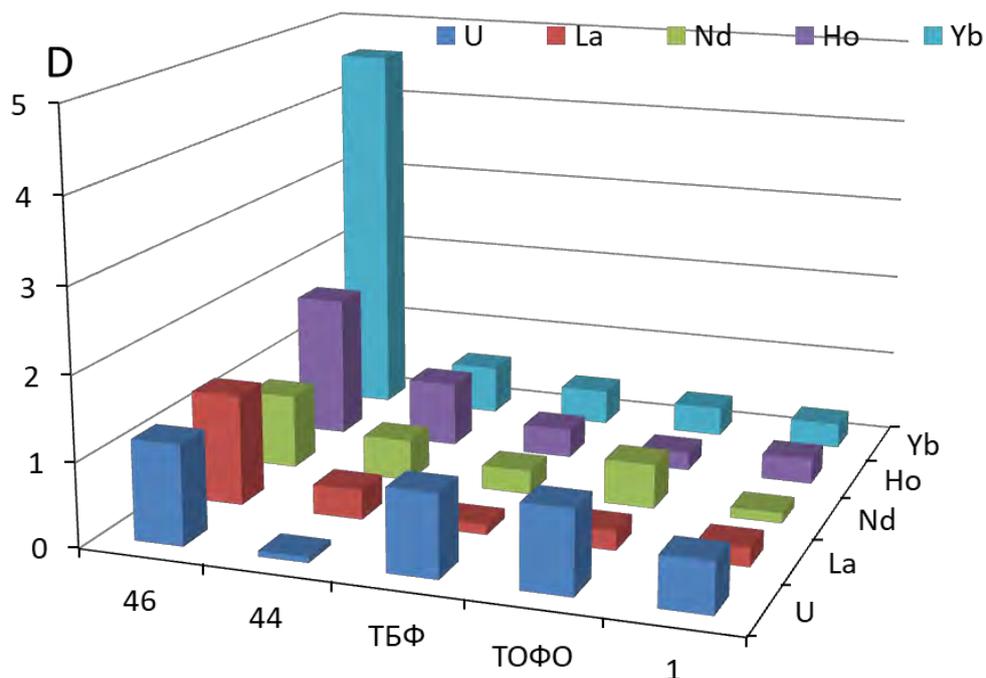


Рисунок 53 - Сравнение коэффициентов распределения U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) (D) при экстракции лигандами **46**, **44** и **ТБФ**, **ТОФО** и **1** из 4 моль/л HNO₃ (0,01 моль/л раствор в CHCl₃, 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе)

Только для фосфорилкетонов **46** и **47** (рисунок 52) эффективность экстракции лантанидов следует известному [40, 104, 105] правилу изменения прочности координационных комплексов лантанидов («гадолиниевый угол») с увеличением порядкового номера элемента: (La > Nd) < (Ho < Yb). Однако обращает на себя внимание то, что различия в экстракции Ho(III) и Yb(III) в этом ряду гораздо больше ожидаемых. Наиболее высокую эффективность и селективность в отношении пар тяжелых и легких лантанидов и, особенно, иттербия Yb(III) проявляет фосфорилкетон **46**. Его экстракционные свойства сопоставлены со свойствами известных фосфорилсодержащих экстрагентов **ТБФ**, **ТОФО** и **1**, исследованных при тех же экспериментальных условиях (рисунок 52). Как видно из рисунка 53, в отношении разделения урана и легких лантанидов более эффективны известные экстрагенты **ТБФ**, **ТОФО** и

1. Однако в отличие от них фосфорилкетон **46** не только проявляет селективность в отношении пар тяжелых и легких лантанидов, но и способен весьма эффективно извлекать Yb(III): степень извлечения за одну стадию составляет 82%. Таким образом, природа алкильного заместителя при атоме фосфора в фосфорилкетонах оказывает существенное влияние на эффективность экстракции лантанидов, в частности иттербия. При этом фосфорилкетоны с нелинейными алкильными заместителями при атоме фосфора (*изо*-пропил, *трет*-бутил) в группе исследованных *f*-элементов (уран, лантан, неодим и гольмий) являются наиболее селективными экстрагентами для извлечения иттербия из азотнокислых растворов в хлороформе.

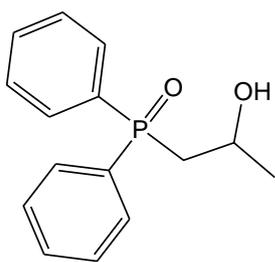
2.4 α - и β -дифенилфосфорилированные вторичные алканола

Как известно, производительность экстракционных процессов зависит, главным образом, от правильного выбора экстрагента, который должен отвечать определенным и довольно жестким критериям, таким как высокая эффективность и селективность экстракции по отношению к целевым металлам, приемлемая растворимость лиганда и комплексов с металлами в растворителях, химическая устойчивость, простота реэкстракции [139-141].

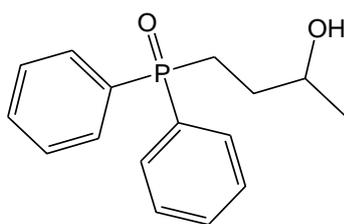
В этой работе в качестве экстрагентов для разделения лантанидов были предложены ацетилсодержащие фосфиноксиды. Показано, что соединения этой группы $R_2P(O)-X-C(O)Me$ ($R = Alk$, *цикло*- Alk , Ph X – разнообразные линкеры) экстрагируют из растворов HNO_3 в хлороформе тяжелые лантаниды значительно эффективнее, чем такие известные экстрагенты, как **ТБФ**, **ТОФО** и **1**. Весьма интересными оказались и первые

данные по извлечению лантанидов из кислых сред методом мицеллярной экстракции с использованием этих же ацилированных фосфиноксидов в качестве хелатирующих агентов. Один из наиболее эффективных фосфорилкетонов, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHMeCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Et}$, был использован при создании экстракционных методик извлечения лантанидов из низкорентабельного минерального сырья – эвдиалита и фосфогипса. Хотя при комплексообразовании с катионами лантанидов фосфорилкетоны, как правило, демонстрируют $\text{P}=\text{O}$ -монодентатную координацию, присутствие $\text{C}=\text{O}$ -группы в молекуле экстрагента значительно увеличивает его эффективность. Предполагается, что причиной этого эффекта является участие карбонильной группы в дополнительных слабых взаимодействиях (водородные связи, сольватация, слабые координационные связи и т. п.). Исходя из этого предположения, можно ожидать, что модификация структуры фосфиноксидов путем введения другого дополнительного донорного центра, не участвующего (или слабо участвующего) в координации, также приведет к созданию более эффективных и селективных экстрагентов, чем немодифицированные прототипы. Так, например, в структуре фосфорилалканолов наряду с фосфорильной группой, ответственной за координацию, присутствует центр, способный к участию в слабых взаимодействиях, – группа OH . В неводной среде фосфорилалканолы способны образовывать ассоциаты $(\text{L}-\text{OH})_n$ за счет межмолекулярных связей $>\text{P}=\text{O}\cdots\text{HO}-$. Наряду с ассоциатами в равновесии могут участвовать молекулы фосфорилалканолов с внутримолекулярной водородной связью. При этом можно ожидать, что в состав экстрагируемых комплексов будут входить не только молекулы $\text{L}-\text{OH}$, но и ассоциированные частицы лиганда $(\text{L}-\text{OH})_n$, что увеличит экстрагируемость комплексов. Координационную связь с катионами f -элементов и молекулы, и ассоциаты в таких комплексах будут образовывать за счет $\text{P}=\text{O}$ группы, увеличение размера (липофильности) координированного лиганда будет происходить за счет

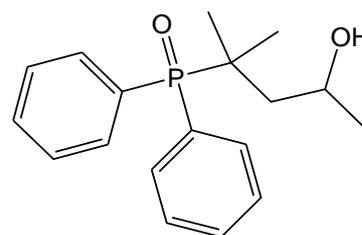
образования межмолекулярных водородных связей. Хорошо известно, что образование агрегатов значительно увеличивает эффективность экстракции кислотными подандами и кислотами фосфора [144–148]. В работе синтезирован ряд [122], что позволило впоследствии максимально корректно оценить влияние модификации структуры на экстракционные свойства лигандов.



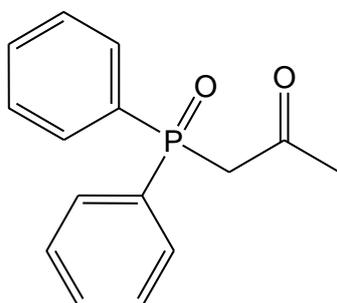
50



51



52



38

Экстракционную способность фосфорилалканолов **50–52** в отношении *f*-элементов изучали, анализируя влияние строения линкера между группами P=O и CH(OH). В качестве соединений сравнения использовали фосфорилкетон Ph₂P(O)CH₂C(O)Me (**38**), структурно близкий к спирту **50**, а также известные фосфорорганические экстрагенты **ТБФ**, **ТОФО** и **1**. На примере экстракции группы лантанидов(III), а также урана(VI) и тория(IV) из азотнокислых водных растворов в хлороформ при варьируемой концентрации азотной кислоты и постоянных концентрациях соли в водной

фазе и лиганда в CHCl_3 была исследована экстракционная способность фосфорилалканолов **50–52**. При анализе зависимостей коэффициентов распределения (D_M) от структуры фосфорилалканолов **50–52** отслеживали влияние строения линкера, разделяющего фрагменты $\text{P}=\text{O}$ и $\text{CH}-\text{OH}$.

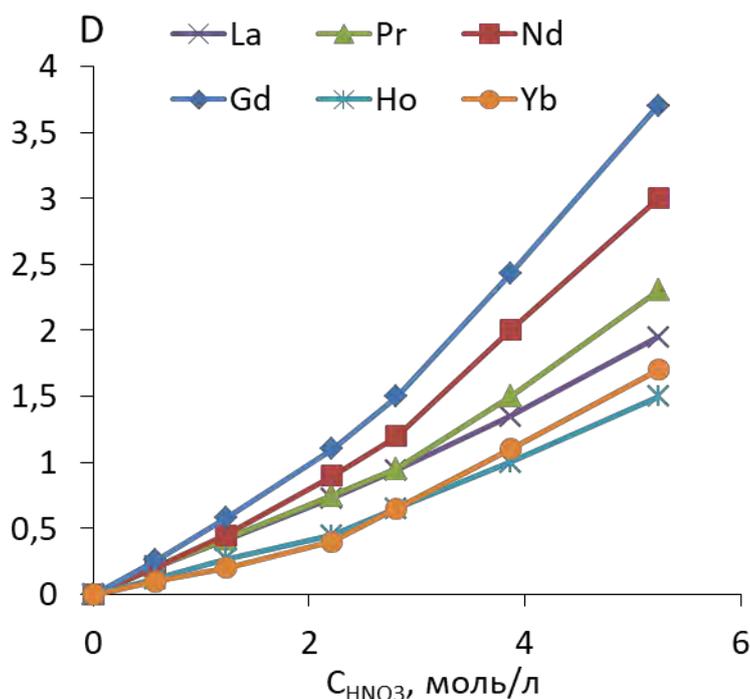


Рисунок 54 - Зависимость коэффициентов распределения лантанидов(III) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандом **50** (0,01 моль/л раствор в CHCl_3)

Результаты исследования жидкостной экстракции f -элементов показали, что спирт **50** хорошо экстрагирует лантаниды(III), величины D_{Ln} составляют 1,5–3,7 при экстракции из 5 моль/л HNO_3 (рисунок 54). При этих же экспериментальных условиях спирты **51** и **52** практически не экстрагируют лантаниды(III): величины $D_{Ln} \leq 0,03$ во всем диапазоне концентраций HNO_3 (0,05–4 моль/л), и лишь немного увеличиваются до $D_{Ln} \leq 0,1$ при экстракции из 5 и 6 моль/л HNO_3 .

Как оказалось, все исследованные алканола довольно плохо экстрагируют U(VI) (рисунок 55) и практически не экстрагируют Th(IV). Экстракционная способность наиболее эффективного алканола **50** возрастает с увеличением концентрации HNO_3 (D_U 0,55 при 5 моль/л HNO_3 , рисунок 55).

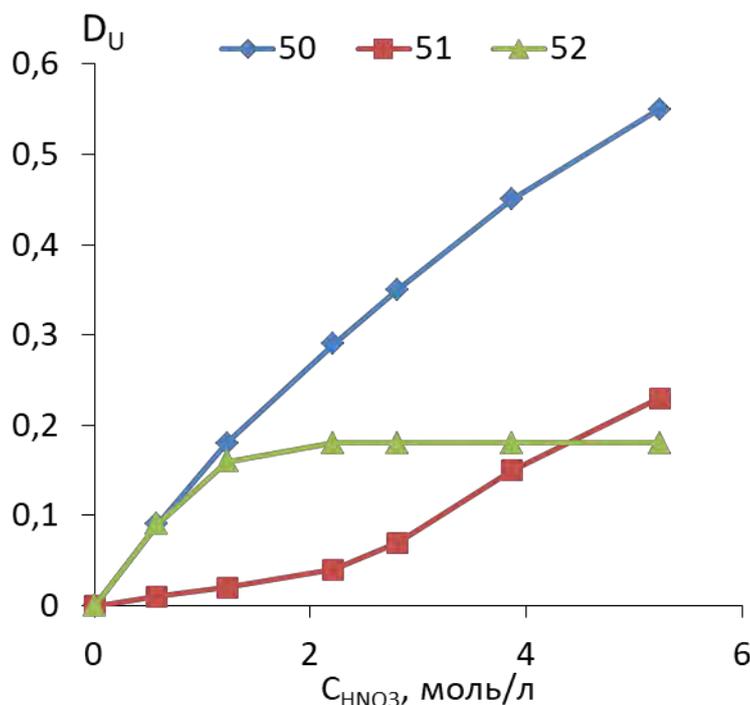


Рисунок 55 - Зависимость коэффициентов распределения урана(VI) от концентрации HNO_3 при экстракции лигандами **50–52** (0,01 моль/л растворы в CHCl_3).

Эффективность экстракции лигандами **51** и **52** низкая (максимальные значения D_U составляли 0,23 и 0,18) и почти не зависит от концентрации HNO_3 в диапазоне 2-4 моль/л. Таким образом, изменение строения линкера между группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{CH}-\text{OH}$ кардинально меняет экстракционные свойства фосфорилированных вторичных алканолов.

Экстракционные свойства фосфорилированного спирта **50** далее были сопоставлены со свойствами родственного кетона **38** и известных моно- и бидентатных фосфорилсодержащих экстрагентов **ТБФ (37)**, **ТОФО (36)** и **1**, исследованных в тех же экспериментальных условиях. Как видно из

рисунка 56, спирт **50** не только эффективнее экстрагирует лантаниды из азотнокислых сред, чем кетон **38** и известные соединения **37**, **36** и **1**, но также проявляет довольно высокую селективность в отношении пар тяжелых и легких лантанидов.

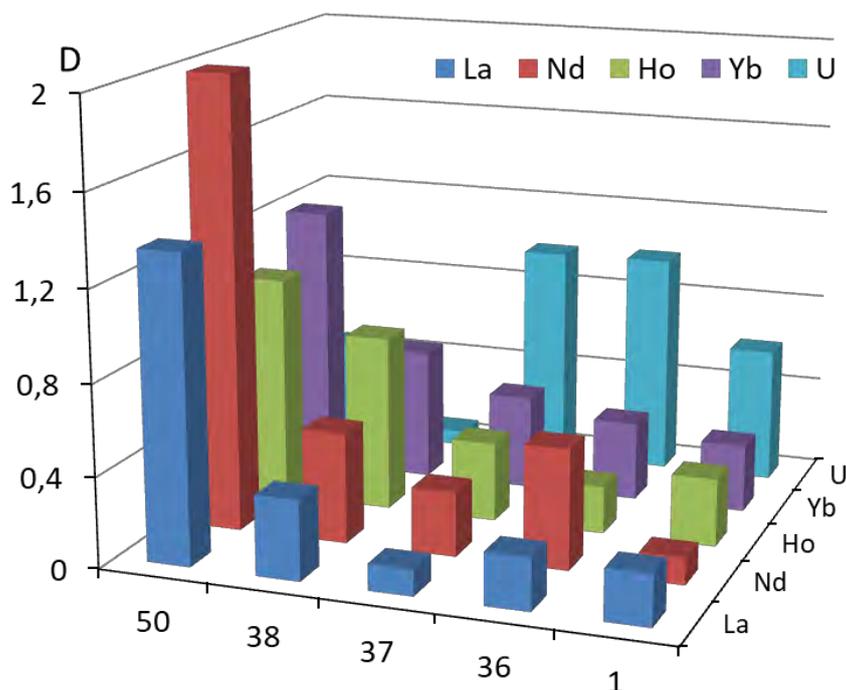


Рисунок 56 - Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III) и U(VI) при экстракции в хлороформ соединениями **50**, **38**, **37**, **36** и **1** (0,01 моль/л растворы в CHCl_3) из 3,96 моль/л HNO_3 .

Фактор разделения для пары неодим-гольмий составляет 1,8, а для пары гадолиний–гольмий – 2,0. Напротив, что касается экстракции урана, то в этом случае более эффективными оказались эталонные лиганды **37**, **36** и **1**. Таким образом, трансформация фосфорилкетона **38** в соответствующий спирт **50** существенно улучшает экстракционные свойства лиганда по отношению к *f*-элементам, особенно к лантанидам. При этом коэффициенты распределения легких лантанидов для спирта **50** в 2-3 раза выше, чем для кетона **38**, и в 1,2-1,7 раза выше для тяжелых лантанидов и урана. Что

касается существенного различия в экстракционных свойствах исследованных фосфорилалканолов **50–52**, то, предположительно, одной из основных причин этого является различие их гидрофильно-липофильных свойств, приводящее, в частности, к более высокой агрегации как самого спирта **50**, так и экстрагируемых комплексов.

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

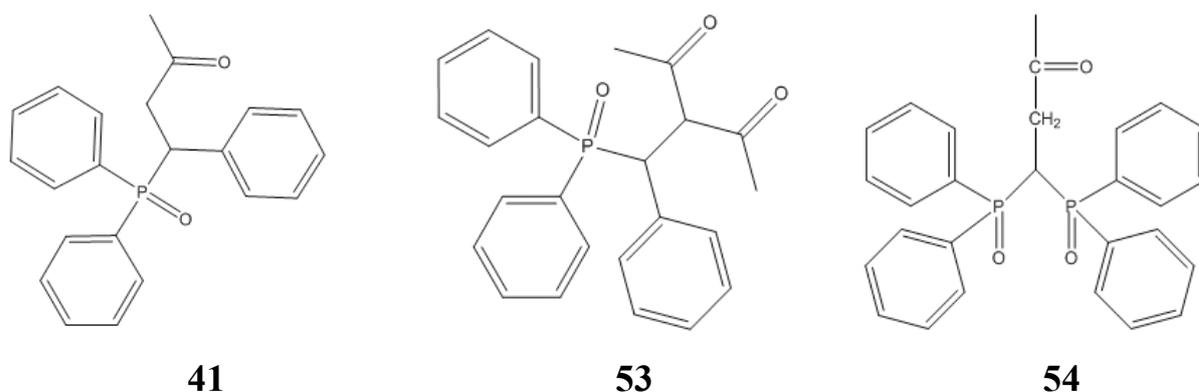
Ранее было установлено на примере 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она, что целенаправленная изомеризация алкильной части молекулы фосфорилалканолов приводит к существенному увеличению экстракционной способности по отношению к лантанидам. Такое структурное модифицирование приводит к снижению стерических затруднений при координации фосфорильного кислорода молекулы лиганда и к увеличению липофильности как самого экстрагента, так и экстрагируемых комплексов. С помощью 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она были выделены суммарные концентраты тяжелых РЗМ, а также циркония и скандия из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата. С использованием 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она было достигнуто полное извлечение РЗМ в органическую фазу за три стадии исчерпывания из растворов вскрытия фосфогипса, тогда как при использовании коммерчески доступных экстрагентов полное извлечение РЗМ возможно лишь с большим количеством ступеней исчерпывания.

При моделировании экстракционных свойств по отношению к актиноидам и лантанидам с целью поиска более эффективных и селективных

экстрагентов было исследовано влияние строения линкера, соединяющего фосфорильную и карбонильную группы. Было показано, в частности, что фосфорилкетоны с алкиленовым линкером, содержащим в качестве заместителя гетероциклический фрагмент, существенно более эффективно экстрагируют лантаниды, чем актиниды. Исследовали также влияние природы заместителей у атома фосфора на экстракционную способность диорганилфосфорилалканонов по отношению к f -элементам. Было установлено, что фосфорилкетоны, содержащие алкильные заместители в фосфорильном радикале, обладают большей эффективностью при экстракции лантанидов, в сравнении с лигандами, имеющими фенильными заместители у атома фосфора. Необходимо подчеркнуть, однако, что фосфорорганические исходные соединения для получения диалкилфосфорилсодержащих алканонов представляют собой весьма дорогостоящие реагенты, что не может самым отрицательным образом не сказаться на экономической составляющей процесса синтеза соответствующих экстрагентов. Кроме того, многие P,P -диалкилфосфиноксиды, в том числе функционализированные, в отличие от P,P -дифенилфосфорильных аналогов, обладают гигроскопичностью, что создаёт серьёзные неудобства для их промышленного или полупромышленного применения. Оба этих фактора в совокупности приводят к тому, что наибольший практический интерес в качестве экстрагентов будут представлять алканоны, содержащие именно дифенилфосфорильные фрагменты.

Моделирование экстракционных свойств органических и элементоорганических 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. В настоящей работе исследована экстракционная и комплексообразующая способность

соединений класса фосфорилкетонов при варьировании количества функциональных дифенилфосфорильных и карбонильных групп в структуре фосфорорганического 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) (рисунки 57-60).

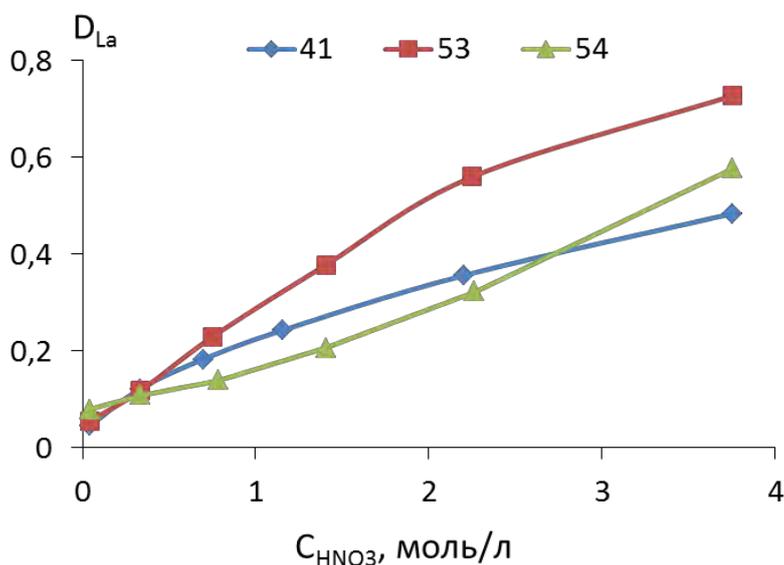


Рисунок 57 - Зависимость коэффициента распределения La(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции в присутствии лигандов **41**, **53** и **54**.

Перечисленные лантаниды извлекаются в органическую фазу не более чем на 40% при 3,75 моль/л HNO_3 и 0,01 моль/л органического лиганда в хлороформе. В то же время иттербий экстрагируется в органическую фазу соединениями **53** и **54** значительно лучше, чем при использовании лиганда **41**. В присутствии полифункционализированных фосфорилалканонов **53** и **54** Yb(III) извлекается из азотнокислого раствора (3,75 моль/л) в органическую фазу более чем на 50% в одну стадию, что заметно превосходит результат (~40%), полученный при применении монофосфорилированного монокетона **41** в качестве экстрагента (рисунок 57).

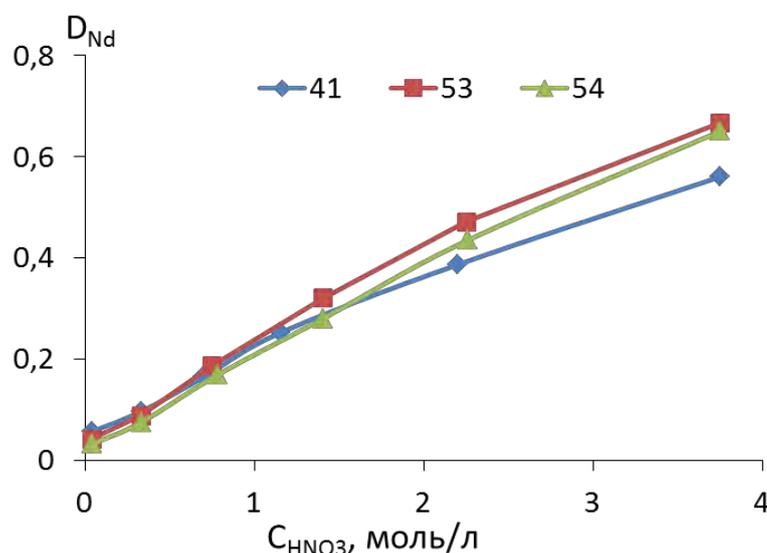


Рисунок 58 - Зависимость коэффициента распределения Nd(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции в присутствии лигандов **41**, **53** и **54**.

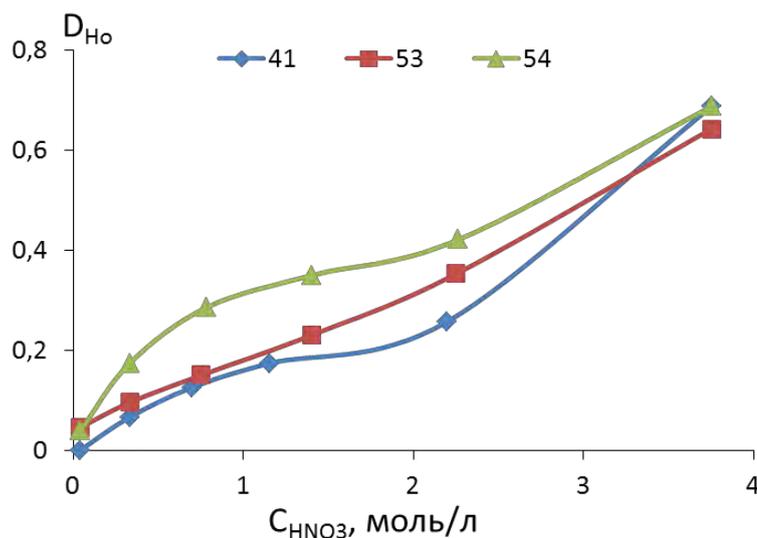


Рисунок 59 - Зависимость коэффициента распределения Ho(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции в присутствии лигандов **41**, **53** и **54**.

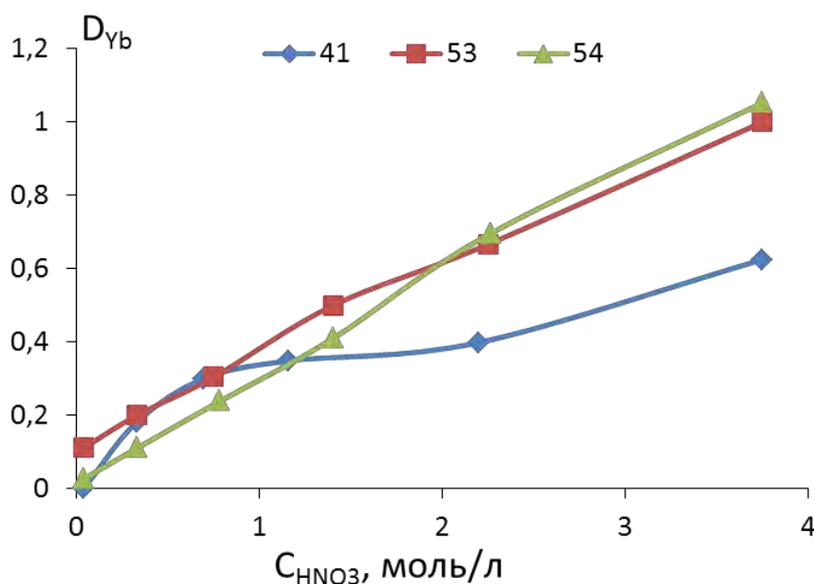


Рисунок 60 - Зависимость коэффициента распределения Yb(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции в присутствии лигандов **41**, **53** и **54**.

При этом следует отметить, что на экстракционную способность соединений **53** и **54** по отношению к иттербию практически не сказывается 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 симбатны в зависимости от концентрации азотной кислоты (рисунок 60).

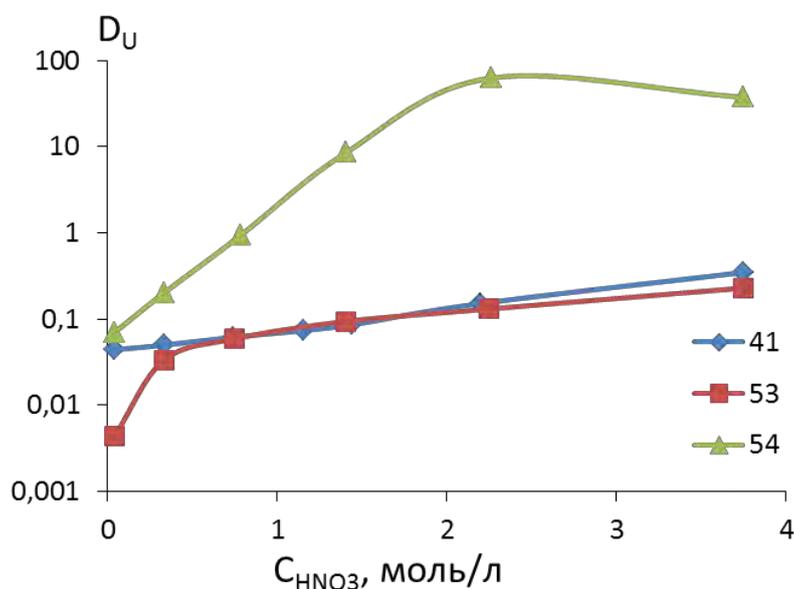


Рисунок 61 - Зависимость коэффициента распределения U(VI) от концентрации азотной кислоты при экстракции в присутствии лигандов **41**, **53** и **54**.

Иная картина наблюдается при экстракции урана(VI) в присутствии соединений **41**, **53** и **54** в органической фазе в качестве экстрагентов (рисунок 61), в условиях, идентичных условиям извлечения этими фосфорилалканонами лантанидов. 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% из 3,75 моль/л азотнокислого раствора. 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 моль/л HNO_3 , а с дальнейшим ростом концентрации азотной кислоты U(VI) экстрагируется в хлороформ практически полностью в одну стадию. При этом необходимо отметить, что кривая зависимости коэффициента распределения U(VI) от концентрации азотной кислоты в водном растворе при экстракции в присутствии лиганда **54** проходит через максимум в области 2,26 моль/л HNO_3 .

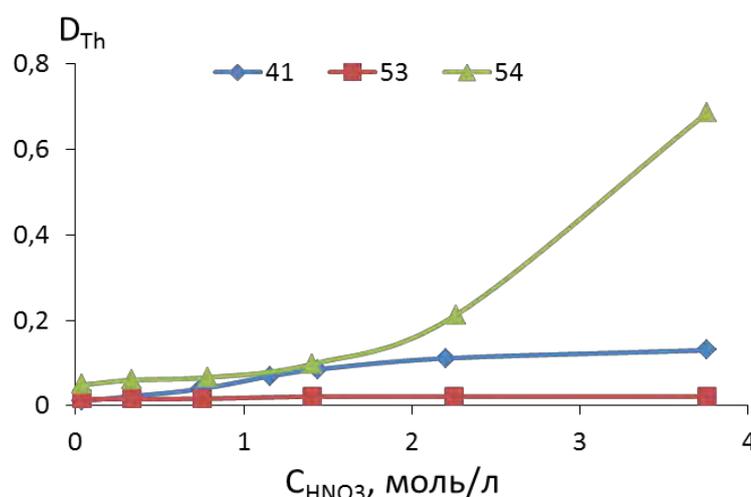


Рисунок 62 - Зависимость коэффициента распределения Th(IV) от концентрации азотной кислоты при экстракции в присутствии лигандов **41**, **53** и **54**.

Серия соединений **41**, **53** и **54** обладает сравнительно низкой экстракционной способностью по отношению к торью(IV) (рисунок 62). При использовании монодифенилфосфорилированных лигандов **41** и **53** в качестве экстрагентов торий(IV) извлекается не более чем на 10%, в то время как при экстракции тория(IV) 0,01 моль/л раствором **54** в хлороформе степень извлечения этого металла несколько повышается и достигает уже 40% при концентрации азотной кислоты в водном растворе 3,75 моль/л.

Для прояснения комплексообразующей способности соединений (**41**, **53** и **54**) было проведено квантово-химическое моделирование структур

органических реагентов и расчеты в рамках поверхности потенциальной энергии изолированной молекулы.

Все реагенты способны выступать в качестве хелатирующих лигандов в комплексах с ионами металлов. В зависимости от строения реагенты **41**, **53** и **54** обладают различными возможностями для хелатной координации ионов металлов. Реагент типа **41** способен образовывать только один тип хелатного комплекса, содержащего семичленный хелатный цикл при одновременной координации СО и РО-групп. Лиганды типа **53** и **54** способны образовывать и другой тип хелатных комплексов, содержащих в структуре шестичленным металлоциклы за счет связывания иона металла с двумя СО или двумя РО-группами, соответственно. В таблице 27 приведены энергии комплексообразования для трех лигандов с ионами уранила. Как и ожидалось, координация фосфиноксидной группы энергетически более выгодна, чем карбонильной группы, все изомерные комплексы реагентов **53** и **54**, включающие в координацию наибольшее число РО-групп являются глобальными минимумами поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Соответствующие изомеры, включающие в координацию только карбонильные группы (**53**) или одну карбонильную группу (**54**) находятся выше по энергии на 19,39 и 15,74 ккал/моль. Эта же тенденция сохраняется при рассмотрении гидратированного комплекса (соответствующие изомеры находятся выше по энергии на 22,72 и 14,28 ккал/моль). В результате реагент **54** проявляет отличную от аналогов координацию, что приводит к изменению его экстракционных свойств по отношению к ионам металлов, в частности уранила. 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 12), так и с его гидратированной формой (уравнение 13, таблица 27). При этом, выигрыши в энергии при образовании комплексов с

ионом уранила для реагентов **41** и **53** оказались близки, как для реакции по уравнению 12, так и 13.

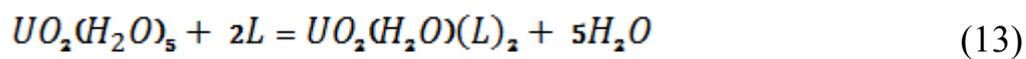
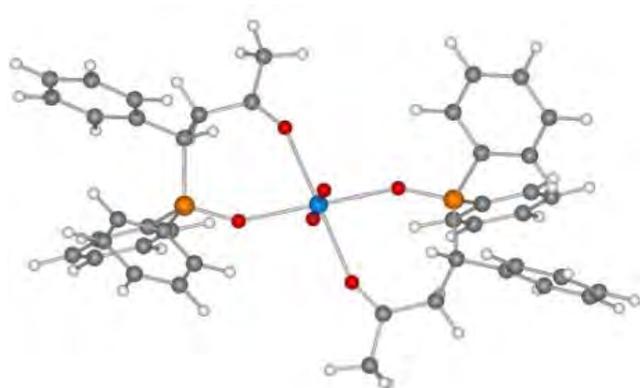
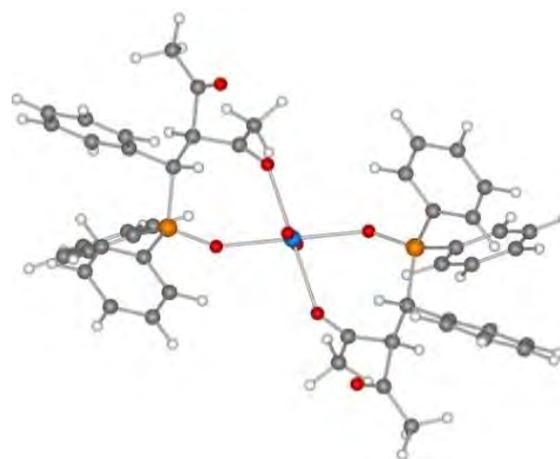


Таблица 27 - Свободные энергии Гиббса (ккал/моль) реакции комплексообразования реагентов **41**, **53** и **54** с ионом уранила

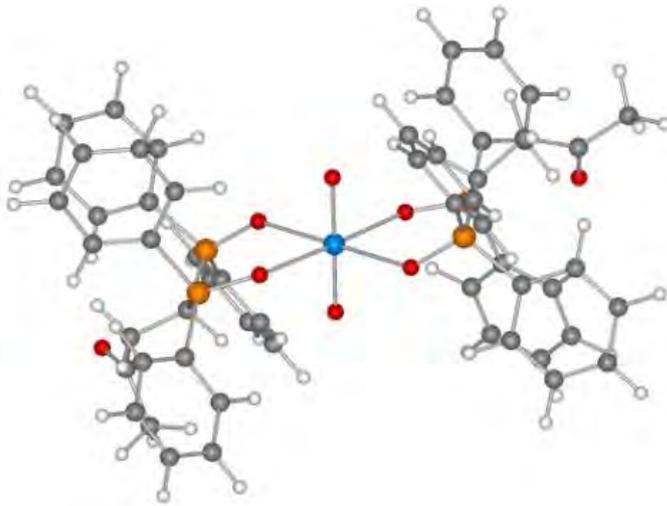
Тип координации Уравнение	41	53		54	
	СОРО	СОРО	СОСО	СОРО	РОРО
12	-306.3	-329.87	-290.81	-315.12	-343.02
13	-90.34	-105.75	-81.27	-118.30	-128.24



а)



б)

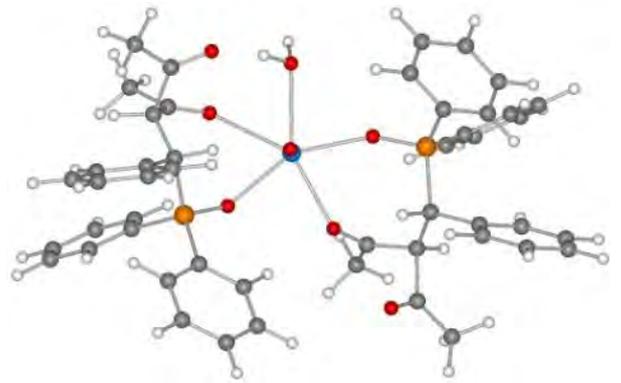


в)

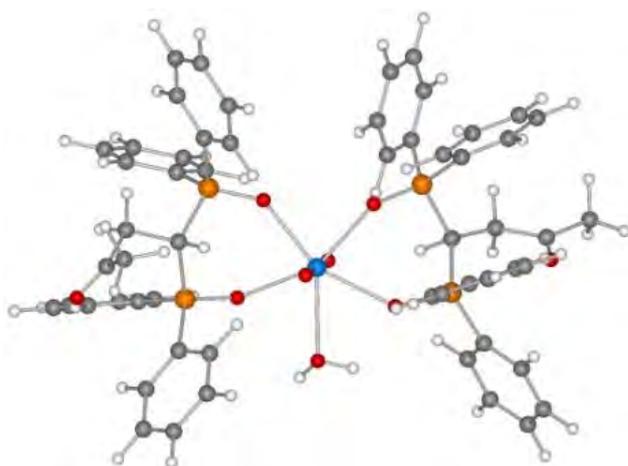
Рисунок 63 - Структуры минимумов ППЭ для комплексов реагентов
41 (а), 53 (б) и 54 (в) с уранил катионом



а)



б)



в)

Рисунок 64 - Структуры минимумов ППЭ для гидратированных комплексов реагентов **41** (а), **53** (б) и **54** (в) с уранил катионом

Оптимизированные геометрии комплексов уранила с реагентами **41**, **53** и **54** представлены на рисунки 63 и 64, данные по межатомным расстояниям суммированы в таблице 28. При координации иона металла с O=P группами происходит значительное сокращение расстояний U-O по сравнению с координацией с карбонильным атомом кислорода. В ряду лигандов также заметно удлинение расстояний U-O(P) в ряду **41**<**53**<**54** для трех изомеров с координацией металла по СОРО типу. При этом в парах изомерных комплексов для лигандов **53** и **54** происходит укорачивание соответствующих связей U-O(P/C) при переходе от семичленных металлоциклов с СОРО-типом координации к шестичленным СОСО или РОРО типами координации соответственно.

Таблица 28 - Межатомные расстояния (Å) в ближней координационной сфере иона уранила для комплексов с реагентами **41**, **53** и **54**.

Тип координации	41	53		54	
	СОРО	СОРО	СОСО	СОРО	РОРО
$[L_2UO_2]^{2+}$					
U-O=C	2,382	2,366	2,218 2,446	2,385	
	2,382	2,365	2,432 2,227	2,386	
U-O=P	2,263	2,274		2,260	2,312 2,321
	2,264	2,273		2,260	2,270 2,338
$[L_2UO_2(H_2O)]^{2+}$					
U-O=C	2,436	2,566	2,237 2,529	2,422	
	2,528	2,408	2,275 2,458	2,448	
U-O=P	2,297	2,317		2,341	2,357 2,342
	2,295	2,294		2,283	2,384 2,361
U-OH ₂	2,566	3,262	2,580	2,576	2,565

Комплексы нитрата тория с изучаемыми реагентами имеют отличный от уранила тип координации лиганда, вероятно из-за присутствия четырех нитрат-анионов, координационное число тория составляет 11 при этом один из двух лигандов координирован бидентатно, в то время как второй – монодентатно, он связан с ионом металла только атомом кислорода фосфиноксидной группы. Хотя для комплексов тория сохраняется большая относительная стабильность изомеров с координацией с фосфиноксидными группами, но для реагента **54** глобальному минимуму ППЭ соответствует изомер с СОРО типом координации хелатного лиганда (соответствующий изомер с РОРО типом координации на 5,11 ккал/моль выше по энергии). Свободные энергии Гиббса комплексообразования по уравнению 14 близки для реагентов **53** и **54**, и примерно в 2,5 раза превышают таковую для реагента **41**.

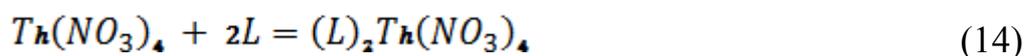


Таблица 29 - Свободные энергии Гиббса (ккал/моль) реакции комплексообразования реагентов **41**, **53** и **54** с нитратом тория

Тип координации Уравнение	41	53		54	
	СОРО	СОРО	СОСО	СОРО	РОРО
14	-12,65	-24,45	-1,21	-33,65	-29,15

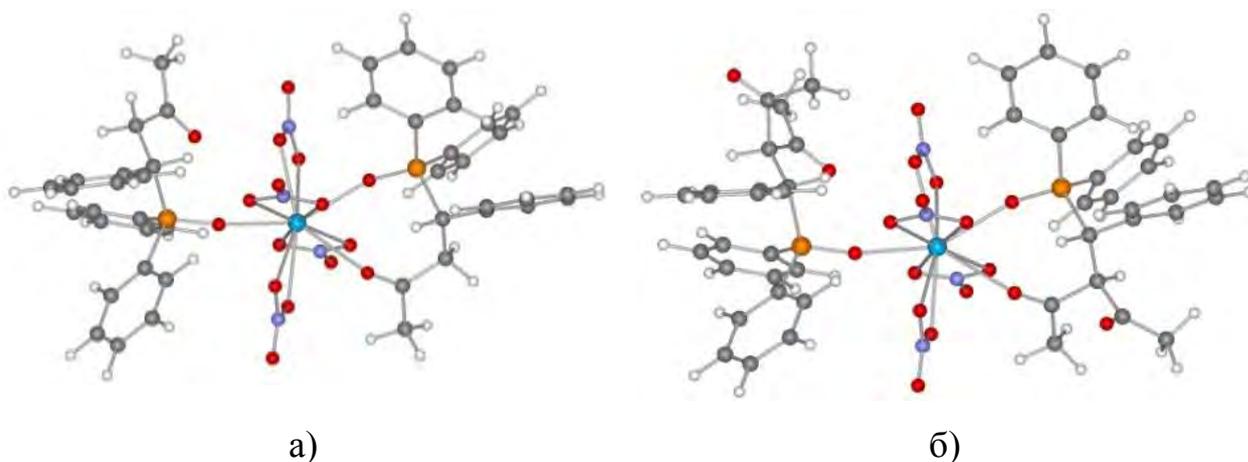
Геометрии комплексов представлены на рисунке 65, а межатомные расстояния в ближайшей координационной сфере тория – в таблице 30. Длины связей Th-O(P) в ряду комплексов одинакового типа изменяются незначительно в последовательности **41**<**53**<**54**, как и в случае комплексов с уранил-ионом. Длины связей Th-O(C) остаются практически неизменными для всех СОРО изомерных комплексов.

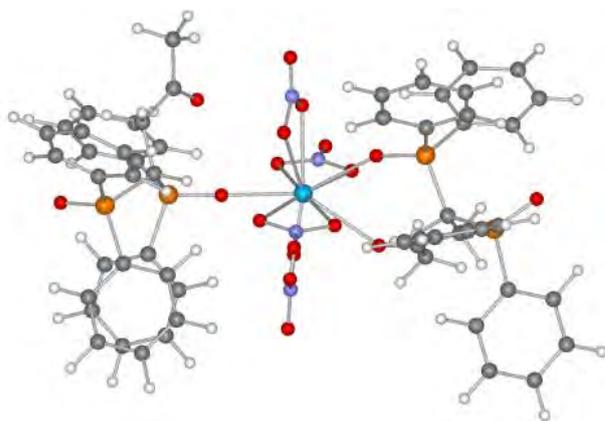
Таблица 30 - Межатомные расстояния (Å) в ближней координационной сфере иона тория для комплексов нитрата тория с реагентами **41**, **53** и **54**.

Тип координации	41	53		54	
	СОРО	СОРО	СОСО	СОРО	РОРО
Th-O=C	2,688	2,689	2,625 2,621	2,687	
	4,322	7,606	2,412 4,867	4,099	
Th-O=P	2,487	2,492		2,495	2,523 2,522
	2,362	2,369		2,373	2,384 4,749

Для лучшей иллюстрации вышеописанных результатов провели сравнительный эксперимент в идентичных условиях по экстракции исследуемых лантанидов и актинидов, используя известные коммерчески доступные экстрагенты: трибутилфосфат (**37**), триоктилфосфиноксид (**36**) и

дифенил(N,N-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксид (1) (таблица 31). Согласно коэффициентам распределения металлов при экстракции, приведенным в таблице 31, наблюдается тенденция роста экстракционной способности исследуемых фосфорилкетонов по отношению к лантану, неодиму, гольмию и иттербию в сравнении с 37, 36 и 1. При этом экстракционное поведение тория практически не изменяется, за исключением фосфорилкетона 54. Яркое различие в экстракционной способности наблюдается по отношению к иону уранила при экстракции фосфорилкетон 54 (таблица 31). Значение коэффициента распределения урана(VI) при экстракции из азотнокислых растворов на три порядка выше в сравнении с другими элементами, что дает предпосылки использовать фосфорилкетон III для селективного выделения урана(VI) с высокими факторами разделения (таблица 32).





в)

Рисунок 65 - Структуры минимумов ППЭ для комплексов реагентов **41** (а), **53** (б) и **54** (в) с нитратом тория.

Представленные данные показали, что исследованные фосфорилкетоны **41**, **53** и **54** в качестве экстрагентов обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к лантанидам в сравнении с коммерчески доступными известными экстрагентами. При этом отдельно следует отметить, что бис(дифенилфосфорил)бутан-2-он **54** обладает высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к U(VI). Это соединение может успешно применяться для селективного извлечения и концентрирования U(VI) из азотнокислых растворов.

Таблица 31 - Коэффициенты распределения исследуемых лантанидов и актинидов при экстракции 0,01 моль/л растворами соединений в хлороформе из 3,75 моль/л азотнокислого раствора

Соединения	Коэффициенты распределения (D)					
	La(III)	Nd(III)	Ho(III)	Yb(III)	U(VI)	Th(IV)
41	0,48	0,56	0,69	0,64	0,35	0,13
53	0,72	0,67	0,64	1,0	0,23	0,02
54	0,58	0,65	0,69	1,05	37,2	0,69
37	0,15	0,35	0,42	0,62	2,02	0,19
36	0,39	0,53	0,41	0,67	0,9	0,04
1	0,44	0,33	0,36	0,44	0,6	0,08

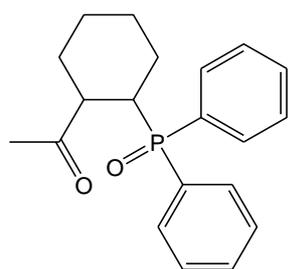
Таблица 32 - Факторы разделения урана(VI), лантанидов и тория при экстракции из 3,75 моль/л азотнокислого раствора фосфорилкетонном **54**

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

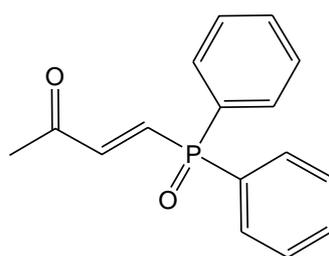
2.6 Влияние природы мостикового радикала на экстракционную способность дифенилфосфорилкетонов по отношению к *f*-элементам

На эффективность и селективность при экстракции *f*-элементов фосфорилкарбонильными соединениями влияет не только количество функциональных групп, но и строение радикалов у атома фосфора фосфорильной группы, а также длина линкера и природа заместителя R в линкере CHRCH_2 . Целенаправленное изменение свойств экстрагента возможно также путем создания геометрически более жестких лигандов с

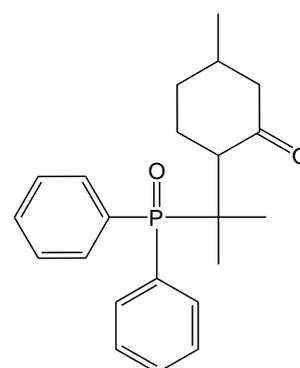
использованием циклоалкандиильных и алкендиильных радикалов, входящих в структуру мостика, разделяющего P=O и C=O-группировки. В настоящей работе исследовано влияние на экстракционную и комплексообразующую способность по отношению к лантанидам и актинидам соединений класса фосфорилкетонов, содержащих гибкие алкильные и конформационно жесткие фрагменты в линкере.



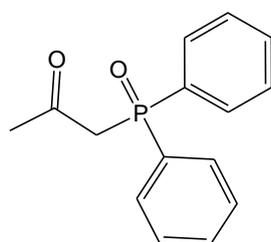
55



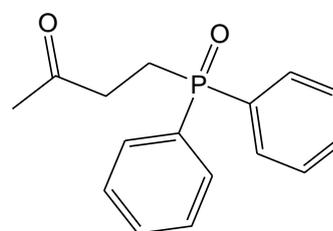
56



57



38



39

При анализе зависимостей коэффициентов распределения (D) от структуры фосфорилкетонов **38**, **39**, **55** - **57** исследовали влияние длины линкера, а также геометрически мягкую и жесткую конформацию мостика, разделяющего фрагменты фосфорильной и карбонильной группы. Лиганд **56**, содержащий алкен-1,2-диильный фрагмент обладает жесткой транс-конфигурацией. В тоже время введение циклического жесткого фрагмента в

линкер фосфорилкетона **55**, который заставляет сближаться фосфорильную и карбонильную группы, создает тем самым потенциально бидентатный ансамбль при координации к иону металла. Однако наличие в структуре лигандов **55** и **56** конформационно жестких фрагментов как циклического, так и алкенового характера не сказалось на эффективности экстракции актинидов U(VI) и Th(IV) (рисунки 66 и 67). Коэффициенты распределения урана(VI) при экстракции раствором лиганда **55** на 70% ниже в сравнении с D_U при использовании в качестве экстрагентов **38** и **39** с гибкими алкилиденовыми линкерами. Возможно, наблюдаемый эффект связан со стерическими затруднениями, препятствующими, потенциально наиболее эффективной координации при комплексообразовании. В то же время лиганд **57**, имеющий гибкую подвижную конфигурацию и циклический фрагмент, включающий карбонильную группировку, сравним по эффективности экстракции урана(VI) с **38** и **39** (рисунки 66 и 67).

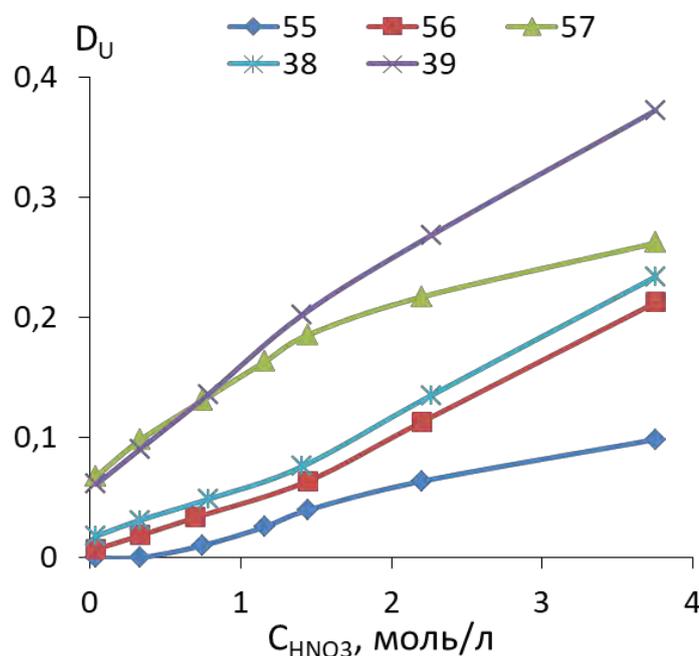


Рисунок 66 - Зависимость коэффициентов распределения при экстракции урана(VI) в раствор хлороформа, содержащий 0,01 моль/л фосфорилкетон (**38**, **39**, **55** - **57**), от концентрации азотной кислоты в водной фазе.

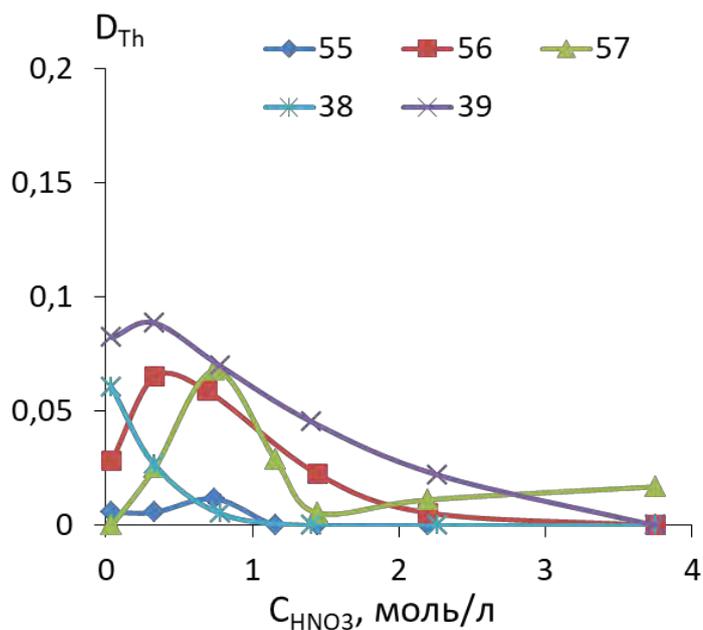


Рисунок 67 - Зависимость коэффициентов распределения при экстракции тория(IV) в раствор хлороформа, содержащий 0,01 моль/л фосфорилкетон (38, 39, 55 - 57), от концентрации азотной кислоты в водной фазе.

На примере ранее описанного в этой работе комплекса родственного фосфорилкетона (2-метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксида $Ph_2P(O)CMe_2CH_2C(O)Me$ и нитрата уранила, установлено монодентатное координирование лиганда к иону металла посредством кислорода фосфорильной группы. Вследствие этого, по аналогии с комплексом, описанным ранее, вполне предсказуема монодентатная координация фосфорилкетонов (38, 39, 55 - 57) при участии лишь кислорода фосфорильной группы. При сравнении экстракционной способности лигандов с жесткой (55 и 56) и гибкой конформацией (54, 38 и 39), координирующихся к иону металла как одним, так и в другом случае монодентатно, коэффициенты распределения урана(VI) в органическую фазу при использовании (54, 38 и 39) выше (рисунок 66). Возможно этот эффект связан также с лучшей совместимостью с растворителем экстрагентов 54, 38 и 39 с алкильными мостиками. Необходимо отметить, что по эффективности

экстракции урана(VI) лиганд **38** сравним с **56** (рисунок 66), несмотря на метиленовый линкер, разделяющий P=O и C=O группировки и, в целом, подвижную конфигурацию молекулы лиганда **39**.

Для уточнения типа координации фосфорилкетонов (**38, 39, 55 - 57**) было проведено квантово-химическое моделирование строения комплексов с нитратом уранила. Все исследованные фосфорилкетоны образуют однотипные комплексы с нитратом уранила за счет координации иона металла с атомом кислорода фосфиноксидной группы. На рисунок 68 представлена оптимизированная структура комплекса фосфорилкетона **56**, комплексы других фосфорилкетонов изоструктурны таблица 33, подобные родственному комплексу (2-метил-4-оксопент-2-ил)-дифенилфосфиноксида с нитратом уранила. Как показано на примере комплексов лиганда **56** координация с атомом кислорода кето-группы энергетически менее выгодна, чем с атомом кислорода фосфиноксидного фрагмента, разница в энергиях соответствующих изомерных комплексов составляет 30,35 ккал/моль. Расчет геометрии известного из литературы комплекса фосфорилкетона **L** с нитратом уранила (таблица 33) показал, что моделирование хорошо воспроизводит строение комплекса. Межатомные расстояния по данным моделирования несколько завышены по сравнению со структурными параметрами в кристалле, что связано с моделированием в приближении изолированной молекулы, что приблизительно соответствует условиям газовой фазы, и не учитывает межмолекулярного взаимодействия при формировании кристаллической упаковки. Во всех исследованных комплексах координационный полиэдр иона урана является гексагональной бипиримидой с атомами кислорода группы уранила в ее вершинах и координированными лигандами в базальной плоскости. Два нитрат-аниона координированы по бидентатно-хелатному типу. Фосфорилкетоны **38, 39, 55 - 57** имеют большее расстояние U-O_P по сравнению с модельным комплексом лиганда **L**, что может свидетельствовать об ухудшении координационной

способности атома кислорода по мере роста стерической нагруженности лиганда. Для фосфорилкетоков с мостиком из двух атомов углерода между фосфиноксидной с карбонильной группой наименьшее расстояние U-O_P наблюдается в случае *транс*-циклогексильного мостика (**55**), а наибольшее – в случае конформационно жесткого *транс*-этиленового (**56**). Интересно отметить, что включение карбонильной группы в конформационно более жесткое циклогексильное кольцо слабо сказывается на координации фосфорильной группы, так, расстояния U-O_P наблюдающиеся для комплекса фосфорилкетона **57** очень близки к величинам, рассчитанным для модельного комплекса с известным из литературных данных лигандом **L**. Это может свидетельствовать о слабом влиянии конформационной подвижности фосфорилкетонов на их способность координировать ион уранила.

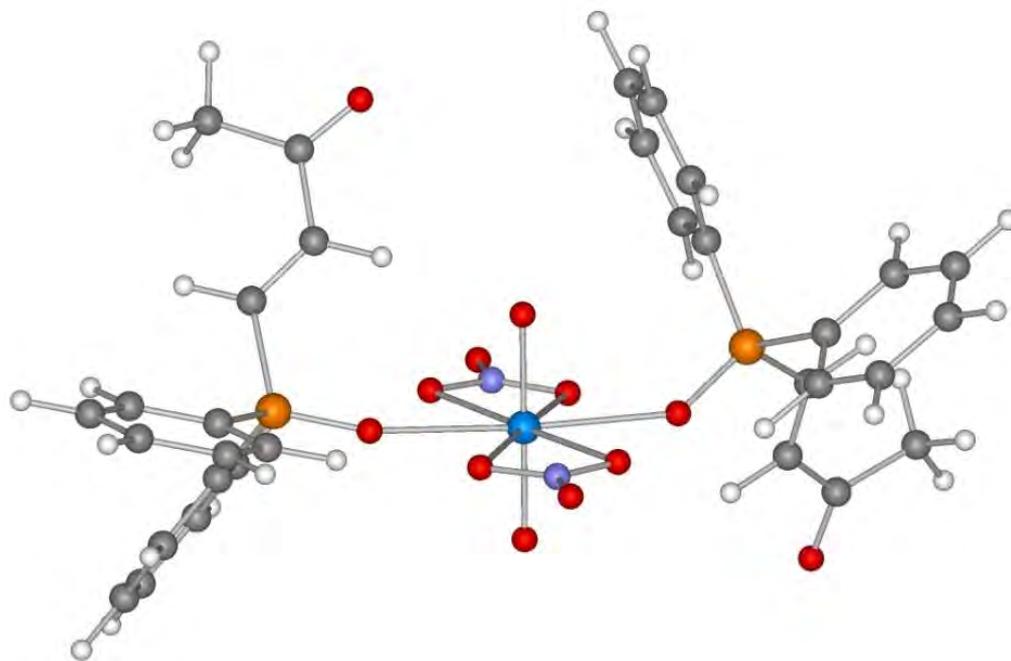


Рисунок 68 - Оптимизированная структура комплекса фосфорилкетона **56** с нитратом уранила.

Таблица 33 - Межатомные расстояния и углы в ближайшей координационной сфере иона урана для комплексов фосфорилкетонов (**38**, **39**, **55** - **57**) с нитратом уранила. Данные PCA комплекса (2-метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксида (**L**) с нитратом уранила [90] приведены для сравнения.

	UO ₂ (55) ₂	UO ₂ (56) ₂	UO ₂ (57) ₂	UO ₂ (38) ₂	UO ₂ (39) ₂	UO ₂ (L) ₂	
						PCA	DFT
U=O	1,804 1,810	1,798 1,807	1,806 1,811	1,804	1,807 1,808	1,774(2)	1,809 1,810
U-O _P	2,395 2,396	2,425 2,428	2,389 2,415	2,414	2,398 2,402	2,330(2)	2,389 2,406
U-O _{NO₃}	2,507 2,499 2,540 2,530	2,505 2,506 2,516 2,518	2,512 2,510 2,509 2,523	2,519 2,519	2,506 2,508 2,530 2,531	2,542(2) 2,536(2)	2,518 2,515 2,506 2,507
P=O	1,536 1,537	1,526 1,533	1,538 1,541	1,536	1,536	1,510(2)	1,537
O=U=O	178,60	179,47	178,88	179,97	178,44	180,0	178,99
O _P -U-O _P	179,24	175,95	175,52	179,88	179,68	180,0	176,11

Соединения **55-57** обладают низкой экстракционной способностью по отношению к торью(IV) (рисунок 67), что вполне согласуется с родственными фосфорилкетонами исследованными ранее [96, 97].

В отличие от урана(VI), к которому фосфорилкетоны координируются только монодентатно, лантаниды взаимодействуют с фосфорилированными алканами не только посредством кислорода фосфорильной группы, но связывая и карбонильную группировку. Так, в ИК-спектре твердого комплекса NdL₂(NO₃)₃ [где **L** = Ph₂P(O)CH₂C(O)Me] наблюдается смещение $\Delta\nu_{CO} = 20 \text{ см}^{-1}$, что позволяет предположить также координацию C=O-фрагмента. Подобный сдвиг при координации C=O группы для родственных потенциально бидентатных фосфорилкарбонильных лигандов – Ph₂P(O)CH₂C(O)Ph и (*i*-PrO)₂P(O)CH₂C(O)NEt₂ [109-112, 149, 150] в комплексах с нитратами лантанидов составляет 25-30 см⁻¹. Подобный сдвиг $\Delta\nu_{CO}$ наблюдается также при образовании водородной связи карбонильной группы с координированной молекулой воды, например в комплексе нитрата

эрбия с $(i\text{-PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$ [112]. При этом в комплексе $\text{Ce}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]_3(\text{NO}_3)_3$, где по данным РСА одна молекула лиганда координирована бидентатно, вторая – монодентатно, а третья находится в промежуточном состоянии, в ИК-спектре наблюдаются две полосы C=O-группы: при 1675 и 1655 см^{-1} по сравнению с 1680 см^{-1} для свободного лиганда. Вследствие этого можно выдвинуть обоснованное предположение, что лантаноиды экстрагируются в органическую фазу в виде моно- и полифункциональных комплексов.

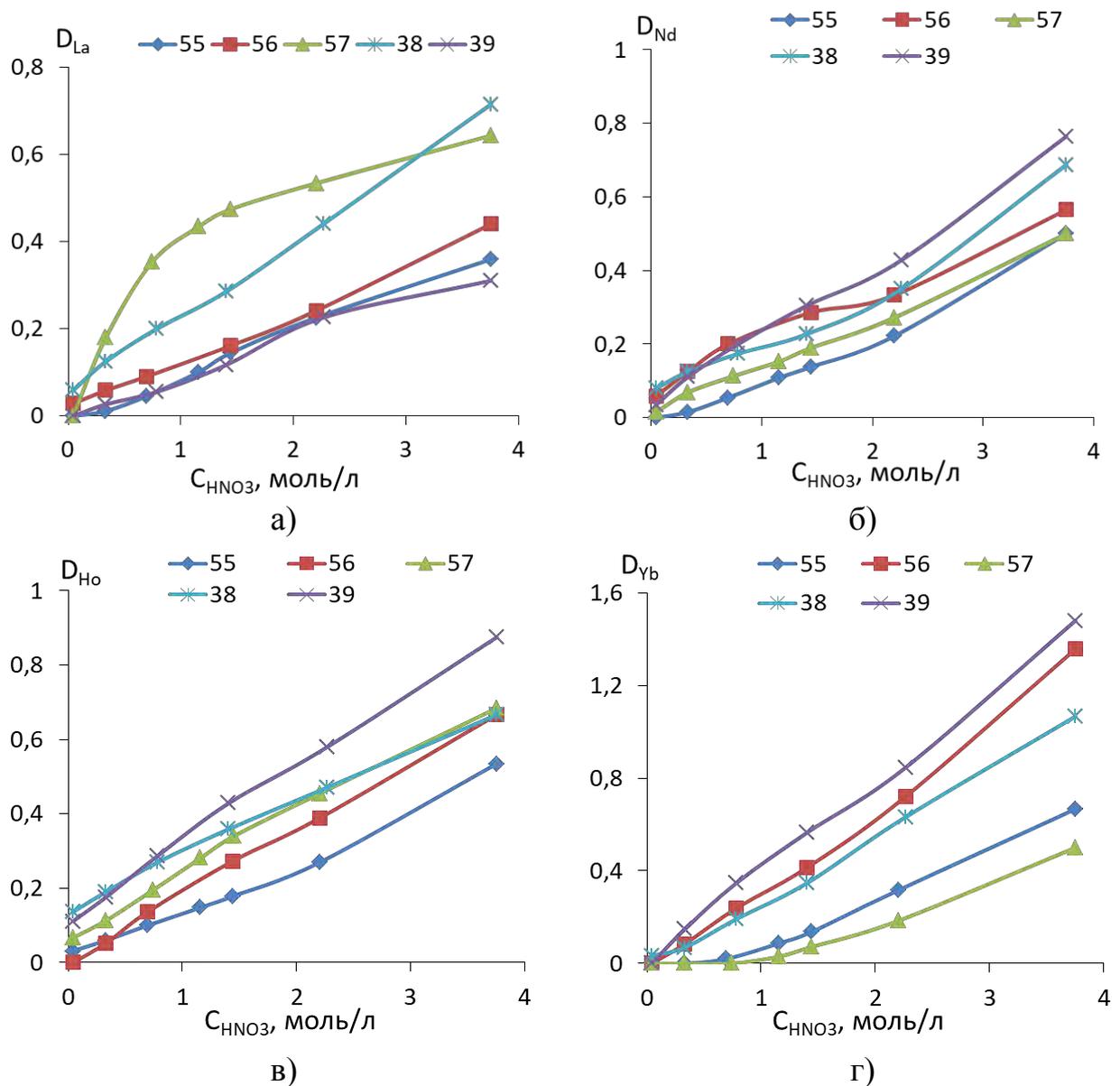


Рисунок 69 - Зависимость коэффициентов распределения при экстракции лантана(III) (а), неодима(III) (б), гольмия(III) (в) и иттербия(III) (г) в раствор

хлороформа, содержащий 0,01 моль/л фосфорилкетонов (**38**, **39**, **55 - 57**) от концентрации азотной кислоты в водной фазе.

Экстракционная способность исследованных фосфорилкетонов по отношению к лантанидам выше, чем для актинидов (рисунок 69 а-г). Эффективность при экстракции лантана(III) (рисунок 69 а) при использовании лигандов **55** и **56**, содержащих конформационно жесткие фрагменты, ниже в сравнении с **57** и **38** и сравнима с фосфорилкетоном **39**. Так при экстракции лантана лигандами **55**, **56** и **39** степень извлечения варьируется в диапазоне от 25% до 30% за одну стадию. В тоже время степень извлечения при экстракции лантана растворами соединений **57** и **38** в хлороформе растет и составляет ~40% (рисунок 69 а). При экстракции неодима(III) (рисунок 69 б) и гольмия(III) (рисунок 69 в) влияние строения исследуемых экстрагентов ощутимо не сказывается. Степени извлечения варьируются от 30% до 40%. Напротив, при экстракции иттербия степень извлечения, как правило, существенно возрастает, причём наблюдается заметное влияние строения лиганда на экстракционную способность. Так, соединения **55** и **57**, содержащие циклические группировки в структуре, экстрагируют иттербий на ~40% (рисунок 69 г). Неожиданным результатом стало рост экстракционной способности лигандов **56** и **39** по отношению к иттербию. В одну стадию в случае лигандов **56** и **39** составляет >60%. При этом необходимо отметить, в случае лигандов **56** и **39** в структурах молекул экстрагентов содержится стерически не нагруженные этилен-1,2-диильный и этан-1,2-диильный радикалы линкера, которые не создают препятствий при монодентатной координации нескольких молекул экстрагента вокруг меньшего по ионному радиусу иона иттербия, что может объяснять их большую экстракционную эффективность по сравнению со стерически нагруженными аналогами, для которых такая координация становится проблематичной.

Таким образом показано, что введение в структуру молекулы фосфорилкетона конформационно жестких циклоалкандиильных и алкендиильных радикалов линкера, разделяющего фрагмент с фосфорильной группой и карбонильной группировки, снижает экстракционную способность соединений как для актинидов, так и для лантанидов. В тоже время введение в структуру линкера гибких алкильных радикалов повышает комплексообразующую и экстракционную способность.

2.7 Извлечение лантанидов из растворов вскрытия эвдиалита с использованием 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она

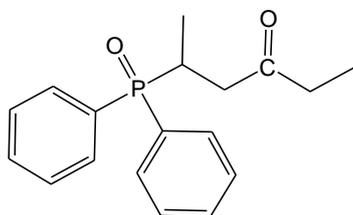
В последние годы в мировой науке и промышленности резко возрос интерес к группе лантанидов и других редких металлов. Развиваются новые технологии и создаются наукоемкие изделия, базирующиеся на материалах с редкими и редкоземельными металлами (РМ и РЗМ). Динамика роста потребления РМ обусловлена использованием их как в традиционных отраслях промышленности (металлургия, создание композиционных материалов, электротехника и электроника, ядерная энергетика), так и в новых высокотехнологических производствах [152-156]. Рынок РЗМ представляет экономическую и геополитическую систему, в основе которой находится взаимодействие субъектов (компаний, корпораций, стран и правительств) на различных этапах технологической цепочки: разведка и добыча – переработка – высокотехнологическое производство – управление глобальной цепочкой поставок [157-159].

Дефицит редких металлов, а также рост цен вызвали необходимость разработки новых подходов к производству редкометалльных концентратов, включающих переработку низко рентабельных руд и техногенных отходов

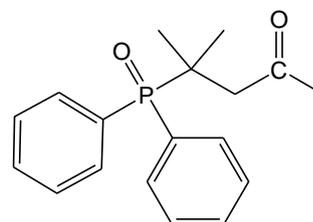
[160-162]. Традиционно в схемы при производстве концентратов металлов включают экстракционные переделы с выделением и концентрированием РЗМ из водных растворов [141, 163, 164].

Одним из наиболее перспективных минералов для извлечения РЗМ является эвдиалит, содержащий до 2,5% лантанидов [142, 143, 165-173]. Особенность элементного состава РЗМ в эвдиалите – высокое, до 50% от суммы РЗМ, содержание тяжелых лантанидов, что делает эвдиалит ценным минеральным сырьем для получения редкоземельных элементов. Это отличает эвдиалит от других известных минералов, таких, например, как апатит и лопарит, содержащих наиболее дорогостоящих РЗМ иттриевой подгруппы существенно меньше [174]. Эвдиалит легко, без предварительной активации, вскрывается кислотами, что существенно упрощает его промышленную переработку [175]. С учетом существенного содержания в эвдиалите ряда других ценных компонентов (цирконий, скандий), не относящихся к РЗМ, создание комплексной технологии его переработки является актуальной задачей. Традиционно схемы переработки рудного сырья включают в себя в качестве основных стадий выщелачивание концентрированными минеральными кислотами и выделение РЗЭ многоступенчатой жидкостной экстракцией [175–179]. При переработке сырья с низким содержанием ценных компонентов (эвдиалитовые, апатитовые, фторапатитовые руды) особенно важен выбор экстрагента, поскольку известные нейтральные фосфорорганические экстрагенты (НФОС) имеют довольно низкие коэффициенты распределения и разделения лантанидов и почти на том же уровне экстрагируют актиниды [1-3]. В связи с этим остается актуальным поиск новых эффективных, синтетически доступных и коммерчески привлекательных экстрагентов для извлечения и разделения РЗМ. Нами было установлено, что фосфорилсодержащие кетоны являются весьма эффективными и селективными экстрагентами для извлечения и группового разделения лантанидов из модельных азотнокислых

растворов в хлороформ. При этом наиболее доступны в плане синтеза соответствующие P,P-дифенилфосфорилалканоны, получаемые из коммерческого сырья [81-83, 99].



58



44

На примере структурного модифицирования фосфорилкетона **44** в изомерный ему фосфорилкетон **58** впервые показано, что изомеризация алкильной части молекулы фосфорилкетонов может приводить к существенному увеличению их эффективности и селективности как экстрагентов.

Такое модифицирование, а именно перенос Me-группы от α - к δ -углеродному атому P-алкильного заместителя, должно приводить одновременно к снижению стерических затруднений при координации фосфорильного кислорода молекулы экстрагента к катиону металла и к увеличению липофильности как самого экстрагента, так и соответствующих экстрагируемых комплексов. Показано, что при извлечении лантанидов 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**. Продемонстрирована возможность использования фосфорилкетона **58** для эффективного извлечения ценных компонентов (циркония, скандия и суммарного концентрата тяжелых РЗЭ) из растворов вскрытия эвдиалита в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса.

Первоначально положительный эффект указанной выше трансформации фосфорилкетонов был выявлен в модельных экспериментах по экстракции ряда *f*-элементов из азотнокислых растворов в хлороформ. Было показано, что эффективность и селективность фосфорилкетона **58** при извлечении лантанидов существенно выше, чем его прототипа **44** и известных НФОС: **37**, **36** и **1** (рисунок 70).

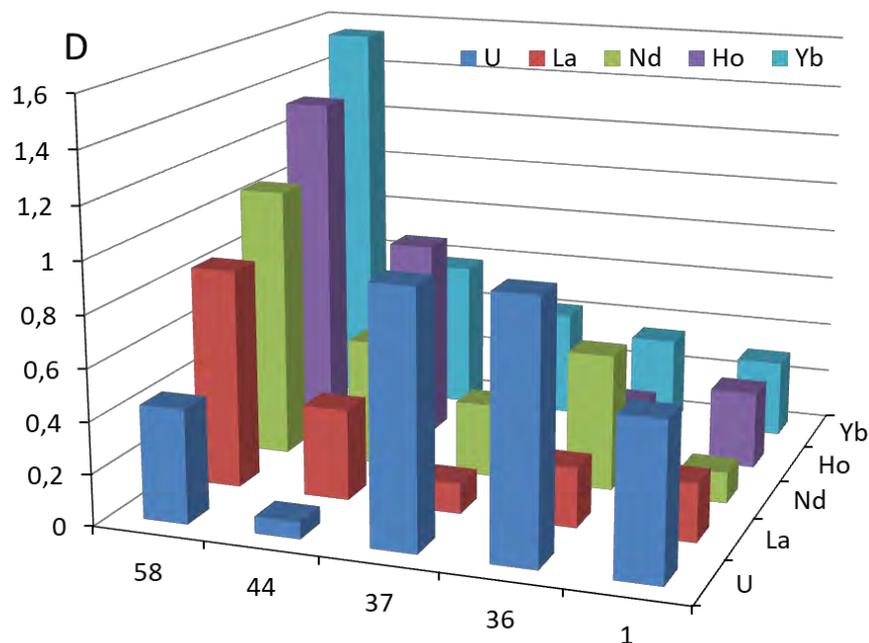


Рисунок 70 - Сравнение коэффициентов распределения U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции лигандами **58**, **44**, **37**, **36** и **1** из 3,75 моль/л HNO_3 (0,01 моль/л раствор в CHCl_3 , 0,25 ммоль/л раствор соли в водной фазе).

При этом оба фосфорилкетона не экстрагируют торий и относительно плохо экстрагируют уран, что весьма полезно при использовании этих соединений для извлечения лантанидов из природного сырья, так как коллективный экстракт лантанидов практически не будет содержать примесей радиоактивных актинидов. Возможность использования фосфорилкетона **58** для экстракционного выделения ценных компонентов из растворов вскрытия рудного материала была исследована в экспериментах,

моделирующих жидкостной экстракционный противоточный каскад [180, 181].

Объектом исследования был выбран рудный концентрат обогащенный эвдиалитом, образец представлен ФИЦ КНЦ РАН (Лаборатория Арктической Минералогии и Материаловедения). Перед вскрытием нами был исследован гранулометрический и элементный состав концентрата. Гранулометрический состав концентрата исследован методом малоуглового рассеяния лазерного излучения (LALLS, лазерной дифракции) с применением дифрактометра Analyzette 22 Compact (Fritsch), расчет распределения частиц по размерам произведен с использованием теории Фраунгофера. Средний размер частиц, полученный описанным способом, составил 120 мкм, размеры ~ 90 % частиц находятся в интервале от 30 до 200 мкм.

Элементный анализ образца минерального сырья был выполнен методом бесстандартной рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием волнодисперсионного РФА-спектрометра ARL Advant'X и программного обеспечения UniQuant. Программное обеспечение UniQuant было использовано без каких-либо коррекций, результаты получены в виде массовых процентов без учета содержания кислорода и представлены в таблице 33, а в виде массовых процентов индивидуальных компонентов относительно суммы РЗЭ – в таблице 34.

Таблица 33 - Элементный состав эвдиалитового концентрата

Элемент	Si	Al	Fe	Zr	Mn	Ca	Na	K	Ti
масс. %	49,97	11,65	11,55	8,67	3,81	3,13	2,63	2,01	1,96
Элемент	Sr	Cl	Nb	Mg	P(V)	Hf	Ba	Mo	Ta
масс. %	1,25	0,675	0,503	0,309	0,292	0,122	0,064	0,039	0,031
Элемент	S	Ni	La – Lu+Y	La – Nd	Sm – Lu +Y	Y			
масс. %	0,023	0,017	1,22	0,77	0,45	0,403			

Таблица 34 - Массовые доли групп РЗЭ и некоторых индивидуальных РЗЭ в эвдиалитовом концентрате относительно общей суммы РЗМ

Элементы	La – Nd	Ce	Sm – Lu + Y	Y
% масс.	63,2	0,40	36,8	0,40

Выщелачивание эвдиалитового концентрата (6 г) проводили 6 моль/л серной кислотой при перемешивании и температуре 70 °С в течение 1,5 часов. Из полученного сернокислотного раствора РЗЭ, циркония и других металлов осаждением NH_4OH выделили гидроксиды. Полученный осадок растворили в 4 моль/л HNO_3 объемом до 25 мл, затем проводили обескремнивание с ГКЖ-11н (водный раствор метилсиликоната натрия с содержанием не менее 5% по кремнию) по методике [182]. Из полученного раствора нитратов металлов проводили экстракцию с использованием растворов **58** в хлороформе.

Нами использована схема, заключающаяся в имитации противоточного непрерывного процесса периодическим 4-кратным повторением межфазных контактов по схеме перекрестного тока [180, 181] (рисунок 71).

Эта схема позволяет получить концентрационный профиль компонентов по ступеням каскада и на основании этих данных оценить эффективность экстракционного процесса. Моделирование непрерывной экстракции осуществляли с помощью ряда следующих друг за другом операций периодической экстракции. При использовании предложенной схемы (рисунок 71) моделирования принимали, что каждая операция периодической экстракции эквивалентна одной идеальной (теоретической) ступени.

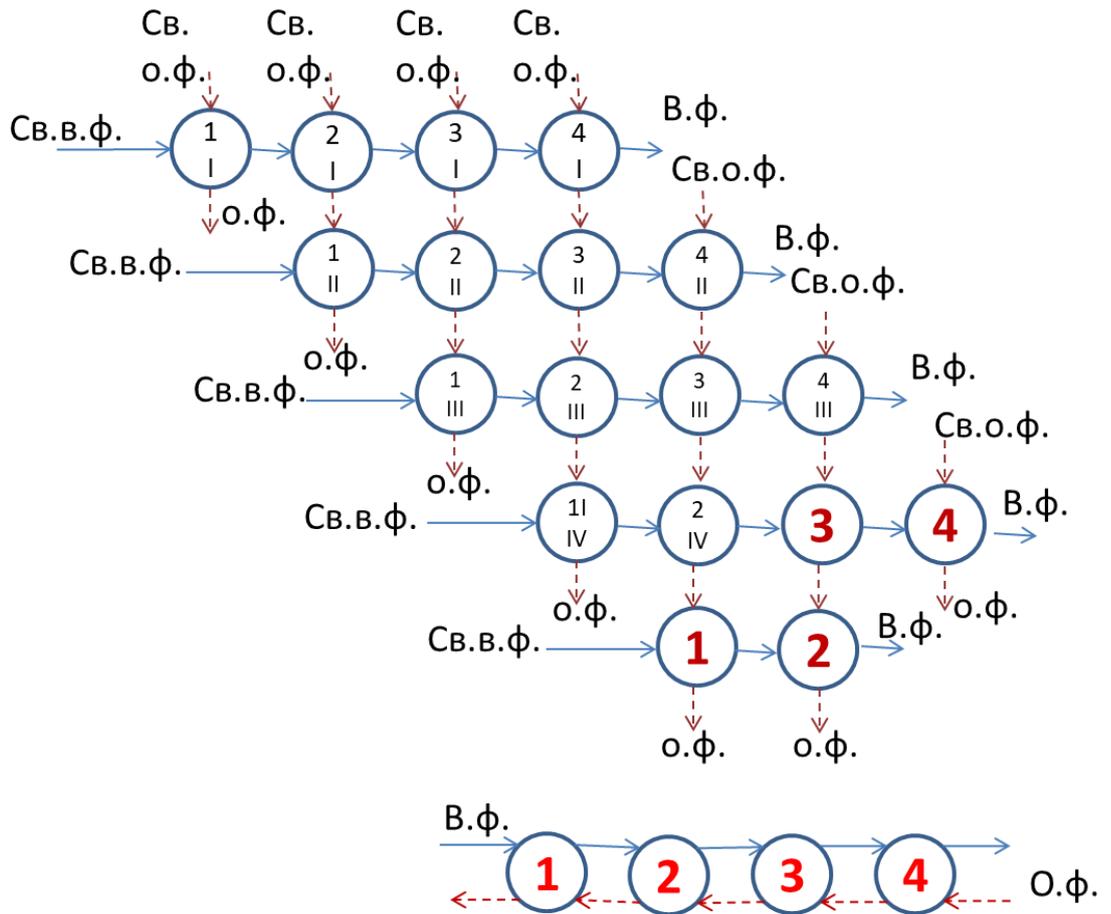


Рисунок. 71 - Моделирование 4-х ступенчатого противоточного каскада

В ячейке **1** исходный раствор контактирует со свежей порцией экстрагента, экстракт выбрасывается, а рафинат экстрагируется свежей порцией экстрагента в ячейке **2**. После этого экстракт подается в ячейку **1** второй ступени, а рафинат в ячейку **3** первой ступени и т.д. Экстракты движутся сверху вниз, а рафинаты слева направо. Соотношение фаз при контактах составило 1:1 и не изменялось в продолжение всего исследования.

Верхний ряд операций (рисунок 71) представляет собой четыре ступени экстракции в перекрестном токе (исходная смесь четыре раза экстрагируется одинаковым количеством экстрагента). Соответственно после указанных операций концентрация металлов в рафинате будет значительно меньше концентрации конечного рафината (после четвертой ступени) при моделировании противоточного каскада (исчерпывающая экстракция). С

увеличением числа операций конечная концентрация металлов в рафинате возрастает.

Анализ элементного состава водной фазы осуществлялся методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС с использованием прибора Agilent 7500ce “Agilent Technologies Inc.”, США. Анализ состава органической фазы не проводили.

В ходе первого эксперимента по экспериментальному моделированию противоточного каскада в качестве исходной водной фазы был использован раствор после вскрытия эвдиалита, выполненного по методике, описанной выше, в качестве исходной органической фазы – 0,01 моль/л раствор **58** в хлороформе. В ходе второго эксперимента в качестве исходной водной фазы использовали рафинат с первого эксперимента, в качестве исходной органической фазы – 0,05 моль/л раствор **58** в хлороформе. Стационарные концентрационные профили по ступеням каскада приведены в таблицах 35 и 36. Из представленных данных видно, что при экстракции раствором 0,01 моль/л **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 ряда других макрокомпонентов – железа, титана, как и суммы РЗЭ, не отмечается. Таким образом, предварительная стадия экстракционного разделения, заключающаяся в освобождении технологического раствора от ряда макрокомпонентов экстракцией их в разбавленный раствор **58**, позволяет эффективно очистить раствор лишь от одного из компонентов – циркония. Тем не менее, это следует признать важным результатом, т.к. 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 аппаратурно-технологического решения с последующей стадией группового разделения РЗЭ. В результате второго эксперимента на четырех теоретических ступенях экстракции при использовании фосфорилкетона **58** в концентрации 0,05 моль/л в хлороформе возможно групповое разделение лантанидов по границе Pr-Sm, при этом легкие РЗЭ, уран(VI) и торий(IV) преимущественно концентрируются в водной фазе, а тяжелые переходят в органическую. После четырех ступеней противоточного каскада элементы группы La-Sm, а также, уран(VI) и торий(IV) почти полностью остаются в водной фазе, в то время как тяжелые лантаниды переходят в органическую фазу. При этом Tm и Lu извлекают 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 уменьшается почти в 10 раз (с 52 до 5 мг/л), т.е. степень его извлечения достигает 88%.

С помощью нового экстрагента, 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она (**58**), суммарный концентрат тяжелых лантанидов, цирконий и скандий могут быть извлечены из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса. Уран и торий при этом концентрируются в водной фазе. Этот метод позволяет разделять компоненты редкометалльного сырья различного происхождения и получать концентраты, удобные для дальнейшей переработки.

Таким образом, предлагаемый новый реагент класса фосфорилкетонов может быть успешно применен при экстракционной переработке минерального и техногенного сырья, позволяя извлекать и концентрировать РЗМ, а также отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана, тория и продуктов их распада.

Таблица 35 - Стационарный профиль концентраций компонентов по ступеням моделируемого противоточного каскада при экстракции раствором **58** с концентрацией 0,01 моль/л

Элемент	Содержание, мг/л				
	Исходный раствор	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
Ca	40	21	15	21	16
Sc	0,36	0,24	0,18	0,01	≤0,01
Ti	46	47	47	48	35
Fe	330	330	330	330	330
Y	53	53	53	55	52
Zr	720	510	370	89	3,7
La	6,6	6,6	6,6	6,8	6,8
Ce	15	15	15	15	15
Pr	2	2	2	2,1	2
Nd	8,6	8,5	8,4	9,1	8,7
Sm	3,1	3	3	3,4	3,1
Eu	1,3	1,3	1,3	1,4	1,3
Gd	6,2	6,1	6,1	6,6	6,2
Tb	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3
Dy	10	10	10	11	9,8
Ho	2,3	2,3	2,3	2,4	2,2
Er	7,5	7,5	7,4	7,7	7,1
Tm	1,2	1,2	1,1	1,2	1,1
Yb	7,2	7,2	7,2	7,4	6,7
Lu	0,99	0,99	0,99	1	0,92
Th	0,56	0,55	0,56	0,55	0,55
U	2,0	1,99	1,98	1,95	1,95

Таблица 36 - Стационарный профиль концентраций компонентов по ступеням моделируемого противоточного каскада при экстракции раствором **58** с концентрацией 0,05 моль/л

Элемент	Содержание, мг/л				
	Исходный раствор	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
Ca	16	18	15	12	11
Ti	35	33	32	30	27
Fe	330	330	320	330	325
Y	52	31	17	8	5
Zr	3,7	0,8	0,1	0,05	< 0,01
La	6,8	6,5	6,5	6,3	6,3
Ce	15	15	15	15	14
Pr	2,0	2,2	2,0	2,0	2,1
Nd	8,7	8,3	7,6	7,1	6,8
Sm	3,1	2,2	1,5	1,1	0,9
Eu	1,3	0,7	0,4	0,1	0,07
Gd	6,2	5,0	3,7	2,5	1,6
Tb	1,3	0,6	0,2	0,08	0,04
Dy	9,8	7,0	5,1	3,9	2,6
Ho	2,2	1,3	0,6	0,2	0,05
Er	7,1	5,0	3,1	2,2	1,5
Tm	1,1	0,6	0,3	0,08	< 0,01
Yb	6,7	4,8	2,2	1,0	0,6
Lu	0,92	0,42	0,08	0,02	< 0,01
Th	0,55	0,54	0,54	0,53	0,53
U	1,95	1,92	1,92	1,9	1,9

2.8 Извлечение лантанидов из растворов вскрытия фосфогипса с использованием 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она

Значительные объемы редкоземельных металлов находятся в отвалах фосфогипса. Фосфогипс образуется при переработке апатитового концентрата для производства минеральных удобрений и содержит относительно невысокое количество редкоземельных металлов - от 0,3% до 1%. Однако такие отвалы представляют ценность как сырье. Комплексная переработка фосфогипса может позволить получить не только концентрат редкоземельных металлов, но и высококачественные строительные материалы. Это может быть полезно для решения экологических проблем, связанных с накоплением фосфогипса как производственного отхода. За последние годы было предложено несколько методов переработки фосфогипса с выделением из него суммарного концентрата редкоземельных металлов. [183-191]. Наиболее распространенные методы переработки фосфогипса обычно включают выщелачивание с использованием минеральных кислот и выделение концентрата редкоземельных металлов из полученного водного раствора с помощью многоступенчатой жидкостной экстракции. Для экстракции обычно используют нейтральные фосфорорганические органические экстрагенты соединения (преимущественно ТБФ) или фосфорорганических кислот [преимущественно бис(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК)] [189, 192-194]. Однако эти экстрагенты имеют сравнительно низкую экстракционную способность для лантаноидов. Вследствие того что производительность экстракционных процессов зависит главным образом от выбора экстрагента, остается актуальным поиск новых эффективных и синтетически доступных реагентов для извлечения редкоземельных металлов.

Фосфорилсодержащие кетоны $(R1)_2P(O)CR2R3CH_2Me$ ($R1 = Alk, Ph; R2 = H, Me, Ph, Het; R3 = H, Me$) являются весьма эффективными экстрагентами для извлечения лантаноидов из модельных азотнокислых растворов в $CHCl_3$, значительно превосходя по этим свойствам известные аналоги, как **ТБФ**, **ТОФО** $(C_8H_{17})_3P(O)$ и **КМФО** $Ph_2P(O)CH_2C(O)NBU_2$ [8, 9, 13, 14]. Из ряда исследованных фосфорилкетонов наибольшей эффективностью для лантаноидов обладает 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он $Ph_2P(O)CHMeCH_2Et$. В данной главе описывается экстракция редкоземельных металлов из растворов после обработки фосфогипса фосфорилкетонем **58** и уже известными фосфорорганическими соединениями – **ТБФ** и **ТОФО**. Эксперименты проводились с использованием образца фосфогипса (полугидрата фосфогипса), полученного в качестве остатка при производстве фосфорной кислоты в АО «Воскресенские минеральные удобрения» («ОХК Уралхим»). Содержание химических веществ в образце фосфогипса приведено в таблицах 37 и 38. В процессе обработки фосфогипса до 98% редкоземельных металлов переходит в водный раствор.

Таблица 37 - Химический состав образца фосфогипса (общее содержание воды 27,8%)

Оксид	CaO	SrO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	SO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Ln ₂ O ₃ (общ.)
Масс.%	27,90	1,63	0,27	0,18	0,17	0,10	0,03	0,02	0,005	40,17	6,79	1,15	0,35	0,44

Таблица 38 - Содержание оксидов редкоземельных металлов в образце фосфогипса

Оксид	Ln ₂ O ₃ (общ.)	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Масс.%	0,440	0,133	0,193	0,020	0,071	0,008	0,003	0,007
Оксид	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Масс.%	0,0003	0,004	0,001	0,001	0,0002	0,0004	≤ПО	0,017

В полученном растворе концентрация азотной кислоты и нитрата кальция составила 2,3 и 2 моль/л соответственно. Как известно, наличие нитратов способствует экстракции редкоземельных металлов. В литературе описано множество методов выделения концентрата редкоземельных металлов из водных растворов. Наиболее распространенным и эффективным из них является жидкостная экстракция, при которой в качестве экстрагентов обычно используются нейтральные фосфорорганические соединения, кислоты фосфора или их синергетические смеси. Необходимо отметить, что успешное использование экстрагента для извлечения и разделения редкоземельных металлов в модельных растворах не всегда гарантирует такие же успешные результаты для реальных систем. При изучении экстракции редкоземельных металлов для каждого исследуемого экстрагента было определено количество ступеней экстракции, необходимых для полной экстракции редкоземельных металлов. Экспресс-анализ содержания суммы лантаноидов, урана и тория в водной фазе проводился спектрофотометрическим методом [306] с индикатором арсеназо III на спектрофотометре Lambda 465. Элементный анализ проводили масс-спектрометрическим методом ИСП-МС с использованием прибора Agilent 7500ce "Agilent Technologies Inc." (США) с погрешностью определения 4,5%.

Для ориентировочного определения количества ступеней противоточного каскада, необходимого для полного извлечения редкоземельных металлов (РЗМ) из раствора после обработки фосфогипса, были проведены эксперименты с однократным и перекрестным контактом фаз. В экспериментах использовался 100% раствор ТБФ, для которого потребовалось четыре ступени экстракции, и 1,33 моль/л раствор **58** в CHCl_3 , для которого понадобилось три ступени (рисунки 72 и 73).

Отношение объемов фаз в описываемых экспериментах составило 1:1. Как следует из представленных на рисунках 72 и 73 схем, при исчерпывании в ячейке **1** контактируют порции свежих водной и органической фаз. После

разделения обеднённая водная фаза поступает в ячейку 2, в которой контактирует со свежей порцией органической фазы. После взаимодействия во второй ячейке и разделения этапов, менее концентрированная фаза воды переходит в третью ячейку, а потом в четвертую. После каждого этапа, экспрессно анализировали содержание суммы РЗМ, урана и тория в фазе воды спектрофотометрическим методом.

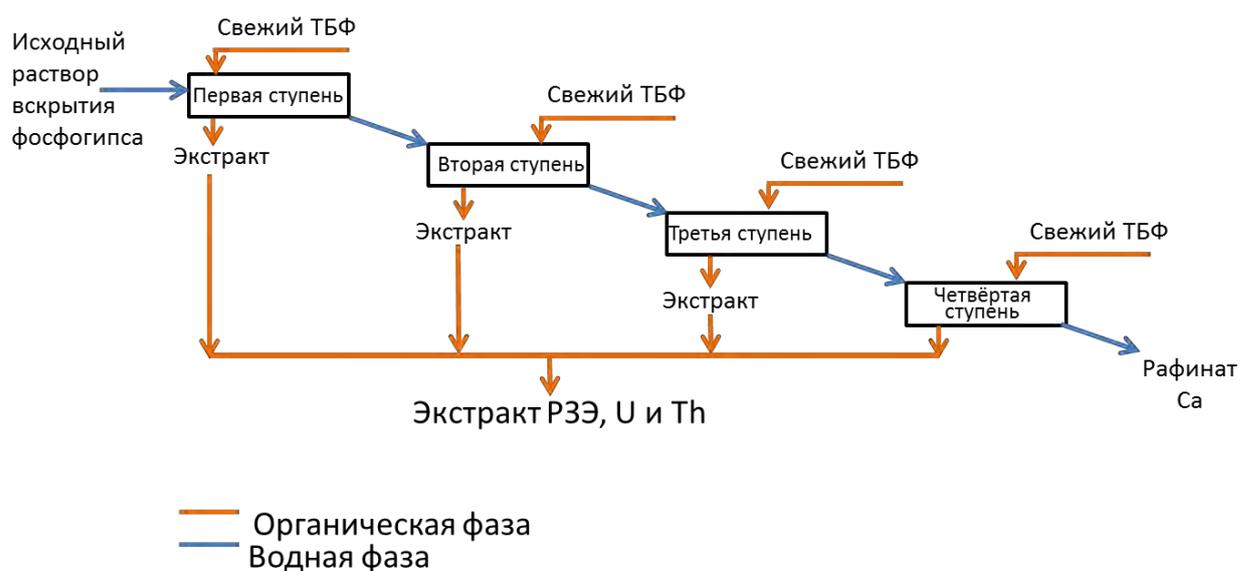


Рисунок 72 - Схема четырёх ступеней экстракционного исчерпывания 100%-ным ТБФ из раствора вскрытия фосфогипса

В таблице 39 показаны результаты элементного анализа до и после одноразовой экстракции РЗМ, тория и урана из раствора вскрытия фосфогипса с 100% ТБФ.

Таблица 39 - Экстракция РЗМ в 100% ТБФ (одна ступень)

Элемент	Исходный раствор	Рафинат	D	Степень извлечения, %
	мг/л			
La	510	280	0,8	45,1
Ce	770	350	1,2	54,5
Pr	79	32	1,5	59,5
Nd	250	79	2,2	68,4
Sm	39	7	4,6	82,1
Eu	11	2,5	3,4	77,3
Gd	29	7,2	3,0	75,2
Tb	12	3,7	2,2	69,2
Dy	15	2,4	5,3	84,0
Ho	2	0,2	9,0	90,0
Er	5,6	2	1,8	64,3
Tm	≤0,4	≤0,2	–	–
Yb	1,6	0,63	1,5	60,6
Lu	0,2	0,07	1,9	65,0
Y	60	20	2,0	66,7
Sc	0,25	0,08	2,1	68,0
Th	2,8	1,15	1,4	69,8
U	1,5	0,45	2,3	74,9

После четырех этапов экстракции РЗМ, тория и урана, почти все элементы раствора вскрытия фосфогипса были полностью извлечены в 100% ТБФ фазу (таблица 40). ТБФ был предварительно обработан азотной кислотой для предотвращения образования осадков в водной фазе в результате снижения ее концентрации из-за перехода в органическую фазу.

Таблица 40 - Исчерпывающая экстракция РЗМ в 100% **ТБФ** (четыре ступени)

Элемент	Исходный раствор	Рафинат после 4-ой ступени исчерпывания 100% ТБФ	Степень извлечения, %
	мг/л		
La	510	2,9	99,4
Ce	770	2,1	99,7
Pr	79	≤1	≤100
Nd	250	≤0,5	≤100
Sm	39	≤0,8	≤100
Eu	11	≤0,04	≤100
Gd	29	≤0,4	≤100
Tb	12	0,3	97,5
Dy	15	1,4	90,7
Ho	2	≤0,3	≤100
Er	5,6	≤0,5	≤100
Tm	≤0,4	≤0,3	0
Yb	1,6	≤0,03	≤100
Lu	0,2	≤0,01	≤100
Y	60	0,1	99,8
Sc	0,25	≤0,01	≤100
Th	2,8	≤0,01	≤100
U	1,5	≤0,01	≤100

Триалкилфосфиноксиды $(Alk)_3PO$, такие как **ТОФО**, по сравнению с **ТБФ** и другими алкилфосфатами $(AlkO)_3PO$, как правило, обладают более высокой экстракционной способностью из-за менее электроотрицательных заместителей у атома фосфора по сравнению с алкилфосфатами [33]. Однако алкилфосфиноксиды из-за своей более высокой электронодонорной способности эффективно экстрагируют металлы при более низких концентрациях кислот в сравнении с алкилфосфатами. Наибольшая экстракционная способность алкилфосфиноксидов наблюдается в области 1 моль/л HNO_3 , в то время как для $(AlkO)_3PO$ наибольшая экстракционная эффективность возможна в области 3 моль/л HNO_3 [1, 77]. В таблице 41

представлены коэффициенты распределения суммы РЗМ при их экстракции из раствора вскрытия фосфогипса раствором **ТОФО**. Значения D для легких РЗМ оказались значительно ниже, чем в случае 100% **ТБФ**, хотя тяжелые РЗМ извлекались лучше.

Таблица 41 - Экстракция РЗМ 1,8 моль/л раствором **ТОФО** в CHCl_3 (одна ступень)

Элемент	Исходный раствор	Рафинат	D	Степень извлечения, %
	мг/л			
La	510	470	0,1	7,8
Ce	770	610	0,3	20,8
Pr	79	52	0,5	34,2
Nd	250	140	0,8	44,0
Sm	39	13	2,0	66,7
Eu	11	3,6	2,1	67,3
Gd	29	9,5	2,1	67,2
Tb	12	6	1,0	50,0
Dy	15	1,6	8,4	89,3
Ho	2	0,2	9,0	90,0
Er	5,6	2,2	1,5	60,7
Tm	$\leq 0,4$	$\leq 0,2$	–	–
Yb	1,6	0,09	16,8	94,4
Lu	0,2	0,01	19,0	95,0
Y	60	8,4	6,1	86,0
Sc	0,25	0,13	0,9	48,0
Th	2,8	1,69	0,67	61,2
U	1,5	0,93	0,61	62,0

Вследствие того, что **ТОФО** уже на одной ступени экстракции неожиданно показал худшие характеристики, чем более дешевый и доступный **ТБФ**, экстракцию с исчерпыванием в случае **ТОФО** не проводили.

Ранее была показана перспективность использования для экстракционного разделения лантанидов и актинидов нового типа

фосфорорганических экстрагентов – диорганилфосфорилкетонов. 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он (**58**) оказался эффективен при извлечении РЗМ из растворов вскрытия эвдиалита.

В качестве предварительного эксперимента провели одну ступень экстракции с целью оценить экстракционную способность **58** к извлечению ионов металлов из раствора вскрытия фосфогипса. Результаты одной ступени экстракции представлены в таблице 42.

Таблица 42 - Экстракция РЗМ 1,33 моль/л раствором **58** в CHCl_3 (одна ступень)

Элемент	Исходный раствор	Рафинат	D	Степень извлечения, %
	мг/л			
La	510	140	2,6	72,5
Ce	770	97	6,9	87,4
Pr	79	8	8,9	89,9
Nd	250	17	13,7	93,2
Sm	39	≤0,8	-	≤100
Eu	11	0,75	13,7	93,2
Gd	29	2,3	11,6	92,1
Tb	12	1,5	7,0	87,5
Dy	15	0,85	16,6	94,3
Ho	2	≤0,3	-	≤100
Er	5,6	≤0,5	-	≤100
Tm	≤0,4	≤0,3	0	0
Yb	1,6	0,23	6,0	85,6
Lu	0,2	0,03	5,7	85,0
Y	60	8,6	6,0	85,7
Sc	0,25	≤0,01	-	≤100
Th	2,8	2,77	0,01	1,1
U	1,5	1,45	0,03	3,3

Как видно из таблицы 42, экстракционная способность **58** высока как по отношению к легким РЗМ, так и к тяжелым, что отличает его от **ТБФ**, который лучше экстрагирует лёгкие РЗМ, и **ТОФО**, селективного к тяжёлым РЗМ.

Далее провели три стадии исчерпывания (рисунок 73) при экстракции 1,33 моль/л раствором **58** в CHCl_3 (таблица 43) по методике, описанной выше.

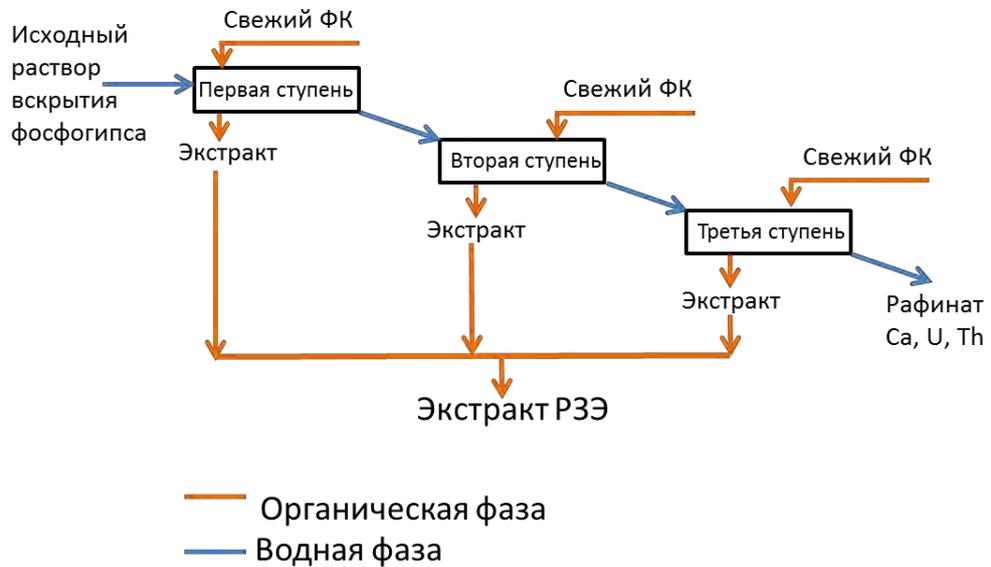


Рисунок 73 - Схема трёх ступеней экстракционного исчерпывания 1,33 моль/л ФК в хлороформе из раствора вскрытия фосфогипса.

Было установлено, что экстракционная способность 1,33 моль/л раствора **58** в CHCl_3 значительно выше по сравнению с 100 % **ТБФ** и 1,8 моль/л раствором **ТОФО** в хлороформе. Полное извлечение РЗМ в органическую фазу было достигнуто за три стадии исчерпывания. Причем необходимо отметить, что уран(VI) и торий(IV) экстрагируются в органическую фазу, содержащую **58**, значительно хуже (в случае однократной экстракции рисунок 74), что может быть предпосылкой для экстракционного разделения суммы РЗМ и радиоактивных урана(VI) и тория(IV). Фактор разделения для U(VI) и суммы РЗМ составил для U(VI) и суммы РЗЭ $f_{[\text{РЗЭ}/\text{U}(\text{VI})]} > 3000$, для тория(IV) и суммы РЗЭ $f_{[\text{РЗЭ}/\text{Th}(\text{IV})]} \sim 10000$ оказался в три раза выше.

Таблица 43 - Исчерпывающая экстракция РЗМ, тория и урана 1,33 моль/л раствором ФК в CHCl_3

Элемент	Исходный раствор	Рафинат после 3-ей ступени исчерпывания	Степень извлечения, %
	мг/л		
La	510	1,8	99,6
Ce	770	1,2	99,8
Pr	79	≤ 1	≤ 100
Nd	250	$\leq 0,4$	≤ 100
Sm	39	$\leq 0,6$	≤ 100
Eu	11	$\leq 0,03$	≤ 100
Gd	29	$\leq 0,3$	≤ 100
Tb	12	0,5	95,8
Dy	15	$\leq 0,2$	≤ 100
Ho	2	$\leq 0,2$	≤ 100
Er	5,6	$\leq 0,4$	≤ 100
Tm	$\leq 0,4$	$\leq 0,2$	-
Yb	1,6	$\leq 0,02$	≤ 100
Lu	0,2	$\leq 0,01$	≤ 100
Y	60	0,1	99,8
Sc	0,25	$\leq 0,01$	≤ 100
Th	2,8	2,71	3,2
U	1,5	1,36	9,3

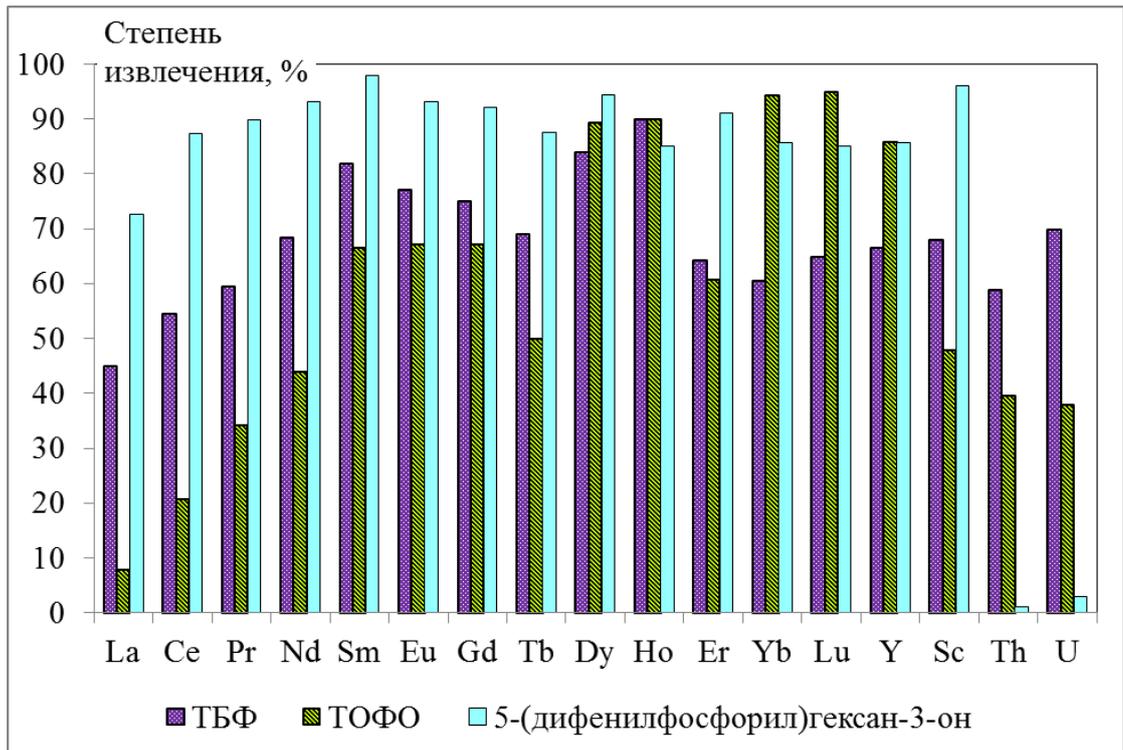


Рисунок 74 - Сравнение степеней извлечения РЗМ, тория(IV) и урана(VI) при однократной экстракции 100% ТБФ, растворами 1,8 моль/л ТОФО и 1,33 моль/л **58** в хлороформе.

Так была продемонстрирована возможность использования в укрупненном масштабе 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она (**58**) в качестве экстрагента для эффективного извлечения РЗМ из растворов вскрытия фосфогипса, а также их отделения от радиоактивных урана(VI) и тория(IV) в рамках одного технологического процесса. В отличие от коммерчески доступных ТБФ и ТОФО полное извлечение редкоземельных металлов в органическую фазу достигается за три стадии истощивания, при этом концентрация фосфорилкетона почти в 3 раза ниже, чем концентрация ТБФ (3,62 моль/л). Оба эти факта приводят к значительному упрощению процесса извлечения редкоземельных металлов из раствора вскрытия фосфогипса.

Таким образом, 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он является более эффективным экстрагентом редкоземельных металлов чем трибутилфосфат и триоктилфосфин оксид. Он обладает высокой селективностью, что позволяет

при экстракции РЗМ очищать их от радиоактивных урана и тория с высоким фактором разделения (для U(VI) и суммы РЗМ $f_{[\Sigma\text{РЗЭ}/\text{U}(\text{VI})]} > 3000$, для тория(IV) и суммы РЗЭ $f_{[\Sigma\text{РЗЭ}/\text{Th}(\text{IV})]} \sim 10000$). Этот реагент может быть успешно применен для экстракционной переработки фосфогипса и другого минерального и техногенного сырья, позволяя извлекать и концентрировать РЗМ, а также отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана и тория.

Выводы к главе 2

Из описания главы 2, посвященной исследованию экстракционной способности фосфорилкетонов по отношению к *f*-элементам можно сделать следующие выводы:

1. В ходе исследований по поиску новых высокоэффективных и селективных экстрагентов в ряду бифункциональных нейтральных фосфорорганических соединений было установлено, что ацетилзамещенные фосфиноксиды $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ с алкильными и фенильными заместителями при атоме фосфора экстрагируют в хлороформ актиниды и лантаниды из азотнокислых сред значительно эффективнее, чем такие известные **НФОС**, как **КМФО**, **ТОФО** и **ТБФ**.

2. Для установления дентатности комплексообразования фосфорилкетонов с *f*-элементами были исследованы комплексы ацетилзамещенного фосфиноксида $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ с неодимом(III) и уранилом. При взаимодействии с нитратом уранила вне зависимости от соотношения компонентов фосфорилкетон действует как монодентатный фосфорильный лиганд, образуя бислигандный нейтральный комплекс, структура которого сохраняется в растворе. При взаимодействии с нитратом неодима в

зависимости от соотношения реагентов фосфорилкетон образует бис- либо трислигандные комплексы, действуя в первом из них как бидентатный лиганд, а во втором как фосфорильный монодентатный. Нитрато-группы остаются бидентатно координированными к катиону во всех изученных комплексах. В растворах хлороформа в исследуемой области концентраций комплексы существуют в виде нейтральных частиц с монодентатной РО-координацией молекул лиганда.

3. Были проведены исследования в направлении дизайна перспективных экстрагентов класса фосфорилкетонов для извлечения *f*-элементов.

а) влияние строения линкера фосфорилкетонов на экстракционную способность *f*-элементов. Показано, что 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он (**58**) является наиболее эффективным и селективным экстрагентом для извлечения и разделения тяжелых (Ho, Yb) и легких (La, Nd) лантанидов из азотнокислых растворов в CHCl₃.

б) Влияние природы заместителей при атоме фосфора на экстракционные свойства фосфорилкетонов по отношению к *f*-элементам. Установлено, что природа алкильного заместителя при атоме фосфора в фосфорилкетонах оказывает существенное влияние на эффективность экстракции лантанидов, в частности иттербия.

в) При трансформации фосфорилкетона дифенилфосфорилпропан-2-он (**38**) в соответствующий спирт дифенилфосфорилпропан-2-ол (**50**) существенно улучшает экстракционные свойства лиганда по отношению к *f*-элементам, особенно к лантанидам. При этом коэффициенты распределения легких лантанидов для спирта **50** в 2-3 раза выше, чем для кетона **38**.

г) Были исследованы экстракционные свойства бис(дифенилфосфорил)моно- и дикетонов по отношению к актинидам и лантанидам. Квантово-химическим методом определены наиболее энергетически выгодные комплексы при взаимодействии бис(дифенилфосфорил)моно- и дикетонов с ураном(VI). Показано, что бис(дифенилфосфорил)моно- и дикетоны

координируются бидентатно, в случае 3-ацетил-4-дифенилфосфорил-4-фенилбутан-2-она (**53**) координация лиганда к уранил иону осуществляется по средством фосфорилной и одной группами. При этом в случае с бис(дифенилфосфорил)бутан-2-оном (**54**) в координации с ионом уранила участвуют две фосфорильные группы. Отдельно следует отметить, что бис(дифенилфосфорил)бутан-2-он (**54**) обладает высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к U(VI). Это соединение может успешно применяться для селективного извлечения и концентрирования U(VI) из азотнокислых растворов.

4. Продемонстрирована возможность использования 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она (**58**) для эффективного извлечения ценных компонентов (циркония, скандия и суммарного концентрата тяжелых РЗЭ) из растворов вскрытия эвдиалита в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса. В рамках одного единого экстракционного аппаратурно-технологического решения возможно получение суммарного концентрата тяжелых лантанидов, циркония и скандия. Уран и торий при этом концентрируются в водной фазе.

5. Проведена апробация в укрупненном масштабе выделения коллективного концентрата редкоземельных металлов из раствора вскрытия фосфогипса с применением 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она (**58**). **58** является более эффективным экстрагентом редкоземельных металлов чем трибутилфосфат и триоктилфосфиноксид. **58** обладает высокой селективностью, что позволяет при экстракции РЗМ очищать их от радиоактивных урана и тория с высоким фактором разделения (для U(VI) и суммы РЗМ $f_{[\Sigma\text{РЗМ}/\text{U(VI)}]} = 3290$, для тория(IV) и суммы РЗМ $f_{[\Sigma\text{РЗМ}/\text{Th(IV)}]} = 9870$). Этот реагент может быть успешно применен для экстракционной переработки фосфогипса и другого минерального и техногенного сырья, позволяя извлекать и концентрировать РЗМ, а также отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана и тория.

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 лантанидам, позволяющие выделять Ln(III) в органическую фазу с высоким фактором разделения. При использовании фосфорилкетонов в качестве экстрагентов актиниды, в частности уран(VI) и торий(IV) остаются в водной фазе.

В третьей главе диссертации рассмотрены фосфорилсодержащие соединения класса фосфорилподандов, обладающие избирательностью уже по отношению к актинидам.

Глава 3. Фосфорилсодержащие кислотные поданды

Экстракция *f*-элементов растворами фосфорорганических кислотных экстрагентов достаточно известны. Основными представителями этого класса являются экстрагенты ди-(2,4,4-триметилпентил)-дитиофосфиновая кислота (CYANEX 301), ди-(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновая кислота (CYANEX 272) и др. Наиболее распространенная из класса кислотных фосфорорганических экстрагентов, производящихся в России, является бис(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Применение фосфорорганических кислот для экстракции *f*-элементов эффективно в различных средах: азотнокислых, сернокислых, солянокислых, хлорнокислых и др. Однако экстракционная эффективность фосфорорганических кислот возможна при низких концентрациях ионов водорода, т.е. pH больше 1 [77, 198-204]. Использование смесей фосфорорганической кислот с нейтральными фосфорилсодержащими экстрагентами позволяет успешно разделять РЗЭ в азотнокислых средах уже при 1 моль/л [204]. Кислоты фосфора $(RO)_2P(O)OH$, $R(RO)P(O)OH$ и $R_2P(O)OH$ (R – различные линейные и разветвленные алкильные или арильные заместители) широко исследованы как экстрагенты для группового извлечения лантанидов и актинидов из высокоактивных отходов радиохимических производств и переработки облученного ядерного топлива.

В условиях Advanced TALSPEAK (США) разрабатывался метод разделения трехвалентных актинидов и лантанидов с использованием в качестве экстрагента моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты [М2ЭГЭ(2ЭГФК)]. Метод Advanced TALSPEAK основан на предпочтительном связывании актинидов в водной фазе с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). При этом лантаниды

селективно экстрагируются в органическую фазу, содержащую **M2ЭГЭ(2ЭГФК)**. Водная фаза также содержит двухосновную карбоновую кислоту, играющую роль в качестве буфера. Из ряда водорастворимых двухосновных карбоновых кислот преимуществом обладает малоновая кислота. Использование двухосновных карбоновых кислот в качестве буфера позволяет увеличить диапазоны изменения рН среды, не снижая при этом эффективности процесса выделения лантанидов в органическую фазу. [205-207]. В Японии была разработана схема DIDPA основанная на применении диизодецилфосфорной кислоты (**ДиДФК**) в качестве экстрагента для выделения трансурановых элементов (ТРУ) из высокорadioактивных отходов. При экстракции с помощью **ДиДФК** все ТРУ, включая Np, могут быть отделены с очень высоким фактором разделения. Концентрация азотной кислоты в водной фазе составляет около 0,5 моль/л. ТРУ могут быть разделены на три группы на стадии реэкстракции [205, 208-210].

Недавно во Франции начали разрабатывать процесс DIAMEX-SANEX [211]. DIAMEX-SANEX – это процесс для селективного извлечения актинидов(III) после процесса PUREX, чтобы значительно снизить радиотоксичность конечных отходов атомной промышленности. DIAMEX процесс заключается в жидкостно-жидкостной экстракции с использованием малонамида при добавлении кислого экстрагента, например **Д2ЭГФК**. В работе [211] приведены некоторые результаты, полученные с использованием **Д2ЭГФК**, которая вполне соответствует необходимым критериям для разработки процесса. Укрупненные испытания показали возможность отделения **Д2ЭГФК** от малонамида. **Д2ЭГФК** удерживает лантаниды(III) в органической фазе, в то время как актиниды(III) селективно реэкстрагируются в водную фазу.

Эффективными и селективными экстрагентами оказались и соли органических кислот, в частности циркониевые соли с **Д2ЭГФК** [212, 213]. С помощью полимеризованных солей **Д2ЭГФК** можно осуществить

сверхстехиометрическую экстракцию солей уранила (например, сульфатов). Наиболее эффективными экстрагентами оказались циркониевые соли **ДЭГФК** и других фосфорорганических кислот. В органической фазе образуются соли состава $MA_4 \cdot 2HA$, в катионной части которой являются цирконий или гафний, в то время как в анионной части соли фосфорорганическая кислота. Эти органические соли свою очередь могут быть экстрагентами других металлов и экстракционные свойства, которых отличаются от исходной фосфорорганической кислоты [214]. В работах [215, 216] изучены экстракционные свойства дибутилфосфорной кислоты (**ДФФК**) в присутствии солеобразующих металлов Y(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Ce(IV), Th(IV), U(IV), U(VI) и Mo(VI) по отношению к европию(III). Наибольшее влияние на **ДФФК** оказывают *4d*-элементы, экстракционная способность солей этих металлов возрастает в ряду Ti(IV) < Zr(IV) < Hf(IV). На основании проведенных исследований был предложен способ экстракционной переработки высокоактивного рафината Пурекс-процесса для переработки ядерного топлива атомных станций. В результате редкоземельные, трансплутониевые элементы и молибден полностью извлекаются в органическую фазу. Данный способ позволяет максимально облегчить экстракционное извлечение и разделение целевых компонентов с использованием циркониевой соли **ДФФК** в качестве экстрагента [217].

Наряду с органофосфорными кислотами, в структуре молекулы которых одна фосфорильная группа, дифосфоновые кислоты, содержащие две PO-группы $(HO)(RO)(O)P-(CH_2)_n-P(O)(OR)(OH)$ (R-2-этилгексил, $n = 1, 2, 4$), а также полимерные сорбенты на их основе обладают чрезвычайно высоким сродством к катионам *5f*-элементов [218-220]. В связи с этим они запатентованы в качестве реагентов для экстракционного и хроматографического разделения и концентрирования трех-, четырех и шестивалентных актинидов [221]. Установлены основные закономерности влияния строения алкилендифосфоновых кислот на экстракцию *s*-, *p*-, *d*- и *f*-

элементов из азотнокислых растворов. Подробное исследование процессов экстракции показало, что как сами дифосфоновые кислоты, так и экстрагируемые ими комплексы металлов в органической фазе существуют в виде агрегатов, причем степень агрегации зависит и от длины алкиленового мостика между фосфорильными фрагментами, а также от природы экстрагируемого металла. Была исследована зависимость степени агрегации от условий проведения эксперимента [219, 220, 222]. Кроме того, обнаружено весьма важное и полезное с практической точки зрения свойство дифосфоновых кислот (в отличие от карбоксилатных аналогов и большинства нейтральных экстрагентов) – их уникальная способность прочно связывать актиниды в сильноокислых растворах [146, 147, 223-225].

3.1 Влияние длины и строения полиэфирной цепочки на экстракционную способность кислотных фосфорилподандов

Приведенные выше результаты до настоящего времени стимулируют создание новых модифицированных дифосфоновых кислот и исследование экстракционных свойств как вновь синтезированных, так и известных соединений указанного класса [226-228]. К дифосфовым кислотам относится и группа фосфорилсодержащих подандов кислотного типа, в которых два фосфоновых фрагмента $-P(O)(OR)(OH)$ соединены полиэфирной цепочкой с *o*-фенильными заместителями в качестве концевых групп [229]. Первые фосфорилподанды кислотного типа были синтезированы и описаны в работах [230-235]. Исследовано влияние алкильных и фенильных заместителей при фосфорильной группе на комплексообразующую способность нейтральных подандов по отношению к катионам щелочных металлов. Показано, что фосфорилподанды обладают высокой

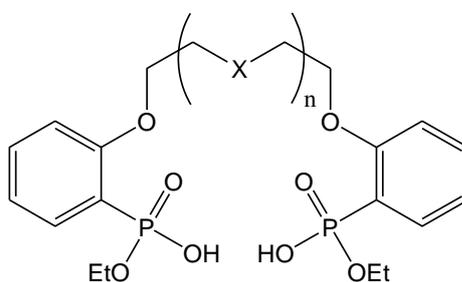
комплексообразующей способностью по отношению к катионам щелочных металлов в зависимости от строения терминального фрагмента, а также от длины полиэфирной цепи [232-235]. Методом РСА установлены структуры пентадентатного 1,5-бис(2-дифенилфосфорилметил)фенокси-3-оксапентана и гексадентатного 1,8-бис(2-дифенилфосфорилметил)фенокси-3,6-диоксаоктана [236]. Определены кристаллические и молекулярные структуры иодных комплексов цинка и кадмия с 1,5-бис(2-дифенилфосфорилметил)феноксиэтаном [237]. Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы урана(VI), нептуния(V) и плутония(VI) с 1,8-бис(2-дифенилфосфорил)фенокси-3,6-диоксаоктаном и 1,8-бис(2-дифенилфосфорилметил)фенокси-3,6-диоксаоктаном [238, 239].

Экстракционные свойства подандов, содержащих $-P(O)(OR)(OH)$ фрагмент в терминальной части молекулы начали изучать только в последнее время. Однако уже первые результаты показали высокую эффективность некоторых из них для избирательного извлечения Th(IV) в ряду U(VI) и La(III) из азотнокислых сред [240-242].

Ранее были исследованы экстракционные свойства нейтральных фосфорилсодержащих подандов по отношению к ряду $4f$ - и $5f$ - элементов в том числе к плутонию(IV), урану(VI), европию(III) и америцию(III) из солянокислых и азотнокислых сред, при этом показано, что важное значение имеет длина полиэфирной цепи и строение концевых групп [243, 244]. В работе [244] было проведено систематическое исследование зависимости экстракционной способности по отношению к европию(III) и америцию(III) нейтральных фосфорилсодержащих подандов от строения мостика между фосфорилсодержащими фрагментами молекулы поданда. Ранее было высказано предположение образования хелатного комплекса с координацией к металлу не только фосфорильных групп, но и атома кислорода эфирного мостика. Однако в работе [244] показано, что основной вклад в комплексообразование с металлом вносят атомы кислорода фосфорильных

групп. В продолжение исследований по поиску эффективных и селективных экстрагентов для извлечения и разделения лантанидов и актинидов было целесообразно установить основные закономерности влияния строения фосфорилподандов кислотного типа на экстракцию *f*-элементов.

Цель настоящей работы – сопоставление свойств ряда кислотных фосфорилсодержащих подандов **59-62**, различающихся длиной и числом атомов кислорода в полиэфирной цепочке, при экстракции U(VI), Th(IV) и La(III) и выбор наиболее перспективной экстракционной системы для извлечения тория(IV) из азотнокислых растворов в дихлорэтан.



59-62

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

Рентгеноструктурное исследование поданда 59. Пригодные для РСА бесцветные прозрачные кристаллы поданда **59** получены при изотермическом испарении при ~ 20 °С раствора соединения **59** в 1,2-дихлорэтане. Кристаллы $C_{18}H_{24}O_8P_2$ (1) ($M = 430,31$) орторомбические, при 293(2)К $a=7,0603(13)$ Å, $b=14,480(3)$ Å, $c=20,119(4)$ Å, $V=2056,8(7)$ Å³, пространственная группа $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $d_{calc} = 1,390$ г/см³. Экспериментальный набор 13791 отражения получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором «Bruker Карра Арех II» [100] (Mo-K α -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование) от монокристалла размером 0,32x0,10x0,08 мм. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [101]. Поправки на поглощение введены с помощью программ SADABS [102]. После усреднения

эквивалентных отражений получено 4698 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0,0934$), которые использованы для расшифровки и уточнения структуры. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97) [59] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL97) [60] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н групп CH , CH_2 и CH_3 размещены в геометрически вычисленных позициях и уточнены с изотропными температурными параметрами, равными $1,2U_{\text{eq}}$ атома С для групп CH , CH_2 и $1,5U_{\text{eq}}$ атома С для группы CH_3 . Атомы Н POOH -групп локализованы из разностного фурье-синтеза электронной плотности и уточнены изотропно с наложением условий равенства температурных параметров и расстояний О-Н. Окончательные значения факторов недоверности: $R_1 = 0,0605$ (вычислен по F_{hkl} для 2177 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0,1383$ (вычислен по F^2_{hkl} для всех отражений), $\text{GOOF} = 0,962$. Полнота сбора данных 99,4%, число уточняемых параметров 260, максимальный и минимальный остаточные пики электронной плотности составляют 0,214 и $-0,291 \text{ e}/\text{\AA}^3$ соответственно. Параметр Флака x , равный 0,15(15), показывает правильность определения абсолютной структуры [61]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (код CCDC 1006221).

Рентгеноструктурное исследование поданда **59** показало, что его структура построена из молекул с двумя прочными внутримолекулярными Н-связями (рисунок 75).

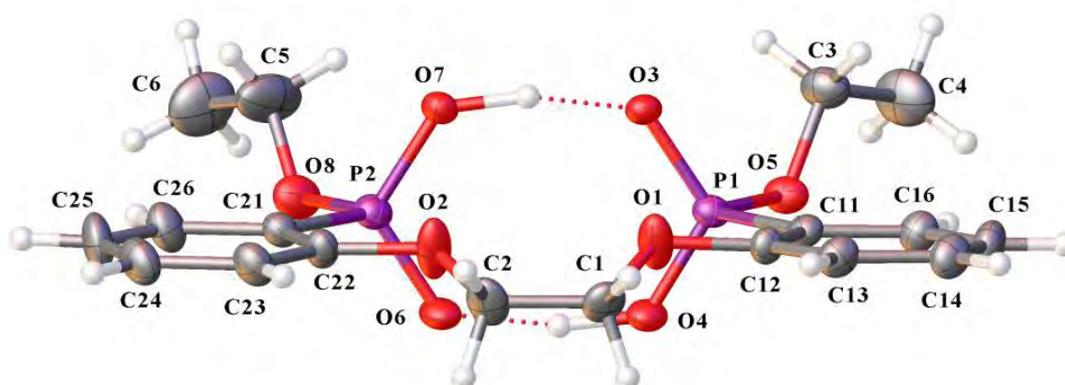


Рисунок 75 - Молекулярная структура поданда **59**. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с вероятностью 20%. Атомы водорода изображены сферами произвольного радиуса.

Водородные связи показаны штриховыми линиями. Геометрические параметры молекулы поданда **59** (значения длин связей и валентных углов, таблица 43) лежат в пределах, характерных для соединений этого класса, и близких к найденным ранее родственным фосфорилзамещенных кислотных подандам [236-239, 245].

Длины связей P=O и P-OH варьируются в пределах 1,500(3)-1,522(3) Å. Длины связей P-C практически равны: 1,781(4) и 1,786(5) Å. В тетраэдрах PO₃C углы O-P-C лежат в интервале 104,6(2)-111,2(2)°, углы O-P-O составляют 106,0(2)-115,7(2)°. Средние длины связей и величины валентных углов звена OCH₂CH₂O имеют обычные значения, характерные для подандов и краун-эфиров [245].

Таблица 43 - Избранные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре поданда **59**

Параметр	Значение
Связь	$d/\text{Å}$
P(1)-O(3)	1,506(3)
P(1)-O(4)	1,507(3)
P(1)-O(5)	1,584(3)
P(1)-C(11)	1,781(4)
P(2)-O(6)	1,500(3)
P(2)-O(7)	1,522(3)
P(2)-O(8)	1,566(4)
P(2)-C(21)	1,786(5)
Угол	$\omega/\text{град}$
O(3)-P(1)-O(4)	115,7(2)
O(3)-P(1)-O(5)	109,6(2)
O(4)-P(1)-O(5)	106,0(2)
O(3)-P(1)-C(11)	110,2(2)
O(4)-P(1)-C(11)	110,0(2)
O(5)-P(1)-C(11)	104,8(2)
O(6)-P(2)-O(7)	114,9(2)
O(6)-P(2)-O(8)	106,9(2)
O(7)-P(2)-O(8)	109,6(2)
O(6)-P(2)-C(21)	111,2(2)
O(7)-P(2)-C(21)	109,2(2)
O(8)-P(2)-C(21)	104,6(2)

Таблица 44 - Геометрические параметры внутримолекулярных водородных связей в структуре поданда **59**

Связь	$d/\text{Å}$			Угол D-H-A/град
	D-H	H...A	D...A	
O(4)-H(4)...O(6)	1,10(5)	1,43(5)	2,519(5)	170(5)
O(7)-H(7)...O(3)	1,11(5)	1,39(5)	2,483(4)	167(6)

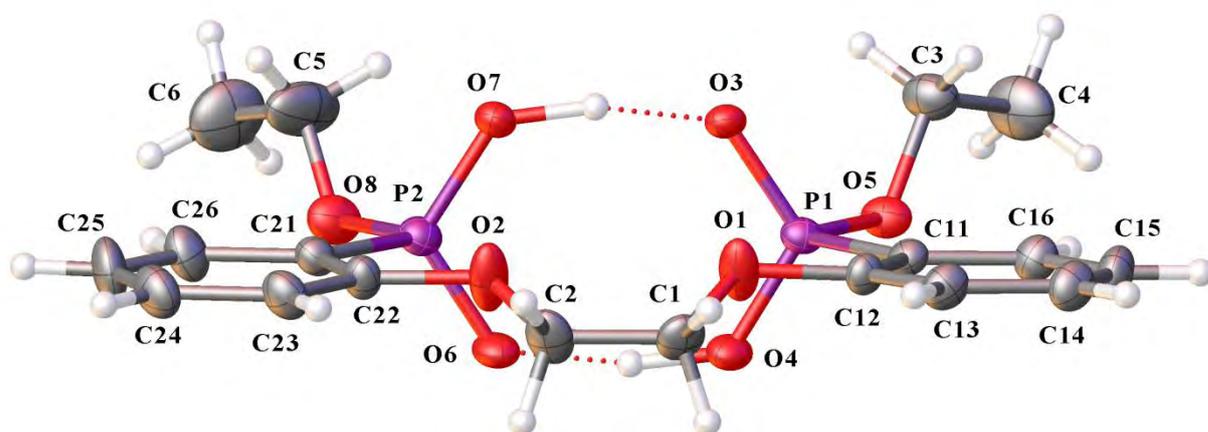
Кислотные группы поданда P(O)OH образуют две прочные внутримолекулярные H-связи P-OH...O=P (таблица 44), соединяющие два конца молекулы поданда с образованием трех H-циклов: восьмичленного

$P(1)O(3)H(7)O(7)P(2)O(6)H(4)O(4)$ и двух 13-членных
 $P(1)C(11)C(12)O(1)C(1)C(2)O(2)C(22)C(21)P(2)O(6)H(4)O(4)$ и
 $P(1)C(11)C(12)O(1)C(1)C(2)O(2)C(22)C(21)P(2)-O(7)H(7)O(3)$ (рисунок 75).
 Восьмичленный Н-цикл – плоский, среднеквадратичное отклонение атомов
 от плоскости $P(1)O(3)O(7)P(2)O(6)O(4)$ (без учета атомов Н) составляет
 0,005 Å. Параметры Н-связей (расстояния и длины связей) в кристалле 1
 (таблица 44) близки к найденным для сильных межмолекулярных Н-связей в
 циклических димерах дифосфиновых кислот $Me_2P(O)OH$, $Ph_2P(O)OH$ [246-
 248] и в структурах родственных фосфорилсодержащих кислотных подандов
 [234].

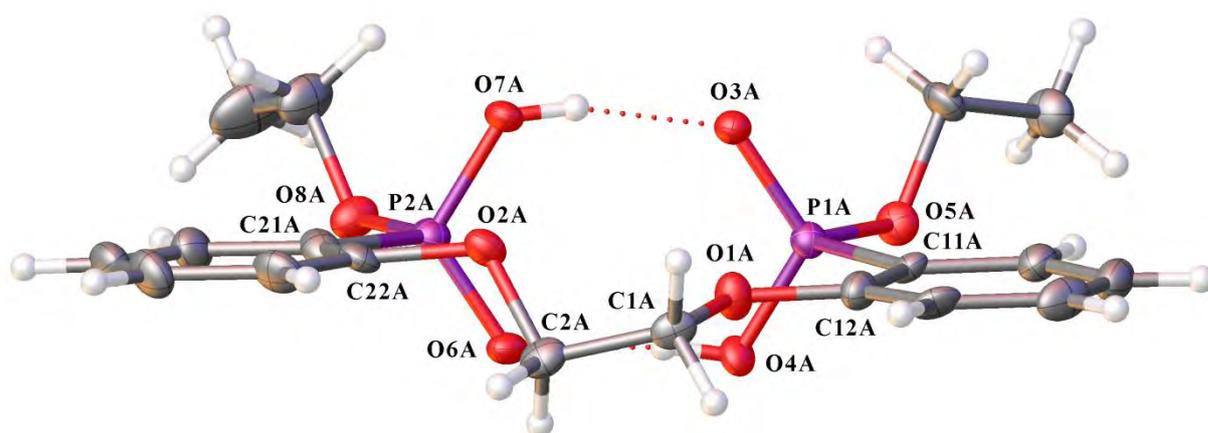
В кристалле молекула **59** имеет *C*-образную конформацию, при этом
 атомы фенильных колец, атомы Р и атомы О этокси групп находятся
 практически в одной плоскости $P(1)C(11)-C(16)O((1)O(2)C(21)-$
 $C(26)P(2)O(8)$, среднеквадратичное отклонение атомов от этой плоскости
 составляет 0,03 Å. Атомы углерода CH_2CH_2 -мостика отклоняются от
 рассматриваемой плоскости в одну сторону, а атомы углерода обоих EtO-
 заместителей при атоме Р - в другую. При этом молекула в целом обладает
 собственной (некристаллографической) симметрией *C_s (m)*, от которой
 существенно отклоняются только атомы Н(7) и Н(4). Плоскость зеркального
 отражения перпендикулярна плоскости рисунок 75. Отметим, что все три
 указанные выше плоскости практически перпендикулярны друг другу.

В ходе исследования обнаружен обратимый фазовый переход
 упорядоченной структуры поданда **59** при изменении температуры
 (рисунок 76). При охлаждении кристалла до температуры 100 К происходит
 фазовый переход с изменением симметрии от орторомбической
 (пространственная группа $P2_12_12_1$) до моноклинной (пространственная
 группа $P2_1$). Фазовый переход сопровождается двойникованием, при этом
 конформация изменяется. Образуются две кристаллографически
 независимые молекулы (рисунок 76 молекулы А и В), в которых исчезает

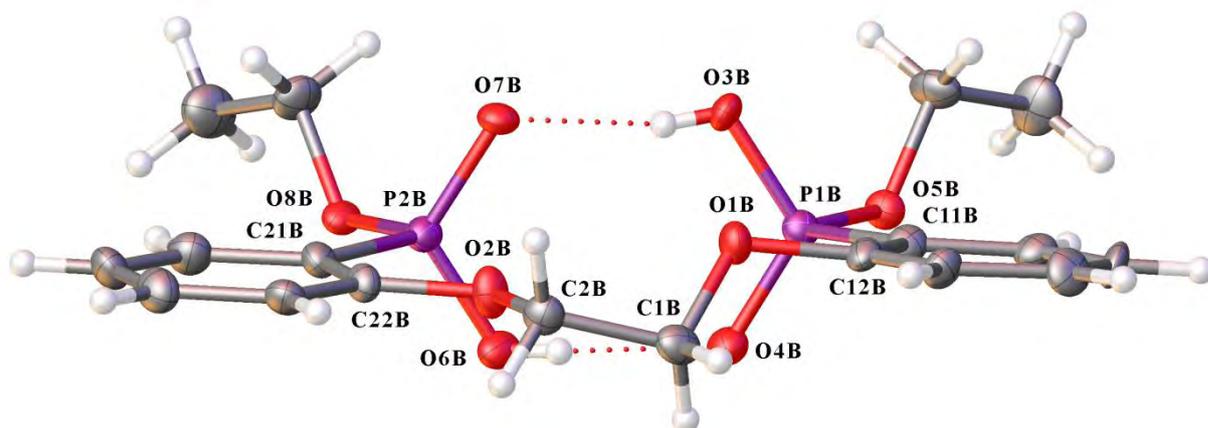
(некристаллографическая) плоскость симметрии. Фрагмент этиленгликолиевой цепочки, плоский при температуре 293 К, приобретает искаженную конформацию (рисунок 76). Изменения торсионных углов этиленгликолиевой цепочки, соединяющей $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ -фрагменты молекулы, приведены в таблице 45. Прочные внутримолекулярные Н-связи между кислотными группами поданда **59** $\text{P}-\text{OH}\dots\text{O}=\text{P}$ сохраняются. Обратимый фазовый переход при изменении температуры наблюдался при исследовании родственных соединений в комплексах с литием, где в качестве лиганда выступал 1,5-бис[2-дифенилфосфорилметилфенокси]-3-оксапентан [249].



293 К



100 К молекула А



100 К молекула В

Рисунок 76 - Изменение структуры поданда **59** при температурах 293 и 100 К (молекула А и В).

Таблица 45 - Торсионные углы (град) этиленгликолиевой цепочки

Угол	293 К	100 К	
		А	В
	град	град	град
C11C12O1C1	147,3(6)	174,4(9)	123,9(10)
C12O1C1C2	-174,3(7)	-166,6(9)	175,6(8)
O1C1C2O2	4,9(12)	-63,0(10)	59,4(10)
C1C2O2C22	176,0(7)	-174,2(8)	169,4(9)
C2O2C22C21	-154,5(7)	-114,9(10)	179,7(9)

Экстракционные свойства фосфорилподандов **59-62** в отношении *f*-элементов изучали на примере экстракции урана(VI), тория(IV) и лантана(III) из азотнокислых водных растворов в органическую фазу при варьируемой концентрации азотной кислоты и постоянных концентрациях соли в водной фазе и лиганда в 1,2-дихлорэтаноле. При анализе данных принимали во внимание, что структуры подандов **59** и **60** в кристаллическом состоянии принципиально различаются. По данным РСА в кристалле молекулы поданда **59** образуют прочные внутримолекулярные водородные связи, тогда как по данным порошкового РСА и ИК-спектроскопии молекулы **60** в кристалле связаны исключительно межмолекулярными водородными связями [245].

Можно полагать, что в растворах 1,2-дихлорэтана это различие в значительной мере сохранится и найдет свое отражение не только в разной степени самоагрегации подандов **59** и **60**, но проявится также в разной комплексообразующей и экстракционной способности этих соединений. Строение экстрагируемых комплексов фосфорилподандов **59-62** неизвестно. Имеются предварительные данные о строении твердого медного комплекса лиганда **60** $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ (здесь L — депротонированный анион поданда **60**). По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии предполагается, что комплекс $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ — моноядерный с хелатной координацией дианиона, замыкающей поданд в псевдомакроцикл [245]. Однако следует отметить, что строение твердых комплексов, выделенных из нейтральных растворов, и комплексов, экстрагируемых из реальных сильноокислых растворов, далеко не всегда совпадает. Известно, что длина полиэфирной цепочки по-разному влияет на комплексообразующую способность некоторых классов подандов [234]. Например, в случае нейтральных фосфорилподандов зависимость констант комплексообразования от длины полиэфирной цепочки для одних катионов (Li, Na) носит экстремальный характер, а константы комплексообразования для других (K, Rb, Cs) монотонно увеличиваются с увеличением длины [234]. Комплексообразующая способность подандов с концевыми группами $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ по отношению к двухзарядным катионам неравномерно уменьшается с увеличением длины полиэфирной цепочки [232].

Родственные исследуемым подандам алкилендифосфоновые кислоты образуют в органических средах агрегаты разного состава и структуры, причем экстрагируемые комплексы также являются агрегатами разного строения [219, 220]. В упрощенном виде состав экстрагируемых комплексов, например, для двухзарядного катиона M^{2+} можно представить как $\text{M}[(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{L})_n]^0$ и $\text{M}[(\text{A})(\text{H}_2\text{L})_n]^0$, где H_2L — двухосновная алкилендифосфоновая кислота. Различия в эффективности экстракции

кислотами с алкиленовыми линкерами определяются, главным образом, разной степенью агрегации кислот и их комплексов, которая, в свою очередь, сложным образом зависит от длины линкера [145].

Результаты жидкостной экстракции *f*-элементов при одинаковой концентрации подандов **59-62** в дихлорэтано (0,01 моль/л) и соли в водной фазе ($2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) представлены на рисунки 77-79.

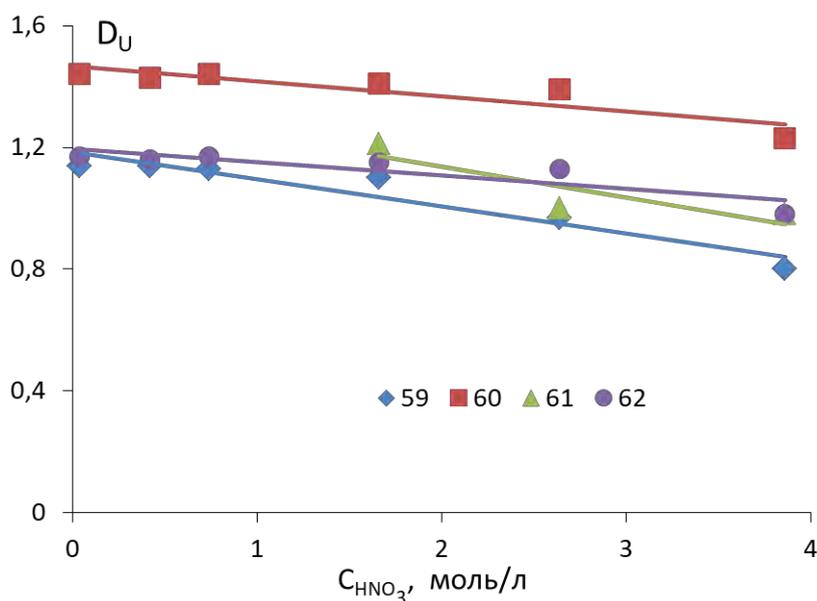


Рисунок 77 - Зависимость коэффициентов распределения урана(VI) от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,01 моль/л раствором соединений **59–62** в 1,2-дихлорэтан.

Из данных для урана (рисунок 77) следует, что поданды **59-62** демонстрируют схожую зависимость коэффициентов распределения (D_U) от концентрации HNO_3 . Значения D_U практически не меняются в диапазоне концентраций HNO_3 0,04-2,64 моль/л и весьма незначительно уменьшаются (в среднем на $0,20 \pm 0,07$) с увеличением концентрации HNO_3 до 3,86 моль/л. Эффективность экстракции урана для подандов **59**, **61** и **62** практически одинакова и невелика (среднее значение $D_U = 1,10 \pm 0,08$), наиболее эффективна экстракция подандом **60** ($D_U = 1,43$). В отличие от экстракции

U(VI), эффективность экстракции Th(IV) лигандами **59-62** существенно различается (рисунок 78).

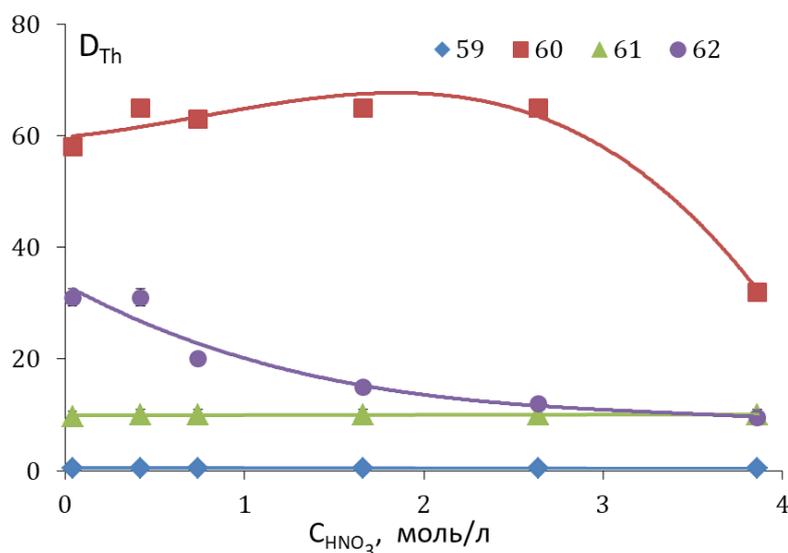


Рисунок 78 - Зависимость коэффициентов распределения тория(IV) от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,01 моль/л раствором соединений **59–62** в 1,2-дихлорэтан.

Максимально эффективно Th(IV) извлекается фосфорилподандом **60**, причем в области концентраций HNO_3 0,04–2,64 моль/л коэффициенты распределения практически не меняются: $D_{\text{Th}} = 63 \pm 2$. И только при концентрации HNO_3 3,86 моль/л коэффициент распределения уменьшается до 32. Поданд **59** с наиболее короткой этиленгликолевой цепочкой экстрагирует Th(IV) хуже всех исследуемых реагентов, и величины D_{Th} практически не меняются во всем диапазоне кислотности водной фазы: $D_{\text{Th}} = 0,39 \pm 0,04$. Существенно лучше экстрагирует Th(IV) поданд **61** с наиболее длинной цепочкой: значения D_{Th} составляют в среднем $10 \pm 0,07$ во всем диапазоне концентраций HNO_3 . Поданд **62**, полиэфирная цепочка которого отличается от таковой в поданде **60** наличием CH_2 -группы вместо атома O, проявляет при экстракции Th(IV) довольно высокую эффективность, но почти вдвое меньшую, чем поданд **60**, причем только в этом случае

коэффициенты распределения D_{Th} плавно уменьшаются с ростом концентрации HNO_3 .

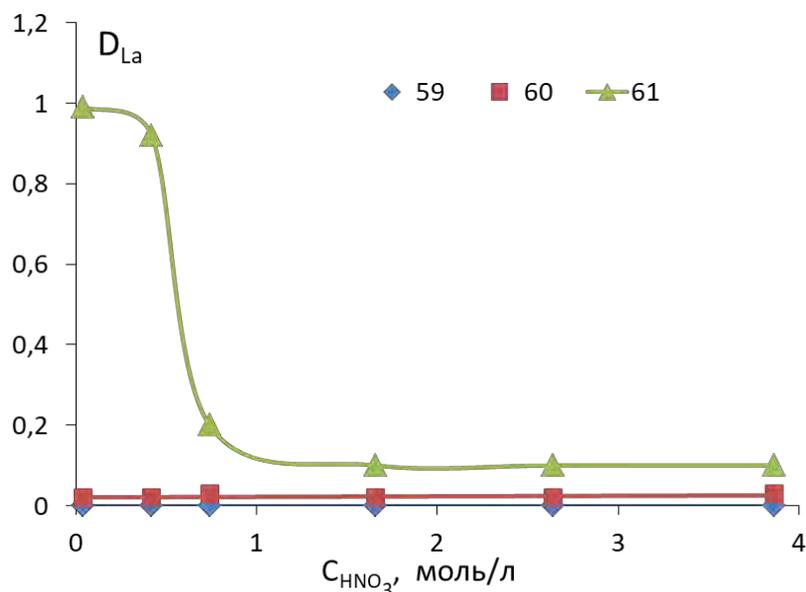


Рисунок 79 - Зависимость коэффициентов распределения лантана(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,01 моль/л раствором соединений **59–61** в 1,2-дихлорэтан.

Эффективность экстракции La(III) (рисунок 79) для подандов **59-61** также различается. Поданды **59** и **60** практически не экстрагируют лантан во всем диапазоне концентраций HNO_3 (D_{La} составляют 0 и 0,02 соответственно). В отличие от них поданд **61** (с наиболее длинной полиэфирной цепочкой) заметно экстрагирует лантан в области низких концентрации HNO_3 ($D_{\text{La}} = 0,99-0,92$), но эффективность экстракции резко падает ($D_{\text{La}} = 0,2-0,1$) в сильноокислых средах (рисунок 79). Как уже отмечалось, последовательное увеличение числа звеньев OCH_2CH_2 в цепочке, связывающей концевые группы подандов, от одного до трех (поданды **59-61**) сопровождается монотонным усилением эффективности экстракции La(III) (рисунок 80, а), хотя сами величины D_{La} в сравниваемой области концентраций HNO_3 ($>0,74$ моль/л) очень малы (0, 0,02 и 0,1 для подандов **59**, **60** и **61** соответственно). В первом приближении при экстракции лантана этот эффект можно связать с

увеличением липофильности экстрагируемых комплексов при удлинении полиэфирной цепочки.

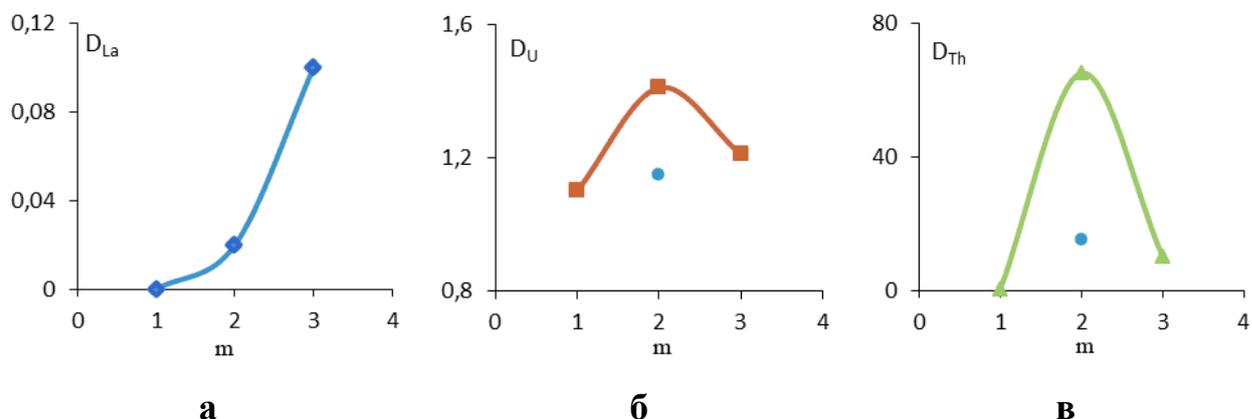


Рисунок 80 - Зависимость коэффициентов распределения D_M [$M = La(III)$, $U(VI)$ и $Th(IV)$] при экстракции от числа звеньев $-OCH_2CH_2-$ (m) в полиэфирной цепочке (экстракция 0,01 моль/л **59-61** в ДХЭ из 1,66 моль/л HNO_3 , исходная концентрация нитратов металлов в водной фазе $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Значения для **62** нанесены на графики (б) и (в) в виде отдельной точки.

Для катионов урана и тория зависимость D_M от числа звеньев OCH_2CH_2 в цепочке имеет существенно иной характер. В обоих случаях наблюдается некий максимум при $m = 2$ (поданд **60**). Однако для урана этот максимум очень невелик: весь диапазон изменения D_U составляет всего 0,3 (рисунок 80, б), тогда как для тория чрезвычайно значителен: диапазон изменения D_{Th} равен 65 (рисунок 80, в). Отметим, что значения D_U и D_{Th} для поданда **62** ниже значений для поданда **60**, т.е. замена CH_2 -группы в линкере поданда **62** на атом кислорода (переход к структуре поданда **60**) увеличивает эффективность экстракции урана и тория. Весьма сложно представить, что этот эффект вызван участием эфирного атома (атомов) кислорода в координации с катионом уранила ($O=U=O^{2+}$), координационная сфера которого допускает координацию лигандов только в экваториальной плоскости. Действительно, по данным РСА нейтральный фосфорилподанд, имеющий тот же линкер, что и поданд **62**, в комплексе с уранилом проявляет бидентатно-мостиковую координацию за счет атомов O двух $P(O)$ -групп, при

этом эфирные атомы О в координации не участвуют [238]. Координацию с участием эфирных атомов О в принципе можно ожидать для комплексов кислотных подандов с катионами щелочных металлов по аналогии с комплексами нейтральных фосфорилподандов.

Кооперативное взаимодействие всех донорных атомов поданда с центральным катионом металла отмечено в твердых комплексах нейтральных фосфорилподандов с NaI, LiI, Ba(NCS)₂ [250, 251] тогда как в комплексах с ZnI₂, LiCl, LiBr, LiI поданды являются бидентатно-мостиковыми, координированными только через атомы кислорода P(O)-групп [237, 251]. Установлено, что в зависимости от природы металла нейтральные фосфорилдиподанды проявляют различную дентатность.

Однако есть весьма интересный пример кристаллического комплекса нитрата эрбия с нейтральным подандом Ph₂P(O)(CH₂CH₂O)₃CH₂CH₂P(O)Ph₂ (L) – [ErL(H₂O)(NO₃)₃], в котором лиганд связан с катионом бидентатно через фосфорильные атомы кислорода, а координированная молекула H₂O образует водородные связи с двумя эфирными атомами кислорода лиганда [250]. Аналогичный тип координации был отмечен в комплексах нейтрального 1,5-бис[2-(дифенилфосфинил)фенокси]-оксапентана с литием и натрием, в которых единым ансамблем координировали как фосфорильные, так и эфирные атомы кислорода этиленгликолиевой цепочки [252]. При этом для Ba и Er установлена координация 1,5-бис[2-(дифенилфосфинил)фенокси]-оксапентана через фосфорильные атомы кислорода [252]. Можно предположить, что в процессе экстракции при комплексообразовании кислотных фосфорилподандов (H₂L) с катионами, имеющими большие заряды и радиусы, эфирные атомы О поданда могут образовывать подобные Н-связи с координированными молекулами H₂O, тогда как координационные связи с катионом образуют концевые POO– группы аниона поданда (L²⁻). В рамках этого предположения комплексы поданда **61** должны быть прочнее, чем комплексы поданда **62**, а их

липофильность, зависящая от количества атомов углерода в молекуле, – практически одинаковой. Следовательно, эффективность экстракции комплексов поданда **61** будет выше, чем поданда **62** (рисунок 80 б и в). Необычно велико различие в эффективности экстракции Th(IV) подандами **59-61** по сравнению с экстракцией La(III) и U(VI). Очевидно, нейтральные внутрикомплексные соли $[\text{ThL}_2]^0$, $[\text{UO}_2\text{L}]^0$ и $[\text{LaL}(\text{NO}_3)]^0$ с хелатной координацией дианиона L^{2-} одного кислотного поданда H_2L должны обладать разной липофильностью из-за разного количества липофильных, хелатно координированных анионов L^{2-} и присутствия или отсутствия гидрофильного нитрат-иона. В этом случае, при условии допущения, что устойчивость внутрикомплексных солей различается несущественно, эффективность экстракции должна уменьшаться в ряду $\text{Th} > \text{U} > \text{La}$.

Однако если предположение об одинаковом (или сходном) строении экстрагируемых частиц подандами **59-62** вполне разумно согласуется с результатами экстракции нитратов La(III) и U(VI), то в случае Th(IV) оно явно недостаточно – коэффициенты распределения тория лигандами **60-62** гораздо выше ожидаемых при прогнозировании, исходя из величины D_{Th} для лиганда **59**. По аналогии с родственными алкилендифосфоновыми кислотами можно предположить, что эффект, наблюдаемый при экстракции Th(IV), определяется главным образом разной степенью агрегации (m) как самих подандов **59-62** $((\text{H}_2\text{L})_m)$, так и их комплексов (в упрощенном виде: $[\text{ThL}_2(\text{H}_2\text{L})_n]^0$, $[\text{ThL}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})_n]^0$ и т.д.). В согласии с данными РСА о строении молекул **59** и **60** (см. выше) можно ожидать, что в органической фазе поданды **60-62** с более длинной полиэфирной цепочкой будут образовывать более крупные агрегаты за счет межмолекулярных Н-связей, в отличие от поданда **59**, молекулы которого стабилизированы прочной внутримолекулярной водородной связью. Чтобы проверить это предположение, методом динамического светорассеяния были исследованы экстракты тория подандами **59-62**. В соответствии с ожиданиями в них

обнаружены мицеллярные агрегаты разных размеров: 3-5, 6-90, 3-70 и 7-10 нм для экстрактов подандов **59**, **60**, **61** и **62** соответственно. Эти данные хорошо согласуются с изменением эффективности экстракции Th(IV) в ряду исследуемых подандов: **60** > **61** > **62** > **59**.

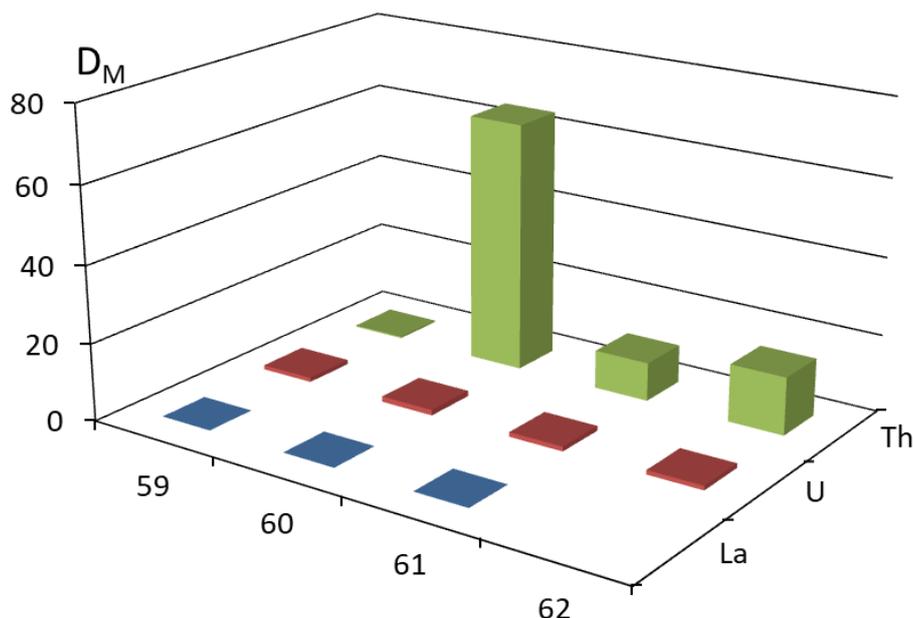


Рисунок 81 - Сравнение коэффициентов распределения La(III), U(VI) и Th(IV) при экстракции подандами **59–62** (0,01 моль/л растворы в 1,2-дихлорэтано) из 1,66 моль/л HNO₃, исходная концентрация нитратов металлов в водной фазе $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для сравнения эффективности и селективности подандов **59-62** в зависимости от их строения сопоставлены коэффициенты распределения f -элементов при экстракции из растворов 1,66 моль/л HNO₃ (рисунок 81). Все исследованные поданды **59-62** практически не экстрагируют La(III) ($D_{La} = 0-0,1$) и умеренно эффективно экстрагируют U(VI) ($D_U = 1,10-1,41$). Однако в отношении экстракции Th(IV) поданды **60-62** представляют определенный интерес ($D_{Th} = 10-65$). Среди них наиболее эффективен поданд

60 ($D_{Th} = 65$), который может быть рекомендован в качестве экстрагента для селективного извлечения Th(IV) из азотнокислых растворов, содержащих La(III), Th(IV) и U(VI).

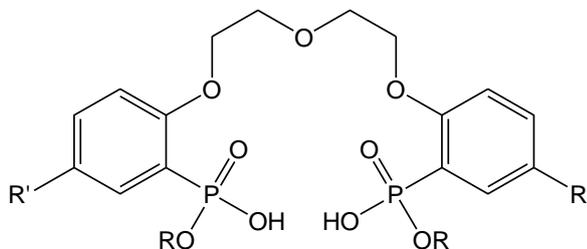
Таким образом, проведенное исследование позволяет определить направление дизайна перспективных экстрагентов для извлечения актинидов в группе фосфорилсодержащих кислотных диподандов. Оптимальным линкером при создании экстрагентов этого типа является диэтиленгликолевая цепочка $-(OCH_2CH_2)_2O-$.

3.2 Влияние строения концевых групп фосфорилсодержащих кислотных подандов на экстракционную способность по отношению к *f*-элементам

Исследования экстракционных свойств фосфорилсодержащих подандов кислотного типа, в которых два фосфоновых фрагмента $P(O)(OEt)(OH)$ соединены полиэфирной цепочкой, а в качестве концевых групп использованы ортофосфорилфенильные заместители, позволили обнаружить высокую эффективность двух соединений этого класса – 2- $[(HO)(EtO)(O)P]-4-Et-C_6H_3-(OCH_2CH_2)_2-OC_6H_3-4-Et-2-[P(O)(EtO)(OH)]$ и 2- $[(HO)(EtO)(O)P]-4-But-C_6H_3-(OCH_2CH_2)_2-OC_6H_3-4-But-2-[P(O)(EtO)(OH)]$ – для избирательного извлечения Th(IV) в присутствии U(VI) и La(III) из азотнокислых сред [240, 241]. В связи с этим нами предпринято систематическое изучение фосфорилсодержащих подандов данного типа для установления основных закономерностей влияния строения на экстракционные свойства в отношении *f*-элементов. Вначале было исследовано влияние длины и строения полиэфирной цепочки между концевыми группами поданда на эффективность извлечения Th(IV) в присутствии U(VI) и La(III) из азотнокислых сред [254]. Найдено, что среди

изученных соединений с одинаковыми концевыми группами 2-[(HO)(EtO)(O)P]C₆H₄-(OCH₂CH₂)_n-OC₆H₄[P(O)(EtO)(OH)]-2 (n=1-3) и 2-[(HO)(EtO)(O)P]C₆H₄-O(CH₂)₅-O-C₆H₄[P(O)(EtO)(OH)]-2 наиболее эффективен поданд с диэтиленгликолевой цепочкой -(OCH₂CH₂)₂O- [254].

В продолжение наших исследований было целесообразно изучить влияние природы заместителей при атоме фосфора и в бензольных кольцах на экстракционные свойства подандов в отношении более широкого ряда *f*-элементов [U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III)]. В настоящей работе представлены результаты изучения группы кислотных фосфорилсодержащих подандов **60**, **63-67**, имеющих одинаковую диэтиленгликолевую цепочку и различающихся строением концевых групп.



60, 63-67

R = Et, R' = H (**60**); R = *n*-Bu, R' = H (**63**);

R = R' = Et (**64**); R = *n*-Bu, R' = Et (**65**);

R = Et, R' = *tert*-Bu (**66**); R = *n*-Bu, R' = *tert*-Bu (**67**)

Экстракционные свойства фосфорилподандов **60**, **63-67** изучали на примере экстракции U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) из азотнокислых водных растворов в органическую фазу при варьруемой концентрации азотной кислоты и постоянных концентрациях соли в водной фазе и лиганда в 1,2-дихлорэтаноле.

При анализе данных принимали во внимание то обстоятельство, что электронное влияние заместителей при атоме фосфора различается незначительно. Константы σ^{Φ} для заместителей EtO и BuO равны -0,21 и -0,41 соответственно [33]. Такое различие величин σ^{Φ} в ряду одноосновных кислот фосфора R'(RO)P(O)OH соответствует изменению значения $pK_a(H_2O)$ всего

на 0,2 ед. pK_a . Можно довольно уверенно полагать, что такое несущественное различие в кислотно-основных свойствах не будет сказываться [33] на прочности образуемых этими кислотами комплексов. Стерические затруднения при координации ионизированной группы POO^- (или нейтральной группы $P(O)$) с катионом металла в присутствии заместителя EtO при атоме фосфора будут лишь немного меньше, чем в присутствии заместителя $n-BuO$. Однако варьирование заместителей при атоме фосфора и в бензольном кольце может значительно влиять как на растворимость лиганда и экстрагируемых комплексов в органической фазе, так и на суммарный липофильно-гидрофобный баланс при экстракции. Например, поданд **60**, в отличие от подандов **63-67**, довольно плохо растворим в дихлорэтано ($\leq 0,006$ моль/л).

К началу нашего исследования в литературе отсутствовали данные о строении комплексов фосфорилподандов **60**, **63-67** с катионами f -элементов. Однако было известно, что родственные рассматриваемым подандам алкилендифосфоновые кислоты образуют в органических средах агрегаты разного состава и структуры, причем экстрагируемые комплексы также являются агрегатами разного строения [145, 219, 220]. Например, для двухзарядного катиона M^{2+} в упрощенном виде состав экстрагируемых комплексов можно представить как $M[(HA)_2(H_2A)_n]^0$ и $M[(A)(H_2A)_n]^0$, где H_2A — двухосновная алкилендифосфоновая кислота.

Результаты исследования жидкостной экстракции f -элементов при одинаковой концентрации подандов **60**, **63-67** в дихлорэтано (0,001 моль/л) и соли в водной фазе ($2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) представлены в таблицах 46 и 47, а также на рисунки 82-84. Из данных, полученных для тория (таблица 46), следует, что поданды **60** и **63** одинаково ($D_{Th} = 6$) и менее эффективно по сравнению с другими подандами экстрагируют торий в диапазоне концентраций HNO_3 0,04-1,66(2,64) моль/л. При этом в указанной области D_{Th} подандов **60** и **63** не

зависят от концентрации HNO_3 и уменьшаются до 2,5 при экстракции из более кислых растворов.

Коэффициенты распределения тория при экстракции подандом **64** при малых концентрациях HNO_3 (0,04-0,74 моль/л) увеличиваются по сравнению с подандами **60** и **63** почти в 7 раз ($D_{\text{Th}} = 43$) и стремительно уменьшаются с ростом концентрации HNO_3 до $D_{\text{Th}} = 3$. Поданды **65-67** количественно извлекают торий при малых концентрациях HNO_3 ($D_{\text{Th}} \sim 450$), и их коэффициенты распределения резко уменьшаются с ростом концентрации HNO_3 , в случае поданда **67** – до 0,02.

Таблица 46 - Коэффициенты распределения Th(IV) (D_{Th}) в зависимости от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции 1 ммоль/л растворами подандов **60**, **63-67** в 1,2-дихлорэтане (концентрация нитрата тория в водной фазе 0,025 ммоль/л)

Поданд	D_{Th} при различных C_{HNO_3} , моль/л					
	0,04	0,42	0,74	1,66	2,64	3,86
60	6,0	6,0	6,0	6,0	2,5	2,5
63	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	2,5
64	43	43	43	14,0	6,3	3,0
65	440	440	21	7,8	4,5	1,9
66	45	42	20	9,8	7,6	3,3
67	450	4,0	1,14	0,36	0,18	0,02

Таблица 47 - Коэффициенты распределения U(VI) (D_{U}) в зависимости от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции 1 ммоль/л растворами подандов **60**, **63-67** в 1,2-дихлорэтане (концентрация нитрата уранила в водной фазе 0,025 ммоль/л)

Поданд	D_{U} при различных C_{HNO_3} , моль/л					
	0,04	0,42	0,74	1,66	2,64	3,86
60	50	14,8	4,9	1,2	0,94	0,7
63	40	25	15	2,2	1,34	0,9
64	42	14	6,27	2,24	1,20	0,8
65	130	15,4	6,1	1,77	1,15	0,83
66	160	8,8	3,2	1,4	0,98	0,8
67	77	2,25	0,91	0,39	0,29	0,28

Можно предположить, что при экстракции подандами **60**, **63-67**, являющимися по существу двухосновными дифосфоновыми кислотами (H_2L), катион Th^{4+} экстрагируется главным образом в виде нормальных и кислых солей с двухзарядным анионом поданда типа $[Th(L)_2]^0$, $[Th(HL)_2(L)]^0$ и $[Th(HL)_4]^0$, которые находятся в равновесии. При этом в нормальной соли хелатная координация аниона должна приводить к образованию своеобразного гидрофобного «парашюта», способствующего успешной экстракции соединения. Так как в растворах поданды, подобно родственным алкилендифосфоновым кислотам [145, 219, 220], скорее всего, существуют в виде олигомерных ассоциатов $(H_2L)_n$ (см., например, [144]), то вероятно и образование ассоциатов типа $[Th(L)_2(H_2L)_n]^0$, $[Th(HL)_2(L)(H_2L)_n]^0$ и $[Th(HL)_4(H_2L)_n]^0$ — солей с большим «парашютом». При увеличении концентрации HNO_3 доля кислых солей и солей смешанного состава типа $[Th(HL)(L)(NO_3)]^0$ и т.п., содержащих наряду с анионами поданда нитрат-ион, должна увеличиваться. Появление гидрофильных фрагментов $PO-OH$ и NO_3 приводит к разрушению каркаса «парашюта» и существенному снижению экстрагируемости таких частиц. Помимо этого увеличение концентрации азотной кислоты также должно приводить к разрушению самоассоциатов поданда $(H_2L)_n$. Следовательно, коэффициенты распределения тория с ростом концентрации HNO_3 должны уменьшаться (таблица 46).

Поданды **60** и **63**, в отличие от подандов **65-67**, скорее всего, образуют агрегаты с небольшой степенью ассоциации, поэтому коэффициенты экстракции подандов **60** и **63** не зависят от изменения кислотности водной фазы в широком диапазоне концентраций HNO_3 . Действительно, установлено [144], что степень ассоциации подандов **60** и **65**, определенная методом диффузии, различается почти в 10 раз: в одинаковых экспериментальных условиях поданд **60** существует в виде тримеров, а поданд **65** образует ассоциаты, состоящие из ~30 частиц. По аналогии с алкилендифосфоновыми

кислотами [145] можно предположить, что различия в эффективности экстракции кислотными фосфорилподандами определяются главным образом разной степенью агрегации подандов и их комплексов, которая, в свою очередь, сложным образом зависит от строения заместителей при атоме фосфора и в бензольном ядре.

По-видимому, наибольшая степень агрегации и максимальная липофильность в исследуемом ряду соединений достигаются для подандов **65-67** (суммарное количество CH_2 -групп в заместителях и в арильном фрагменте при атоме фосфора молекулы 12-16). Именно соединения **65-67** демонстрируют максимальные значения коэффициентов распределения ($D_{\text{Th}} \sim 450$). Замена заместителя EtO при атоме фосфора на BuO (пары **60** и **63** и **66-69** в таблице 46) практически не меняет величину D_{Th} , поскольку катион Th(IV) имеет довольно большой радиус, а электронные свойства заместителей близки. Различия D_{Th} для пары **64-65**, скорее всего, определяются большей липофильностью поданда **65** (Bu-заместитель вместо Et в обоих бензольных кольцах). В отличие от экстракции тория, все исследованные поданды практически количественно экстрагируют U(VI) при малых концентрациях HNO_3 (0,04 моль/л), и для всех подандов величина D_{U} резко падает с увеличением концентрации HNO_3 (таблица 47). Так же как при извлечении тория, наиболее резкое уменьшение величины D_{U} наблюдается для подандов **65-67**, более плавное – для подандов **60, 63-64**.

Как и в случае тория, наблюдаемые изменения, скорее всего, определяются составом экстрагируемых солей и различной способностью подандов к образованию агрегатов. Для двухзарядного катиона UO_2^{2+} состав экстрагируемых комплексов можно представить как $[\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})_n]^0$ и $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{L})_n]^0$. Стерические требования к лиганду при координации к катиону уранила более жесткие, чем для катиона Th(IV), поскольку координационный полиэдр U(VI) представляет собой гексагональную бипирамиду с атомами кислорода уранила в аксиальных положениях, и

координация лигандов возможна только в экваториальной плоскости [36, 134-136, 255]. Возможно, по этой причине замена заместителя EtO при атоме фосфора на BuO (пары **60**, **63-64** и **66-67** в таблице 47) приводит к некоторому уменьшению величины D_U . Другое соотношение D_U для пары **64-65**, как и в случае извлечения тория, скорее всего, определяется существенным увеличением липофильных свойств поданда **62** по сравнению с поданом **61** благодаря увеличению числа углеродных атомов в заместителях. По-видимому, по тем же причинам, что и в случае тория, увеличение концентрации HNO_3 приводит к резкому уменьшению коэффициентов распределения урана для всех поданов. Экстракция лантанидов подандами **60**, **63-67** существенно отличается от экстракции актинидов. Во-первых, коэффициенты распределения Nd(III), Ho(III) и Yb(III) в 6-400 раз меньше, чем величины D_U и D_{Th} , а La(III) не экстрагируется вообще. Во-вторых, при низкой кислотности водной фазы лантаниды практически не извлекаются, а их коэффициенты распределения возрастают с ростом концентрации HNO_3 (рисунки 82-84), в отличие от аналогичных зависимостей для актинидов (таблицы 46 и 47).

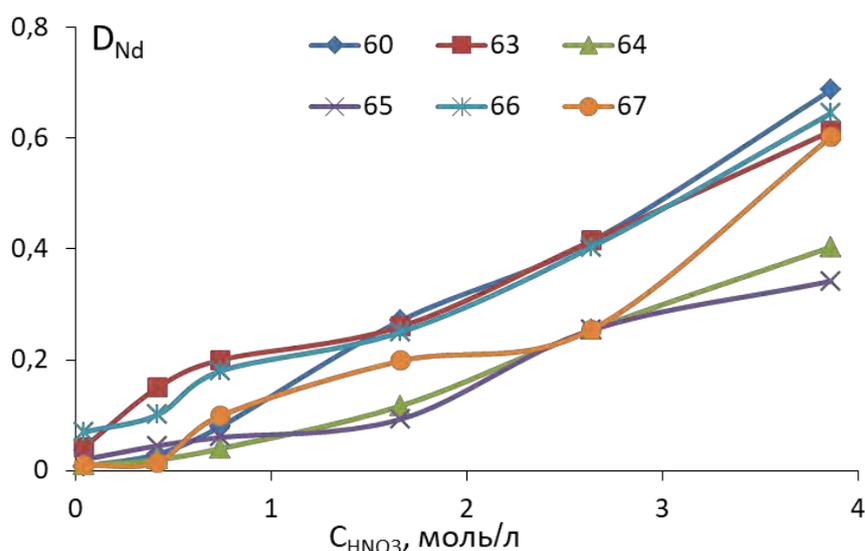


Рисунок 82 - Зависимость коэффициентов распределения неодима(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции 1 ммоль/л раствором соединений **60**, **63-67** в 1,2-дихлорэтан.

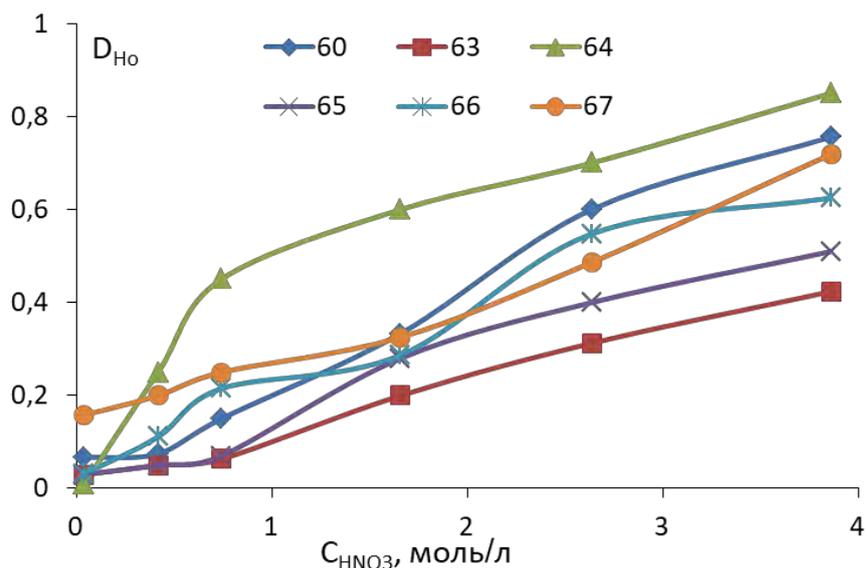


Рисунок 83 - Зависимость коэффициентов распределения гольмия(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции 1 ммоль/л раствором соединений **60, 63-67** в 1,2-дихлорэтан.

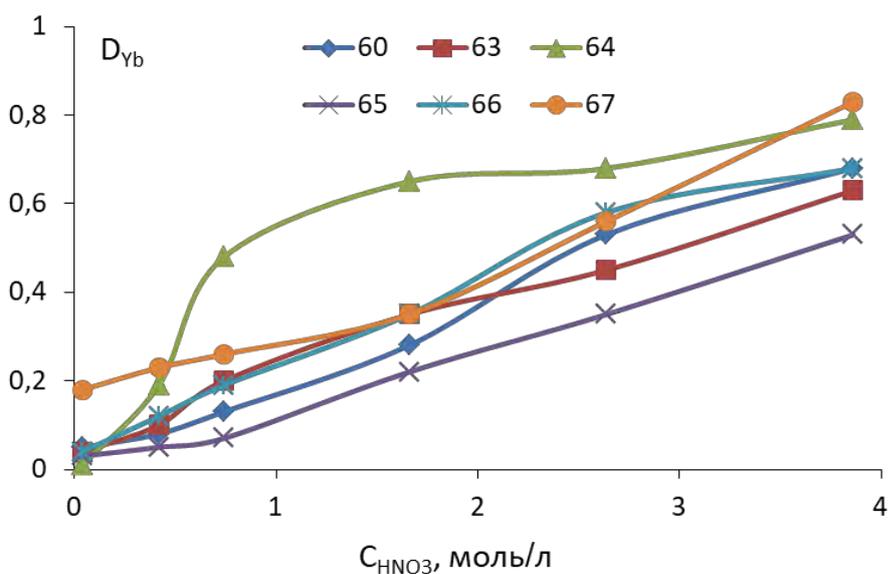


Рисунок 84 - Зависимость коэффициентов распределения иттербия(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции 1 ммоль/л раствором соединений **60, 63-67** в 1,2-дихлорэтан.

Можно предположить, что при экстракции катионов с нечетной валентностью (Ln^{3+}) основными экстрагируемыми частицами являются соли

(комплексы) смешанного состава, существующие, по-видимому, в виде равновесной смеси нейтральных комплексов типа $[\text{Ln}(\text{L})(\text{NO}_3)]^0$, $[\text{Ln}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)]^0$, а также контактных ионных пар $[\text{Ln}(\text{L})]^+(\text{NO}_3)^-$, $[\text{Ln}(\text{HL})_2]^+(\text{NO}_3)^-$. При увеличении концентрации азотной кислоты доля нейтральных, хорошо экстрагирующихся комплексов должна возрастать, и коэффициент распределения с ростом концентрации HNO_3 будет плавно увеличиваться. Лантанидные комплексы смешанного состава из-за присутствия гидрофильных NO_3^- -фрагментов должны экстрагироваться значительно хуже, чем комплексы, содержащие только анионы кислотного поданда. На фоне существенного снижения эффективности экстракции лантанидов влияние строения подандов на величину коэффициентов распределения проявляется очень слабо. Значимые различия можно отметить только для пары **60** и **63** при экстракции неодима и для пары **64-65** при экстракции гольмия и иттербия. В обеих парах более эффективен поданд с менее объемными EtO-заместителями при атоме фосфора (**60** и **64**).

Весьма вероятно, что такое большое различие в эффективности экстракции актинидов $[\text{Th}(\text{IV})$ и $\text{U}(\text{VI})]$ и лантанидов (Ln^{3+}) подандами **60**, **63-67** объясняется как разным составом экстрагируемых комплексов, так и разной степенью агрегации подандов **60**, **63-67** и их комплексов. Эти предположения были проверены на примере подандов **64** и **66**, а также на примере подандов **60** и **65**.

Для определения степени ассоциации при экстракции f -элементов на примере поданда **65** методом динамического светорассеяния исследованы экстракты тория, уранила и неодима, полученные при извлечении этих элементов из 0,04 моль/л растворов HNO_3 . В соответствии с ожиданиями в них обнаружены мицеллярные агрегаты разных размеров: 6-80, 6-60 и 9-15 нм для экстрактов тория, уранила и неодима соответственно. Эти данные хорошо согласуются с изменением эффективности при экстракции f -элементов подандом **65**: $\text{Th}(\text{IV}) > \text{U}(\text{VI}) \gg \text{Nd}(\text{III})$. Отметим, что размер

мицеллярных агрегатов в экстракте Th(IV) подандом **65** практически совпадает с таковым, обнаруженным ранее [254] для поданда **59**, хотя величины D_{Th} для этих подандов значительно различаются: 6 и 440 соответственно. По-видимому, более значимым в данном случае является не размер мицелл, а строение их внешней поверхности. Благодаря присутствию этильных заместителей в обоих арильных фрагментах поданда **65**, его экстрагируемые наноагрегатные комплексы должны быть более липофильными, чем комплексы поданда **59**

Для анализа зависимости эффективности и селективности подандов **60**, **63-67** от их строения были сопоставлены коэффициенты распределения f -элементов при экстракции из растворов 0,04 моль/л HNO_3 . Как видно из рисунка 85, в указанных условиях все исследованные поданды **60**, **63-67** являются эффективными экстрагентами для разделения актинидов и лантанидов. При этом в зависимости от величины коэффициентов распределения тория исследованные поданды разделяются на две группы, в которых величины D_{Th} различаются примерно на порядок. К первой группе ($D_U = 40-50$, $D_{Th} = 10-40$, рисунок 85, а) относятся соединения, в которых суммарное число углеродных атомов в заместителях при атомах фосфора и арильных кольцах находится в интервале от 4 до 8, а ко второй ($D_U = 80-160$, $D_{Th} = 440-450$, рисунок 85, б) – от 12 до 16

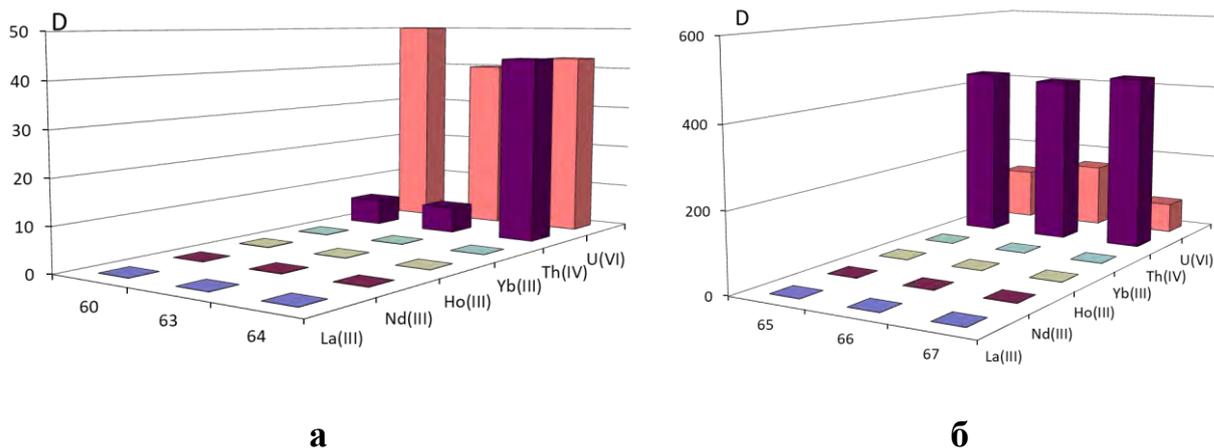


Рисунок 85 - Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III), Th(IV) и U(VI) при экстракции 1 ммоль/л растворами **60**, **63** и **64** (а) и **65-67** (б) в 1,2-дихлорэтане из 0,04 ммоль/л HNO₃.

Основной причиной различий в эффективности извлечения двух групп подантов из актиноидов является разница в их гидрофильно-липофильных свойствах, ведущая к более высокой степени агрегации комплексов и подантов во второй группе по сравнению с первой. Невысокая эффективность извлечения лантаноидов с использованием подантов, вероятно, обусловлена другим составом извлекаемых комплексов лантаноидов.

Таким образом, в ходе изучения экстракционных свойств кислотных фосфорилподантов **60**, **63-67**, отличающихся природой заместителей на атоме фосфора и в ароматическом фрагменте, было установлено, что свойства заместителей не влияют на эффективность извлечения урана. Степень извлечения урана с помощью подантов **60**, **63-67** в слабокислых растворах достигает 98–99 %. Однако, в отличие от урана, извлечение тория зависит от общего количества углеродных атомов в заместителях на фосфоре и бензольном ядре. Торий извлекается количественно при использовании подантов **65-67** (12–16 углеродов в заместителях). Все поданды практически не извлекают лантаноиды в слабокислой среде, поэтому поданды **60**, **63-67**

можно использовать для извлечения урана в присутствии лантаноидов, а поданды **64–67** — для извлечения тория при наличии лантаноидов. Поданды **64-67** также можно применять для группового разделения лантанидов [La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III)] и актинидов [U(VI) и Th(IV)].

3.3 Комплексообразование фосфорилподанда с ураном(VI), торием(IV) и неодимом(III)

Для определения структуры и состава комплексов, извлекаемых в органическую фазу, был проведен модельный опыт по экстракции U(VI) при помощи 1,5-бис[о-(гидроксibuтоксифосфорил)]-3-оксопентана (**63**). Коэффициент разделения урана при извлечении 0,001 моль/л раствором лиганда **63** из слабого кислого 0,025 ммоль/л раствора соли составляет 40. Можно было бы предположить, что, в условиях модельного опыта, уран будет почти полностью экстрагирован. Органический экстракт, полученный в модельном опыте (экстракция U(VI) из 4 мл 0,01 моль/л водного раствора нитрата уранила 4-мя мл 0,01 моль/л раствора лиганда в 1,2-дихлорэтаноле) представлял собой прозрачный раствор желтого цвета. После упаривания в вакууме (~ 5 Торр) было получено светло-желтое вязкое вещество, а после высушивания в вакууме (~ 1 Торр) над P₂O₅ – светло-желтый порошок комплексной соли урана 0,0293 г (92%). Т. разл. > 267°C.

Таблица 48 - Элементный анализ для комплекса фосфорилподанда **63** с ураном(VI) (C₂₄H₃₄O₁₁P₂U)

	С	Н	N
Вычислено	36,10 %	4,29 %	0
Найдено	35,90 %	4,19 %	0

Таким образом, исходя из данных элементного анализа, состав извлекаемого комплекса соответствует составу обычной соли уранила с двухзарядным анионным лигандом – $\text{UO}_2(\mathbf{63})$, где $\mathbf{63}$ – двухзарядный анион лиганда $\mathbf{63}$ – $\text{H}_2\mathbf{63}$. Все лиганды из этой группы являются весьма сильными двухосновными бифосфоновыми кислотами.

Значения логарифмов констант ступенчатой диссоциации фосфорилподанда $\mathbf{63}$ в водной среде с добавлением 5% диметилформамида равны $\text{pK}_1=2,77$, $\text{pK}_2=4,21$.

Исследование структуры комплексной соли $\text{UO}_2(\mathbf{63})$ проводилось методом ИК-спектроскопии с сопоставлением спектров соли и свободного лиганда. Присвоения полос поглощения в диапазоне колебаний Р-О были выполнены в соответствии с данными работы [224]. Как известно, ионные фосфорорганические соединения, содержащие группу POO^- имеют две полосы поглощения, относящиеся к симметричному и анти-симметричному колебаниям, и проявляющиеся обычно в спектрах в области $1153\text{-}1245\text{ см}^{-1}$ и $1053\text{-}1110\text{ см}^{-1}$ для солей эфиров и алкилфосфоновых кислот. Но в спектрах солей многозарядных катионов эти области несколько меняются. Например, в спектрах солей Fe(III) симметричное и антисимметричное колебания регистрируются при 1130 и 1070 см^{-1} [224]. Колебания Р-OR обычно проявляются в виде сильной полосы в области $1040\text{-}1050\text{ см}^{-1}$, а колебания Р-ОН – при $\sim 990\text{ см}^{-1}$.

В спектре комплексной соли полосы валентных колебаний Р-ОН и Р=О, наблюдавшиеся в спектре лиганда при 980 и 1214 см^{-1} , смещаются, вместо этого при 1146 и 1102 см^{-1} появляются интенсивные полосы POO^- группы. Полоса валентного колебания Р-ОС регистрируется при 1045 см^{-1} . Отметим, что в спектрах Ca(II) и Fe(III) солей дифосфоновых кислот это колебание проявляется при 1048 см^{-1} [224]. Группа UO_2^{2+} характеризуется полосой U=O колебаний при 929 см^{-1} , что типично для комплексов уранила [45].

Таким образом, по данным элементного анализа и инфракрасной спектроскопии, можно считать, что экстрагированное соединение уранила является обычной внутрикомплексной солью двухосновной кислоты – $\text{UO}_2(\mathbf{63})$, где $\mathbf{63}$ – двузарядный анион кислоты-лиганда $\text{H}_2\mathbf{63}$, с хелатной координацией обеих групп POO^- к одному катиону уранила.

Эти выводы согласуются с результатами наших предварительных экспериментов по составу комплексов, формирующихся при извлечении урана и тория при помощи раствора $\mathbf{63}$ (рисунок 81).

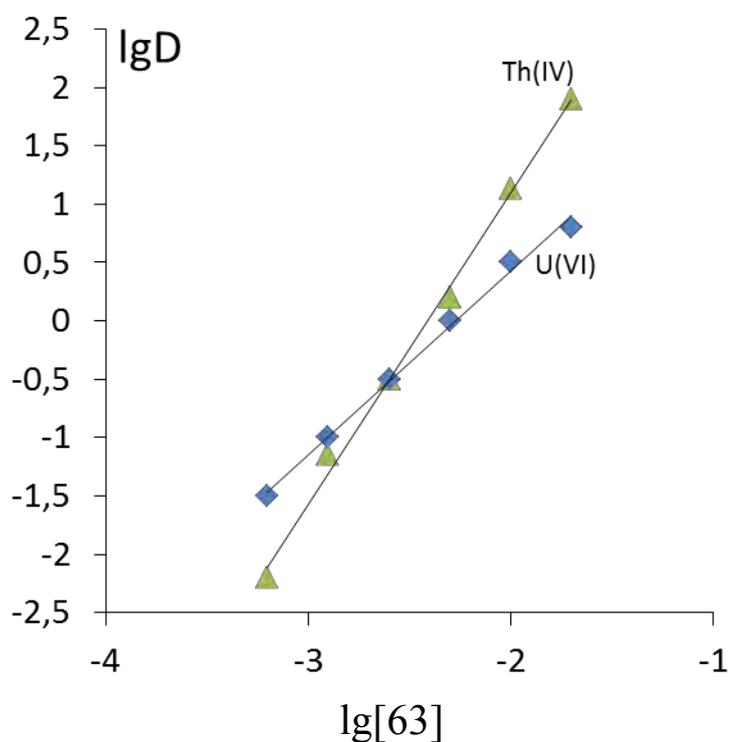


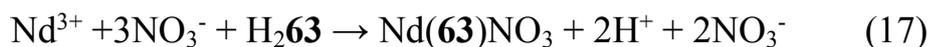
Рисунок 86 - Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения урана(VI) и тория(IV) от концентрации лиганда $\mathbf{63}$.

Сольватное число, определенное методом сдвига равновесия при низких концентрациях, для урана близко к 1, а для тория - 2 (рисунок 86). Это значит, что наиболее устойчивыми при указанных условиях оказываются сольваты уранила с одной молекулой (анионом) лиганда и сольваты тория с двумя молекулами (анионами) лиганда. Исходя из аналогии с уранилом,

можно предположить, что извлекаемый комплекс тория тоже представляет собой обычную внутрикомплексную соль $\text{Th}(\mathbf{63})_2$, где два двухзарядных аниона кислотного лиганда скоординированы всеми четырьмя РОО-группами с катионом $\text{Th}(\text{IV})$.



В отличие от урана и тория, лантаноиды слабо извлекаются всеми лигандами из этой группы. Значение коэффициента разделения при извлечении Nd^{3+} лигандом **63** равняется всего 0,04. В связи с этим в модельном опыте при сохранении того же уровня концентрации соли и экстрагента, что и при работе с ионом уранила, объемы растворов увеличились. Соотношение объемов оставалось неизменным (1:1). Поэтому общий объем органического экстракта равнялся 24 мл. После упаривания, было получено 50 мг вязкого прозрачного масла, которое затвердело при высушивании в вакууме (~ 1 Торр) над P_2O_5 . При исследовании методом ИК-спектроскопии этой субстанции был очень близок к спектру лиганда (рассчитанное содержание Nd всего 5%), но в спектре незначительно увеличилась интенсивность полосы валентных колебаний при 1380 см^{-1} , что можно было интерпретировать как проявление колебаний нитрат-иона. Элементный анализ – Найдено: С – 53,03; Н – 6,90; **N – 0,26**; Р – 10,65 %. При этом наиболее важным является, во-первых, наличие азота, и, во-вторых, близость содержания остальных элементов к элементному анализу свободного лиганда **63** (рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{P}_2$): С – 53,43; Н – 6,78; (**N – 0,00**); Р – 11,68 %. Если предположить, что в экстрагенте, помимо лиганда, содержится около 5% неодимового комплекса, тогда, согласно данным анализа, его состав может быть представлен как $\text{Nd}(\mathbf{63})\text{NO}_3$.



Можно предположить, что при извлечении данной группой лигандов, которые являются фактически двухосновными бисфосфонатами, катионы четной валентности экстрагируются преимущественно в виде обычных солей с двухосновным анионом лиганда типа $\text{UO}_2(\mathbf{63})$, тогда как катионы нечетной валентности – в виде смешанных солей с участием нитратных ионов. При этом координация анионов в обычной соли должна приводить к формированию особого гидрофобного “парашюта”, способствующего успешному извлечению металла.

В случае катионов с четной валентностью (UO_2^{2+} , Th^{4+}), при увеличении концентрации азотной кислоты могут образовываться кислые соли, типа $\text{UO}_2(\mathbf{63})_2$, а также соли смешанного состава, например $\text{UO}_2(\mathbf{63})(\text{NO}_3)$, которые должны экстрагироваться значительно хуже из-за возникновения гидрофильных Р-ОН-фрагментов и разрушения каркаса “парашюта”, образующегося при хелатном связывании аниона в обычной соли $\text{UO}_2(\mathbf{63})$. Коэффициент распределения должен уменьшаться с увеличением концентрации азотной кислоты. Именно такое снижение коэффициента распределения наблюдается при проведении эксперимента по экстракции U(VI). Бис(дифосфонатные) нормальные соли Th(IV) лиганда **63**, возможно являются более устойчивыми к обмену аниона на нитрат-анион и, соответственно, к превращению в кислые соли. Впрочем, эта особенность должна быть чувствительна к размерам заместителей у фосфора, что мы и наблюдаем при переходе к другим лигандам из этой группы.

В случае катионов нечетной валентности (Ln^{3+}) соли смешанного состава, по-видимому, существуют в виде равновесной смеси нейтральных солей, таких как $[\text{Nd}(\mathbf{63})(\text{NO}_3)]^0$, $[\text{Nd}(\mathbf{63})_2(\text{NO}_3)]^0$, а также контактных ионных пар – $[\text{Nd}(\mathbf{63})]^+(\text{NO}_3)^-$, $[\text{Nd}(\mathbf{63})_2]^+(\text{NO}_3)^-$. При увеличении концентрации азотной кислоты, доля нейтральных и хорошо экстрагируемых комплексов

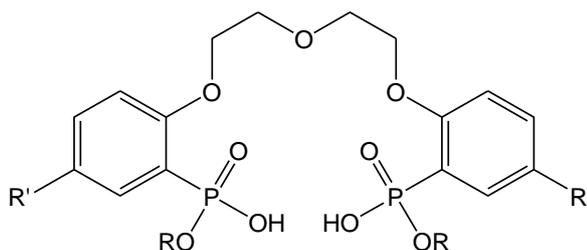
должна увеличиваться, и коэффициент разделения должен плавно расти с увеличением концентрации азотной кислоты. Это наблюдается в ходе эксперимента. При этом важно отметить, что соли с бидентантно-координированными анионами лигандов могут образовывать ассоциированные формы $[UO_2(\mathbf{63})(H_2\mathbf{63})_{n-1}]$ – солей с большим «парашютом», вследствие того, что сам лиганд в растворах существует в виде олигомерных ассоциатов $(H_2\mathbf{63})_n$ (см. раздел 3.4). По аналогии с данными об ассоциации бис(дифосфоновых) кислот, можно предположить, что такие ассоциированные формы, скорее всего, являются циклическими и образуются за счет межмолекулярных водородных связей [146].

Эти выводы согласуются с имеющимися в литературе данными по изучению свойств бисфосоновых кислот и их комплексов [146, 228].

3.4 Зависимость степени ассоциации подандов от природы заместителей

При изучении экстракционной способности фосфорилированных подандов кислотного типа в отношении к актиноидам и лантаноидам, в которых два фосфоновых фрагмента $-P(O)(OAlk)(OH)$ соединены полиэфирной цепочкой, концевыми группировками которого являются орто-фенильные заместители, показано, что наиболее эффективными экстрагентами для разделения *f*-элементов могут быть соединения с диэтиленгликолевой $-(OCH_2CH_2)_2O-$ цепочкой [254, 256]: 2-[(HO)(RO)(O)P]-4-R'-C₆H₄-(OCH₂CH₂)₂-OC₆H₄-4-R'-2-[P(O)(RO)(OH)], где R = Et, Bu, R' = H, Et. При экстракции из 0,04 моль/л раствора азотной кислоты в 1,2-дихлорэтан этими подандами коэффициенты распределения (D_{Ln}) лантаноидов не превышают 0,1, в то время как величины *D* для урана и тория достигают 40-450. Установлено, что подавляющее большинство исследованных

соединений можно разделить на две группы в зависимости от величин коэффициентов распределения для урана и тория. В первой группе соединений $D_U = 40-50$, $D_{Th} = 6-40$, а во второй – $D_U = 80-160$, $D_{Th} = 440-450$, при этом суммарное количество атомов углерода в заместителях при фосфоре и в арильных кольцах для соединений первой группы находится в интервале от 4 до 8, а во второй – от 12 до 14.

**60, 65**

R = Et, R' = H (**60**); R = Bu, R' = Et (**65**)

Ранее [254, 256] высказали предположение, что основной причиной различий в эффективности экстракции актинидов между двумя группами поданд является различие в их гидрофильно-липофильных свойствах, что приводит к более высокой степени самоассоциации (агрегирования) поданд второй группы по сравнению с первой. При изучении экстракционных свойств выявили [256] что, уран экстрагируется в виде нормальных солей состава $[UO_2(L)]^0$, где L^{2-} — анион соответствующего поданда. Поскольку наиболее вероятно, что в неводных растворителях поданды, представляющие собой, по сути, двухосновные кислоты, существуют в форме олигомерных ассоциатов $(H_2L)_n$, то при экстракции следует ожидать образования ассоциатов вида $[UO_2(HL)_2(H_2L)_n]^0$ и $[UO_2(L)(H_2L)_n]^0$. Подобные заключения справедливы и для катиона Th^{4+} . В то же время для катионов нечетной валентности (Ln^{3+}) более вероятно образование экстрагируемых солей смешанного состава с участием нитрат-ионов [256], присутствие которых в составе комплексов существенно снижает липофильность последних. При схожем строении экстрагируемых частиц степень агрегации поданда (n)

должна оказывать существенное влияние на его экстракционную способность. Для проверки этого предположения было исследовано самоассоциирование подандов, относящихся к двум различным группам. Молекулярные свойства были изучены методом диффузии. Методом диффузии были определены степени ассоциации подандов **60** и **65**, D_{Th} которых равны 6 и 440, а D_U составляют 50 и 130 соответственно.

Кажущуюся молекулярную массу ассоциатов (M_D) в растворах определяли методом диффузии [257, 258], измеряя величину коэффициента диффузии (D_C) и парциального удельного объема (\bar{V}) в растворах лиганда определенного содержания при температуре $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Согласно методике эксперимента и расчетов, подробно описанной ранее в работах [259, 260]. Скорость вращения ротора центрифуги 4000-6000 об/мин, плотность растворителей при 25°C : вода [261] – $0,997 \text{ г/см}^3$, дихлорэтан – $1,2508 \text{ г/см}^3$ (ср. при $24,99^\circ\text{C}$ – $1,2455 \text{ г/см}^3$ [262], $1,2464 \text{ г/см}^3$ [79]), метанол–вода (7 : 1 по объему) – $0,829 \text{ г/см}^3$, ДХЭ, насыщенный водой, – $1,2445 \text{ г/см}^3$ (определены экспериментально). Вязкость растворителей при 25°C : вода [261] – 0,8937 сП, ДХЭ – 0,84 сП, метанол-вода (7 : 1 по объему) – 0,59 сП, ДХЭ, насыщенный водой, – 0,841 сП (определены экспериментально).

Форма градиентных кривых в растворах 1,2-дихлорэтана и водного метанола близка к гауссовой, что позволяет определять кажущиеся молекулярные массы частиц с погрешностью 5%.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре с фурье-преобразованием «Bruker Tensor 37» (300 сканирований, разрешение 2 см^{-1}) в суспензии в вазелиновом масле или в таблетках с KBr в диапазоне $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ для твердых образцов и в диапазоне $950\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ для 0,01 М растворов в ДХЭ, используя кювету толщиной 0,03 мм (KBr).

Поданды **60** и **65** соотнесены к двум различным группам исследуемых фосфорилподандов D_{Th} для них равны 6 и 440 соответственно. Поданд **60** и поданд **65** отличаются количеством атомов углерода в своих заместителях. В

поданде **60** сумма атомов углерода в заместителях равна 4, а в поданде **65** - 12.

Меньшая липофильность поданда 60 была выявлена при попытке приготовить его раствор в 1,2-дихлорэтано. Из-за того, что поданд 60 нерастворим в 1,2-дихлорэтано в количестве, необходимом для проведения измерений, для сравнительного исследования молекулярных характеристик этих подандов был использован смешанный растворитель метанол-вода (7:1 по объему). Экспериментально измеренные значения коэффициентов диффузии D_C и парциального удельного объема \bar{V} были использованы для определения кажущейся молярной массы ассоциата M_D , а также числа молекул в ассоциате $n = M_D/M$, и в особенности коэффициента поступательного трения $f_{сф}$ и радиуса $R_{сф}$ сферической частицы по уравнениям (17) и (18) [259, 260].

$$M_D = \frac{\left(\frac{kT}{D_C^2 \pi \eta_0}\right)^3}{\left(\frac{6\bar{V}}{\pi N_A}\right)} \quad (17)$$

(18)

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура (К), η_0 – вязкость растворителя, N_A – число Авогадро.

Данные, определенные в ходе эксперимента, а также рассчитанный объем сферической частицы ($V_{сф}$) для водно-метанольных растворов подандов **60** и **65** представлены в таблице 49, а для растворов поданда **65** в 1,2-дихлорэтано и 1,2-дихлорэтано, насыщенном водой, – в таблице 50.

Как видно из таблицы 49, степень ассоциации и поведение подандов **60** и **65** существенно различаются при исследовании в одном и том же интервале концентраций. Ассоциаты фосфорилподанда **60** изображают собой тримеры и практически не разрушаются при разбавлении ($n \approx 3$). Степень ассоциации поданда **65** гораздо выше и значительно зависит от его концентрации ($n = 32-14$). Парциальный удельный объем частиц фосфорилподанда **60** ($\bar{V} = 0,867 \text{ см}^3/\text{г}$) характеризует более плотную структуру молекулы **60** по сравнению с подандом **65** ($\bar{V} = 0,968 \text{ см}^3/\text{г}$). Диаметр мицелл (при условии отсутствия растворителя в объеме частиц и их сферической формы) у фосфорилподанда **60** также меньше ($\sim 1,5 \text{ нм}$), чем у поданда **65** ($3,4-2,6 \text{ нм}$).

Таблица 49 - Степень ассоциации подандов **60** и **65** в водно-метанольных растворах (1 : 7 по объему)

С/мг/мл (С/моль/л)	$D_c \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}$, см	, см	$V_{\text{сф}} \cdot 10^{21}$, см^3	M_D , г/моль	n
Поданд 60 ($\bar{V} = 0,867 \text{ см}^3/\text{г}$)						
5 (0,010)	4,47	0,919	0,826	2,36	1640	3,4
4 (0,008)	4,61	0,893	0,803	2,17	1510	3,2
3 (0,006)	4,92	0,835	0,751	1,77	1230	2,6
Поданд 65 ($\bar{V} = 0,968 \text{ см}^3/\text{г}$)						
5 (0,0085)	2,27	1,81	1,63	18,2	19200	32,3
4 (0,0068)	2,63	1,56	1,4	11,5	12100	20,6
3 (0,0051)	3,02	1,37	1,23	7,8	8300	14,2

Таблица 50 - Степень ассоциации поданда **65** в растворах в ДХЭ и в ДХЭ, насыщенном водой

С/мг/мл (С/моль/л)	$D_c \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}$, см	, см	$V_{\text{сф}} \cdot 10^{21}$, см^3	M_D , г/моль	n
Дихлорэтан						
5 (0,0085)	1,12	3,54	1,5	14,3	9950	17,1
4 (0,0068)	2,92	1,5	1,37	10,7	6550	11,2
Дихлорэтан, насыщенный водой						
5 (0,0085)	1,22	3,37	1,43	12,3	12,7	12,7
4 (0,0068)	1,54	2,66	1,15	6,1	6,3	6,3

Парциальный удельный объем частиц поданда **65** в 1,2-дихлорэтаноле и в 1,2-дихлорэтаноле, насыщенном водой, составляет $\bar{V}=0,964$ см³/г. Значения D_C для растворов в 1,2-дихлорэтаноле и в 1,2-дихлорэтаноле, насыщенном водой, с концентрацией 3 мг/мл (0,0051 моль/л) не удалось определить из-за низкой интенсивности пика.

При изменении растворителя степень агрегации изменяется. В дихлорэтаноле и дихлорэтаноле с водой фосфороподанд **65** агрегирован меньше, чем в метаноле с водой (таблица 50). В этих растворах поданд **65** присутствует в форме агрегатов, состоящих из 17–11 и 13–6 молекул, и степень агрегирования также зависит от концентрации и снижается при разбавлении. Предполагаемый диаметр мицелл составляет ~2–3 нм, если считать, что агрегаты представляют собой сферические частицы. Важно отметить, что частичный удельный объем молекул поданда **65** остается практически неизменным при смене растворителя. В 1,2-дихлорэтаноле и в 1,2-дихлорэтаноле, насыщенном водой, и в водном метаноле он составляет 0,964; 0,964 и 0,968 см³/г соответственно, что говорит о примерно одинаковой закрученности молекул, несмотря на возможное различие в строении мицелл. В случае раствора в 1,2-дихлорэтаноле, вероятнее всего, поданд **65** формирует мицеллы через Н-связи между Р(О)ОН-группами, и эти группы, вместе с кислородными атомами оксиалкильных мостиков, располагаются во внутренней области мицеллы. В водной метанольной среде, эти группы, скорее всего, находятся не внутри, а вне мицеллы.

Сопоставление данных ИК-спектров твердых образцов и растворов подандов **60** (0,006 моль/л) и **65** (0,01 моль/л) в 1,2-дихлорэтаноле свидетельствует о сохранении сильных Н-связей в растворах с участием групп Р(О)ОН. При ИК-спектроскопии полосы валентных колебаний связей Р=О (1217 см⁻¹), Р-О (1250 см⁻¹), РОН (998 см⁻¹), наблюдаемые в спектрах твердых образцов, практически не сдвигаются в спектре раствора. Характерная широкая полоса колебаний ОН-групп, вовлеченных в сильные

Н-связи, в спектрах твердых образцов регистрируется при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ и несколько сдвигается в спектрах растворов ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$). Две полосы при 2560 и 2260 см^{-1} , также отвечающие колебаниям групп P(O)(OH) и обычно наблюдаемые вместе с полосой при $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, регистрируются только в спектрах твердых образцов, так как в этой области велико поглощение растворителя – 1,2-дихлорэтана. Полученные спектроскопические данные хорошо согласуются с данными для аналогичного поданда $(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, Ассоциация которого подтверждена данными РСА [239], и для алкилендифосфиновой кислоты $(\text{HO})(\text{EtBuCH}_2\text{O})(\text{O})\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CHBuEt})(\text{OH})$, существующей по данным осмометрии в $0,1-0,005$ моль/л растворах толуола в виде тримеров [146, 224].

Образование различных ассоциированных форм в неводных средах характерно для органических кислот. Большинство карбоновых кислот существует в виде димеров, связанных прочными водородными связями между карбоксильной группой и кислородом спиртовой группы [264]. Очень прочные димеры также образуют фосфиновые кислоты $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ [263].

Известно, что структурными аналогами фосфоорганических подандов являются бисфосфоновые кислоты, которые отличаются от подандов структурой мостика между фосфоровыми группировками $\text{HO}(\text{O})(\text{RO})\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{O})(\text{OR})\text{OH}$ и $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, в органических растворах образуют агрегаты с числом частиц 3, 6 и т.д. в зависимости от концентрации и типа растворителя [145, 146, 219, 220, 223-225, 266, 267]. Значительное влияние на агрегированное состояние бисфосфоновых кислот имеет длина алкиленовой цепочки [146, 224]. В работе подробно исследовано влияние агрегированного состояния алкиленбисфосфоновых кислот на извлечение металлов и образование водородных связей в агрегатах кислот. [219-225]. Очевидно, что агрегирование фосфоросодержащих кислотных подандов должно также

оказывать влияние на извлечение металлов, что и наблюдается в экспериментах [256, 256].

Таким образом, исследование агрегированного поведения родственных фосфоросодержащих кислотных подандов 60 и 65 показывает, что разное общее количество углеродов в заместителях фосфора и ариловых фрагментах значительно влияет на степень агрегирования и ее зависимость от концентрации раствора. Согласно данным ИК-спектроскопии, формирование наноагрегированных структур обоих соединений происходит через межмолекулярные водородные связи между P(O)ОН группами, причем степень агрегированности подандов **60** и **65** отличается почти в десять раз. Эти данные позволяют объяснить необычайно большое различие в экстрагирующей способности исследованных подандов, которое обусловлено не только различными липофильными свойствами, но и различной способностью к формированию мицелл (самоассоциации).

3.5 Сорбционное разделение урана(VI), тория(IV) и РЗЭ(III) с использованием с фосфорилсодержащих подандов кислотного типа

Экстракция является эффективным методом концентрирования и избирательного выделения лантаноидов и актиноидов. Однако в последние годы наблюдается устойчивая тенденция к преимущественному использованию более технологичных сорбционных методов для отделения f-элементов. Для этого необходимы эффективные сорбционные материалы. Среди известных типов сорбентов особый интерес вызывают синтетически доступные импрегнационные сорбенты, получаемые путем нековалентной фиксации органических экстрагентов на поверхности макропористых

носителей [270-272]. Сорбционные свойства импрегнированных сорбентов в значительной степени зависят от экстракционной способности используемого экстрагента по отношению к ионам извлекаемых металлов [273, 274]. Поэтому поиск и исследование свойств новых, высокоэффективных экстрагентов является важной задачей для разработки как экстракционных, так и сорбционных технологий выделения и очистки ряда важных промышленных элементов. При сравнении экстракционной активности фосфорилподандов в отношении урана(VI), тория(IV) и лантана(III) обнаружено, что соединения на основе диэтиленгликоля в качестве линкера, представляют большой интерес для применения как в виде селективных экстрагентов для разделения актинидов и лантаноидов в процессе жидкостной экстракции, так и в качестве составляющих неподвижной фазы импрегнированных сорбентов для экстракционно-хроматографического разделения U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu(IV) [275, 276], ^{99}Mo [277] из растворов, полученных при переработке отработанного ядерного топлива.

В данной работе исследуется возможность применения фосфорилподандов кислотного типа на примере **64** - соединения с диэтиленгликолевой полиэфирной цепью, которая разделяет концевые орто-фенильные группы с этиленовыми замещающими группами в ароматическом кольце, а также этиленовыми группами при фосфорильной группе, для сорбционного отделения U(VI), Th(IV) и редкоземельные элементы (РЗЭ) из азотнокислых растворов. Содержание **64** в исследованных сорбентах составляло 33 масс. %. В качестве носителя использовали макропористый сополимер стирола с дивинилбензолом «LPS-500» производства ООО «Техносорбент» г. Москва, со следующими характеристиками:

- размер фракций: 40-70 мкм;
- площадь поверхности: 700-800 м² на 1 г носителя;
- объем пор 2,0 мл на 1 г носителя;

-диаметр пор 5-50 нм.

Методика импрегнации макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом фосфорилподандами. В стакан емкостью 250 см³ помещали раствор 3,3 г фосфорилподанда в 100 см³ хлороформа (ч.д.а.), затем добавляли 6,7 г гранулированного полимера «LPS-500». Полученную смесь тщательно перемешивали 2 часа на магнитной мешалке, затем удаляли растворитель в роторном испарителе, остаток сушили при комнатной температуре в вытяжном шкафу до сыпучего состояния (8-10 ч). Выход сорбента составил 10,0 г (100%).

Исследования сорбции актиноидов и лантаноидов проводились в статическом режиме, используя растворы, содержащих 0,1 ммоль/л нитратов урана(VI), тория(IV) и РЗЭ(III) в 0,052 моль/л и 3,52 моль/л HNO₃. При этом масса сорбента составила 200 мг, объем раствора 100 мл. Концентрацию U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICP-MS) с использованием масс-спектрометра PlasmaQuad (VG Elemental, Великобритания).

Коэффициенты распределения при сорбции ($D =$

) определяли при объеме раствора V 100 мл, m 200 мг сорбента и металла (0,1 ммоль/л в водной фазе).

Сорбент, полученный с использованием экстрагента **64**, обладает хорошими сорбционными характеристиками при извлечении U(VI), Th(IV) и Nd(III) как из индивидуальных растворов, так и из смеси в азотнокислых средах с концентрацией 0,052 моль/л и 3,52 моль/л. Исследование зависимости коэффициента распределения Th(IV), U(VI) и Nd(III) в фазу

сорбента от времени контакта показало, что перемешивания в течение 30 мин достаточно для установления равновесия в системе (рисунок 87).

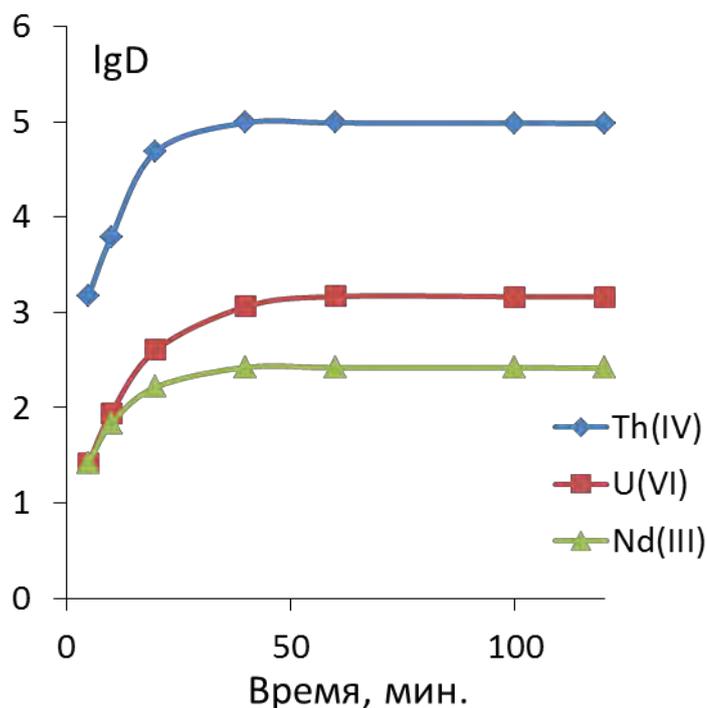


Рисунок 87 - Зависимость коэффициентов распределения урана(VI), тория(IV) и неодима(III) от времени перемешивания фаз при сорбции из 3,52 моль/л HNO_3 . Масса сорбента 200 мг, объем исходного раствора 100 мл, объем пробы на анализ 0,5 мл.

По данным полученным из рисунка 87 рассчитали статическую обменную емкость (СОЕ, мг/г) сорбентов и степень извлечения (Е, %) при сорбции тория(IV), урана(VI) и неодима(III). Расчет СОЕ сорбентов нами проводился по стандартной методике [94].

$$(19)$$

$$(20)$$

где g – масса сухого сорбента, г

V – объем раствора, л

$C_{\text{исх}}$ – концентрация металла в исходном растворе, мг/л

$C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация металла в растворе, мг/л

Таким образом, СОЕ сорбента с **64** на основе макропористого полимера LPS-500 для тория(IV) составила 11,36 мг/г, для урана(VI) – 8,75 мг/г, для неодима(III) – 2,48 мг/г в условиях проводимого эксперимента. Степень извлечения при сорбции тория(IV) составила 99,5%, для урана(VI) – 75%, для неодима(III) – 35% в условиях проводимого эксперимента (масса сорбента 200 мг, объем исходного раствора 100 мл).

Следующим этапом были исследованы селективные свойства сорбента с **64** на основе макропористого полимера LPS-500. Для этого исследовали сорбцию в статическом режиме из смеси Th(IV), U(VI) и РЗЭ(III) из растворов 0,052 моль/л и 3,52 моль/л HNO₃ (рисунок 88).

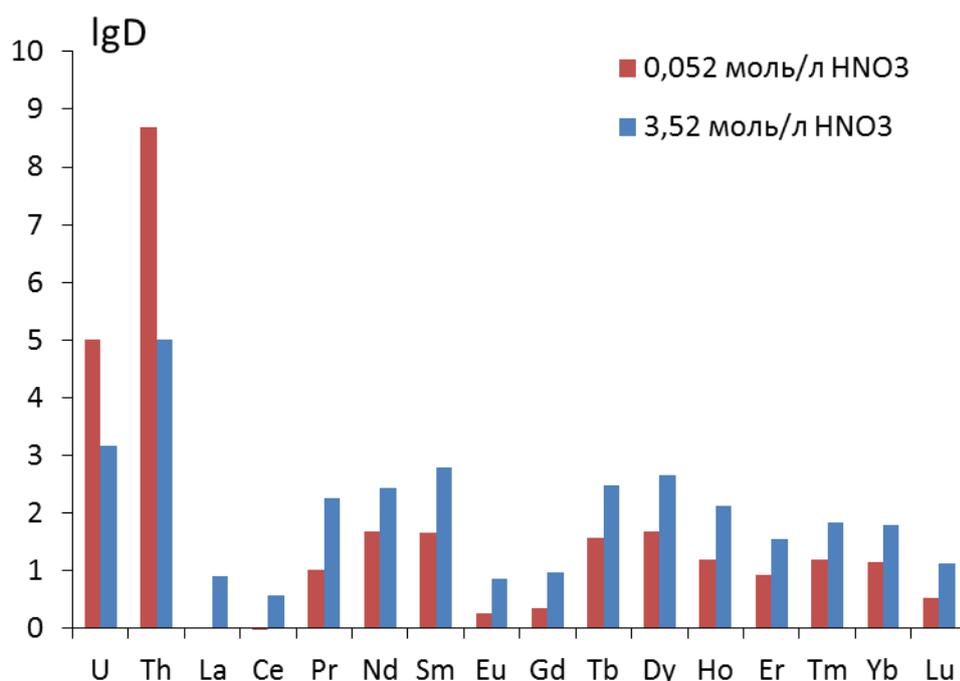


Рисунок 88 - Коэффициенты распределения урана(VI), тория(IV) и РЗЭ(III) при сорбции из 0,052 моль/л и 3,52 моль/л раствора HNO₃ в статическом режиме. Масса сорбента 200 мг, объем раствора 100 мл.

Характер зависимости степени извлечения Th(IV) и U(VI) от концентрации HNO₃ в водном растворе аналогичен наблюдаемому при жидкостной экстракции этих элементов (разделы 3.1 и 3.2). Коэффициенты

распределения сорбции урана(VI) и тория(IV) падают с ростом концентрации кислоты в исходном растворе, так при сорбции из 0,052 моль/л HNO_3 $\lg D_U$ составил 4,99, а тория – $\lg D_{Th}$ 8,69, тогда как при сорбции уже из 3,52 моль/л HNO_3 $\lg D_U$ составил 3,17, а тория – $\lg D_{Th}$ 4,99. При этом следует отметить, что с ростом концентрации HNO_3 в фазу сорбента лучше извлекаются трехвалентные РЗЭ.

Исследованный сорбент обладает высокой селективностью при извлечении и разделении U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III). При твердофазном извлечении металлов из раствора 3,52 моль/л HNO_3 $\beta_{U/Eu} = 202$, а в случае 0,052 моль/л HNO_3 $\beta_{U/Eu} \approx 55000$ при $V/m = 500$ мл/г. Коэффициент разделения урана(VI) и тория(IV) при сорбции из 3,52 моль/л HNO_3 составил $\beta_{Th/U} = 66$, а при 0,052 моль/л HNO_3 $\beta_{Th/U} \approx 5050$. Следует отметить, что с ростом концентрации азотной кислоты в исходном растворе селективность снижается.

Данные свидетельствуют о высокой экстракционной способности и селективности фосфорилсодержащих подандов кислотного типа по отношению к U(VI) и Th(IV). Сорбенты, функционализированные этими реагентами, можно использовать для селективного извлечения U(VI), Th(IV) и лантаноидов(III) из азотнокислых сред.

3.6 Бинарная экстракция *f*-элементов кислотными фосфорилподандами и четвертичными аммониевыми основаниями из растворов вскрытия эвдиалита

Ранее была исследована экстракционная способность фосфорилподандов – кислых полуэфир дифосфоновых кислот, по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах [240, 241, 254,

256, 275-277, 279, 280]. Изучено влияние на эффективность экстракции *f*-элементов длины полиэфирной цепочки исследуемого фосфорилподанда, показано, что поданды с фрагментом диэтиленгликоля в качестве полиэфирной цепи обладают наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к урану и торью в азотнокислых средах. При этом существенное влияние на извлечение *f*-металлов оказывает введение алкильных групп в концевые фрагменты молекулы фосфорилподанда, которые увеличивают липофильность молекулы, а также улучшают совместимость с растворителем.

На основе полученных результатов в для 1,5-бис[2-(гидроксиэтоксифосфорил)-этилфеноксид]-3-оксапентана (**64**) были рассчитаны факторы экстракционного разделения U/La и Th/La элементов (таблица 51) при концентрации 0,04 моль/л HNO₃.

Таблица 51 - Факторы разделения пар урана(VI) – лантана(III) и тория(IV) – лантана(III)

Концентрация лиганда, моль/л	f(U/La)	f(Th/La)
0,01	4200	60000
0,001	14200	14333

Как видно факторы достаточно высоки, что создало предпосылки применить этот лиганд для извлечения урана и тория из растворов переработки эвдиалита с целью эффективного и селективного выделения урана и тория.

Описаны примеры применения и бинарных экстрагентов, которые представляют собой стехиометрические смеси катионо- и анионообменных экстрагентов [281-287]. Бинарная экстракция солей металлов имеет преимущество, приводящее к увеличению эффективности и селективности выделения и разделения металлов, близких по химическим свойствам.

Немало важным аспектом в экстракционных системах является то, что в случае метода бинарной экстракции снижается растворимость экстрагентов и экстрагируемых комплексов в водной фазе. При этом в случае бинарной экстракции увеличивается совместимость органических лигандов и комплексов с растворителем, а также улучшается расслаивание фаз, не требующее дополнительного использования модификаторов [281].

Ранее была изучена экстракция урана(VI), тория(IV) и лантана(III) в 1,2-дихлорэтан бинарными экстрагентами, полученными на основе стехиометрических смесей дифосфоновых кислот – 1,5-бис[2-(диоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентана или 1,5-бис[2-(диоксифосфорил)-п-этилфенокси]-3-оксапентана и триоктиламина [288]. Показано, что бинарный экстрагент на основе 1,5-бис[о-(диоксифосфорил)-п-этилфенокси]-3-оксапентана и триоктиламина количественно извлекает Th(IV) из растворов, содержащих U(VI) и La(III).

В настоящей работе проведена апробация экстракционной системы на основе фосфорилподанда **H₂64** и метилтриоктиламмоний нитрата (**МТОАН**) (рисунок 89) в 1,2-дихлорэтаноле для выделения и концентрирования урана и тория из растворов выщелачивания эвдиалита с целью создания основ промышленной технологии кондиционирования радиоактивных отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья.

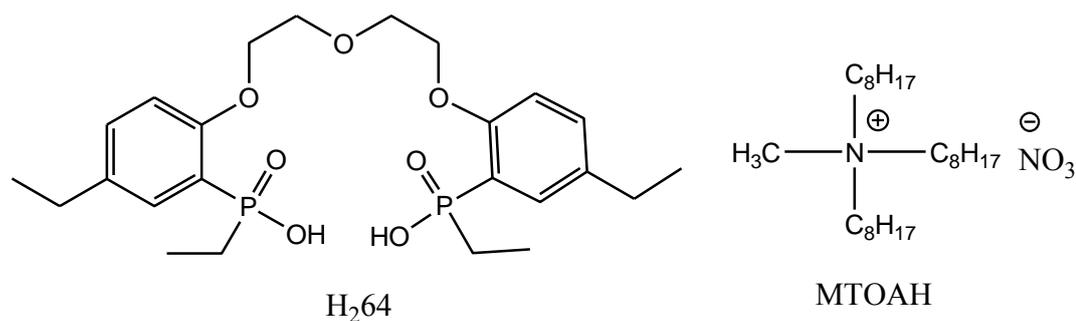


Рисунок 89 - Структуры 1,5-бис[2-(гидроксиэтоксифосфорил)-этилфенокси]-3-оксапентана и метилтриоктиламмоний нитрата.

В качестве минерального сырья использовали – рудный концентрат минерального сырья, обогащенный эвдиалитом, образец представлен ФИЦ КНЦ РАН (Лаборатория Арктической Минералогии и Материаловедения).

Эвдиалит содержит до 2,5 % лантанидов, причем в нем высоко содержание металлов «тяжелой» иттриевой подгруппы. Эвдиалит широко представлен среди минералов месторождений Кольского полуострова, содержит помимо РЗМ ценные цирконий и скандий, а также уран и торий, кроме того, он легко вскрывается кислотами даже без предварительной активации, что упрощает его переработку [164, 166, 167, 172, 173, 176].

Однако при переработке сырья, содержащего редкоземельные и редкие металлы (РЗМ и РМ), как природного, так и техногенного происхождения образуются низкоактивные РАО, обусловленные в основном присутствием эманулирующих урана и тория. Требованиями органов государственного регулирования предусматривается передача этих РАО на хранение с последующим захоронением [289-292], что существенно снижает экономическую эффективность производства концентратов и другой продукции на основе РМ и РЗМ [153].

Вследствие этого необходимо предварительное фракционирование рудных концентратов, позволяющее селективно выделять эманулирующие уран

и торий, а полученный концентрат РЗМ направлять на дальнейшую переработку. Для решения этой задачи часто применяют метод жидкостной экстракции, использующий органические соединения экстрагенты, способные селективно связывать уран и торий в качестве экстрагентов, что позволяет получить растворы РЗМ с низким содержанием U(VI) и Th(IV). В качестве экстрагентов широкое распространение получили фосфорорганические соединения нейтрального, анионного или катионного типа [2, 11]. Бинарные экстрагенты, представляющие собой стехиометрические смеси катионо- и анионообменных экстрагентов, также применяют для выделения и разделения редких металлов [281-287, 293].

Перед проведением экстракционных исследований металлы, содержащиеся в рудном эвдиалитовом концентрате, переводили в раствор выщелачиванием. Сернокислотное выщелачивание эвдиалитового концентрата протекает со значительными потерями циркония и других редких элементов вследствие попадания этих элементов в кремнегели [294]. Образование труднорастворимого кремнегеля также усложняет процесс фильтрации. Формирование плохофильтруемого кремнегелиевого осадка в процессе разложения эвдиалита является главной проблемой в процессе выщелачивания эвдиалитового концентрата. С целью интенсификации извлечения РЗМ, а также урана, тория и других редких металлов из минерала в раствор было решено проводить выщелачивание в азотной кислоте с максимально возможной концентрацией при нагревании.

Выщелачивание рудного эвдиалитового концентрата (10 г) проводили в 13,8 моль/л HNO_3 (Т:Ж=1:10), при перемешивании и температуре 80 °С в течении 72 часов.

При азотнокислотном разложении эвдиалита, в описанных условиях, РЗМ, цирконий(IV), а также эманулирующие уран(VI) и торий(IV) переходят в раствор, и выделяется аморфный хорошо скоагулированный кремнезём, что обеспечивает хорошую фильтруемость пульпы. Также необходимо отметить,

что при выщелачивании в описанных условиях цирконий переходит в раствор в виде ионов Zr^{4+} , содержание оксо-катионов ZrO^{2+} и $Zr_2O_3^{2+}$ в азотнокислом растворе высокой концентрации HNO_3 минимально [179].

Методом рентгенофазового анализа исследовали рудный концентрат эвдиалита, а также сухой остаток после выщелачивания. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku SmartLab Miniflex II в Центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ РАН. Во всех измерениях использовали медный анод, излучение $CuK_{\alpha 1+2}$. Съемку образцов проводили при напряжении на рентгеновской трубке 40 кВ, токе 15 мА, углах отражения 2θ 3–90° с шагом 0,02°, скорость съемки 2°мин⁻¹. Управление экспериментом, включая сбор данных, проводилось с использованием программного обеспечения PDXL. Перед проведением съемки образец тщательно перетирался в агатовой ступке, далее полученный порошок помещался в стеклянную кювету. Фазовый анализ проводили с использованием базы порошковых данных PDF-4. Количественный анализ проводили методом Ритвельда с использованием программного комплекса RietveldToTensor [307], а также международной базы структурных данных ICSD (ICSD, 2021).

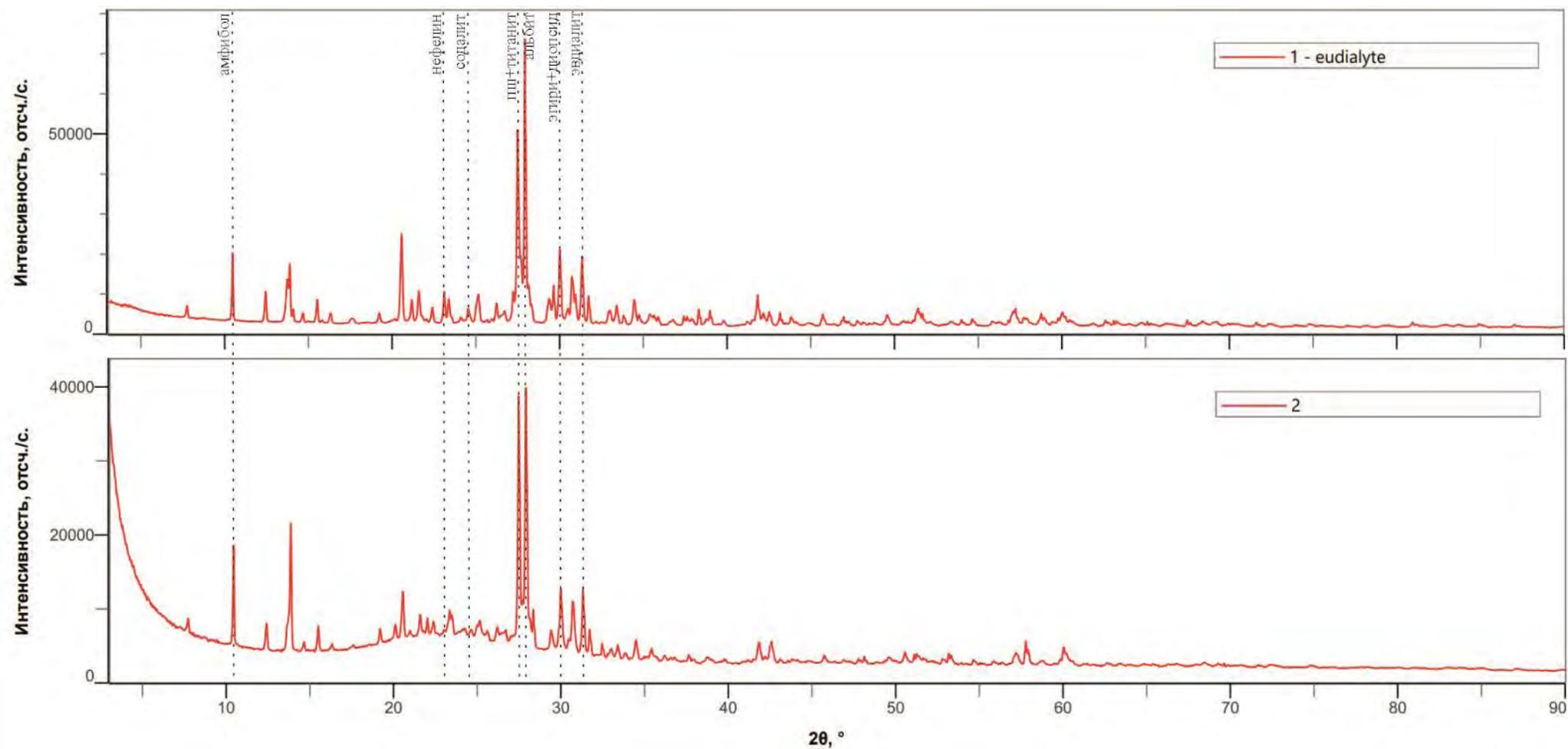


Рисунок 90 - Дифрактограммы эвдиалитового концентрата (1) и остатка после выщелачивания (2).

На рисунок 90 представлены дифрактограммы образцов, пунктирными линиями отмечены самые интенсивные пики, соответствующие каждому минералу.

В результате обработки профилей было выявлено, что после выщелачивания из эвдиалитового концентрата пропадает лопарит и нефелин, при этом силикатная часть нефелина аморфизуется, что проявляется в виде гало. Эвдиалита становится меньше на ~25%. Визуально, по пикам, кажется, что альбита становится меньше чем калиевых шпатов (микроклина и ортоклаза), но при количественном анализе этого не видно. Причина этого неясна, на $2\theta = 27,9$ пик альбита не накладываются другие минералы, то же самое видно на $2\theta = 14$. В таблице 52 приведены результаты количественного анализа

Таблица 52 - Результаты РФА эвдиалитового концентрата (1) и остатка после выщелачивания (2)

Минерал	1 – эвдиалитовый концентрат, %	2 – остатки после выщелачивания, %
Эвдиалит	38	29,6
Ортоклаз	21,1	26,7
Альбит	9,2	16,1
Микроклин	6,5	7,7
Нефелин	12,8	-
Амфибол	3,4	4,8
Эгирин	4,2	10,2
Диопсид	2	2,8
Содалит	1,7	0,3
Титанит	0,7	1,8
Лопарит	0,4	-

Таблица 53 - Содержание элементов в растворе после выщелачивания рудного эвдиалитового концентрата

Элемент	Пределы обнаружения (ПО), мг/л	Содержание элементов в растворе после выщелачивания эвдиалита, мг/л	Элемент	Пределы обнаружения (ПО), мг/л	Содержание элементов в растворе после выщелачивания эвдиалита, мг/л
Li	0,003	0,20	Sn	0,006	0,22
Be	0,001	0,54	Sb	0,003	0,056
B	0,1	0,65	Te	0,005	<ПО
Na	0,6	4153	Cs	0,001	0,086
Mg	0,6	14,9	Ba	0,006	1,3
Al	0,4	2032	La	0,001	72,9
P	2	<ПО	Ce	0,002	159
S	2	33,4	Pr	0,0004	19,4
K	0,6	510	Nd	0,0008	78,5
Ca	0,6	1572	Sm	0,0007	21,6
Sc	0,01	0,63	Eu	0,0006	7,0
Ti	0,2	29,2	Gd	0,0005	21,8
V	0,06	<ПО	Tb	0,0005	4,0
Cr	0,06	0,19	Dy	0,0007	25,3
Mn	0,02	489	Ho	0,0006	5,3
Fe	0,7	701	Er	0,0003	15,0
Co	0,02	0,053	Tm	0,0004	2,3
Ni	0,06	0,17	Yb	0,0006	13,7
Cu	0,07	0,39	Lu	0,0004	1,8
Zn	0,08	4,1	Hf	0,001	44,1
Ga	0,01	<ПО	Ta	0,003	0,016
As	0,01	<ПО	W	0,003	0,050
Se	0,1	<ПО	Re	0,001	<ПО
Rb	0,01	3,3	Ir	0,001	<ПО
Sr	0,005	34,9	Pt	0,001	<ПО
Y	0,005	119	Au	0,001	<ПО
Zr	0,002	2107	Hg	0,002	<ПО
Nb	0,006	<ПО	Tl	0,0003	0,012
Mo	0,005	<ПО	Pb	0,006	27,0
Rh	0,005	<ПО	Bi	0,0009	0,020
Pd	0,007	<ПО	Th	0,0006	2,5
Ag	0,002	<ПО	U	0,0005	2,1
Cd	0,004	<ПО	-	-	-

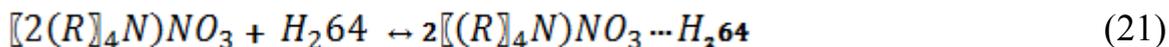
В таблице 53 приведен элементный состав азотнокислого раствора 11,6 моль/л HNO_3 , полученного после выщелачивания рудного эвдиалитового концентрата. Анализ элементного состава жидких проб проводили масс-спектрометрическим методом ИСП-МС с использованием прибора Agilent 7500ce “Agilent Technologies Inc.” (США) с погрешностью определения 4,5%.

Анализ состава органической фазы не проводили. Содержание элементов в органической фазе определяли по разности.

После выщелачивания рудного эвдиалитового концентрата азотнокислый раствор металлов (таблица 52) разбавили в четыре раза (2,84 моль/л HNO_3) и полученный раствор использовали в экстракционных экспериментах с раствором экстрагента в 1,2-дихлорэтано, приготовленного следующим образом. Соотношение фосфорилподанда **H₂64** и **МТОАН** в растворе 1,2-дихлорэтана составляет 1:2, при этом концентрация **H₂64** в растворе составила 0,05 моль/л.

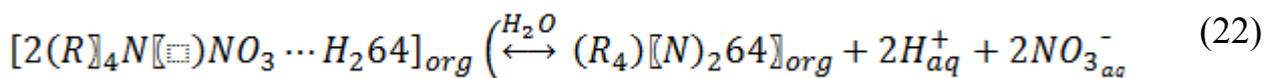
Ранее уже упоминалось, что наряду с традиционными экстрагентами для извлечения и разделения РЗМ применяются бинарные экстрагенты, которые можно классифицировать как ионные жидкости (ИЖ) – органические соли, находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре [281-287, 293].

В гомогенном органическом растворе смесей четвертичного аммониевого основания **R₄NB** и кислотного фосфорилподанда **H₂64** взаимодействие между компонентами определяется водородными связями [281, 285].



В гетерогенных водно-органических системах образуются термодинамически устойчивые ионные пары, состоящие из органического катиона и органического аниона [281, 285]. С добавлением водной фазы в

экстракционную систему анионы минеральной кислоты NO_3^- и ион водорода распределяются в водную фазу вследствие большой энергии их гидратации.



В органической фазе образуется ионная пара $(R_4N)_2\text{64}$, экстракционные свойства которой определяются в основном свойствами органических кислоты и основания [281, 285].

Вследствие того, что растворимость фосфорилподанда $\text{H}_2\text{64}$ в дихлорэтано не превышает 0,01 моль/л, было принято решение проводить экстракцию целевых металлов из раствора вскрытия эвдиалита в виде ионных пар кислотного фосфорилподанда и основного **МТОАН** $[(R_4N)_2\text{64}]$. Вследствие ионного взаимодействия кислотного поданда с основным **МТОАН** улучшается совместимость с растворителем что приводит к росту растворимости поданда в тяжёлом 1,2-дихлорэтано, а также образующихся комплексов при экстракции. Необходимо отметить, что на экстракционную способность четвертичных аммониевых оснований, в частности **МТОАН**, оказывает значительное влияние кислотность среды. Отмечено, что с ростом концентрации ионов H^+ в водной фазе, экстракционная способность **МТОАН** резко снижается. Напротив, в области низких концентраций H^+ способность **МТОАН** к извлечению металлов в органическую фазу возрастает [64]. В условиях эксперимента, описанных в нашем случае, экстракционная способность ионной пары будет определяться исключительно свойствами фосфорилподанда, который экстрагирует *f*-элементы в средах подобных нашим условиям эксперимента [240, 241, 254, 256].

В качестве предварительного эксперимента провели одну ступень экстракции с целью оценить экстракционную способность органической

ионной пары $(R_4N)_264$ в 1,2-дихлорэтано к извлечению ионов металлов в растворе после выщелачивания эвдиалита.

Результаты одной ступени экстракции представлены в таблице 54. Большинство элементов не экстрагируются в органическую фазу (таблица 54), при этом скандий, титан, цирконий, гафний, уран и торий извлекаются в органическую фазу значительно лучше в сравнении с другими металлами.

Таблица 54 - Результаты одной ступени экстракции металлов из раствора вскрытия эвдиалита раствором ионной пары $(R_4N)_264$ в 1,2-дихлорэтано (0,05 моль/л по H_264)

Эл.-г	Исх. р-р, Мг/л	Раф-г, Мг/л	D	Степ. извл, %	Эл.-г	Исх. р-р, Мг/л	Раф-г, Мг/л	D	Степ. извл, %
Li	0,055	0,055	0	0	Sn	0,048	0,009	4,51	81,9
Be	0,14	0,14	0	0	Sb	0,019	0,019	0,04	3,89
B	0,43	0,43	0	0	Te	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Na	1083	1083	0	0	Cs	0,023	0,023	0	0
Mg	3,3	3,3	0	0	Ba	0,30	0,30	0	0
Al	495	495	0	0	La	18,4	18,4	0	0
P	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	Ce	39,7	39,7	0	0
S	8,4	8,2	0	0	Pr	4,9	4,9	0	0
K	119	119	0	0	Nd	19,7	19,7	0	0
Ca	420	420	0	0	Sm	5,0	5,0	0	0
Sc	0,16	0,01	15,1	93,7	Eu	1,6	1,6	0	0
Ti	7,2	2,5	1,93	65,8	Gd	5,4	5,4	0	0
V	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	Tb	0,97	0,97	0	0
Cr	0,16	0,081	0,91	47,7	Dy	6,2	6,2	0	0
Mn	127	127	0	0	Ho	1,3	1,3	0	0
Fe	186	163	0,14	12,5	Er	3,6	3,6	0	0
Co	0,033	0,02	0,67	40,1	Tm	0,53	0,51	0,02	2,1
Ni	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	Yb	3,3	3,2	0,05	4,4
Cu	0,17	0,17	0	0	Lu	0,42	0,40	0,06	5,5
Zn	1,0	1,0	0	0	Hf	10,3	0,090	114	99,1
Ga	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	Ta	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
As	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	W	0,009	0,006	0,53	34,7
Se	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	Re	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Rb	0,81	0,81	0	0	Ir	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Sr	8,5	8,5	0	0	Pt	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Y	29,6	29,6	0	0	Au	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО

Продолжение таблицы 54

Zr	522	4,4	118	99,1	Hg	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Nb	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	Tl	0,003	0,0003	7,96	88,8
Mo	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	Pb	6,7	6,7	0	0
Rh	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	Bi	0,0043	0,0035	0,22	17,9
Pd	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	Th	0,56	0,0006	979	99,9
Ag	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	U	2,0	0,025	78,3	98,7
Cd	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	-	-	-	-	-

Как видно из таблицы 54, скандий, цирконий, гафний, уран и торий извлекаются в органическую фазу за одну стадию практически полностью, вне зависимости исходного содержания этого иона металла в водном растворе, титан извлекает немного хуже, на ~66 %.

Необходимо отметить, что все последующие эксперименты по экстракции проводили только с раствором, полученным при выщелачивании эвдиалита, все анализы растворов после экстракции проводили спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой. Из-за незначительной экстракции щелочноземельных, щелочных, редкоземельных и других тяжёлых металлов, данные по этим элементам не будут представлены, а результаты экстракционных исследований скандия, титана, циркония, гафния, урана и тория будут представлены в полном объеме.

Было целесообразно провести эксперимент по изучению экстракционного равновесия при распределении ионов металлов в органическую фазу двухфазной водно-органической системы, содержащей раствор вскрытия эвдиалита и органический раствор ионной пары $(R_4N)_264$ в 1,2-дихлорэтане, а также получить изотермы экстракции. Экстракционное равновесие урана(VI), тория(IV), гафния(IV) и циркония(IV) изучали методом изменения объемов фаз. Этот метод позволяет оперировать многокомпонентными растворами, не опасаясь, что по какому-либо компоненту не будет достигнуто равновесие. Однако полученная изотерма будет справедлива только в диапазоне концентраций, исследуемых растворов. На рисунке 91 представлена схема изменения объёмов

органической и водной фаз, а также в таблице 55 приведены фазовые соотношения объемов.

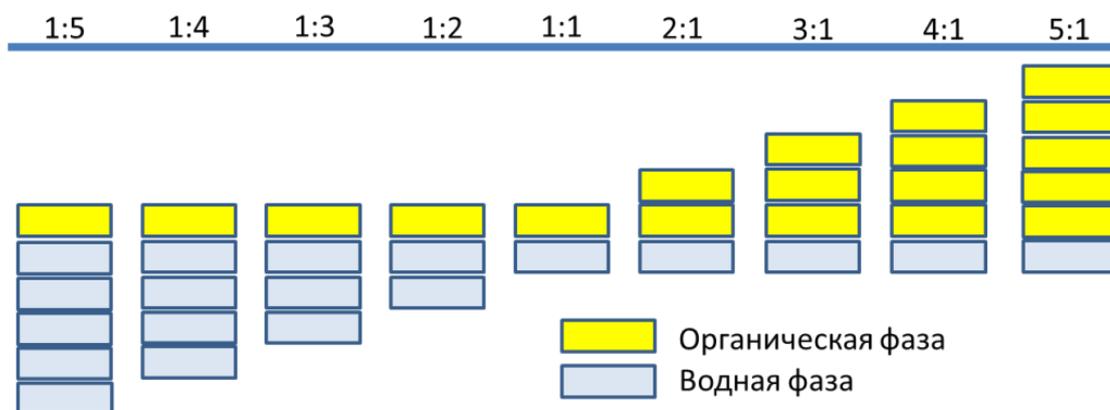
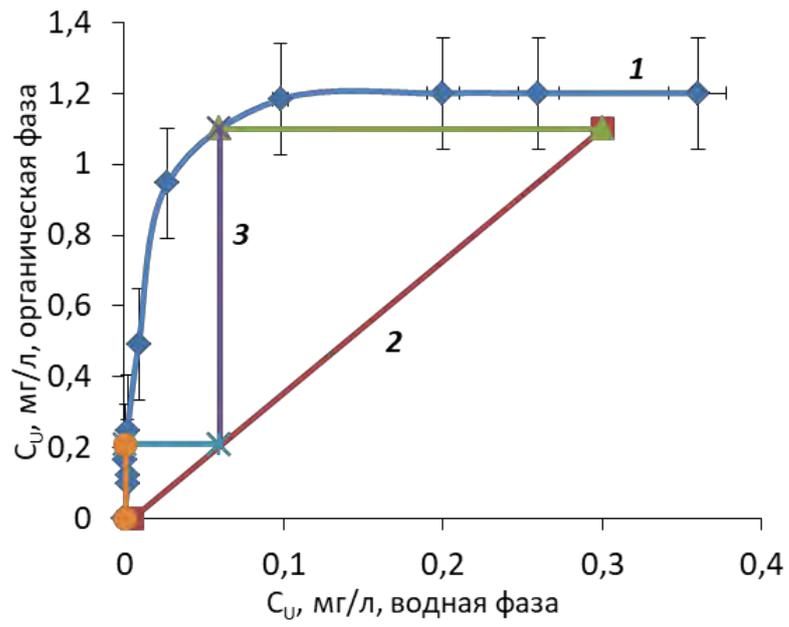


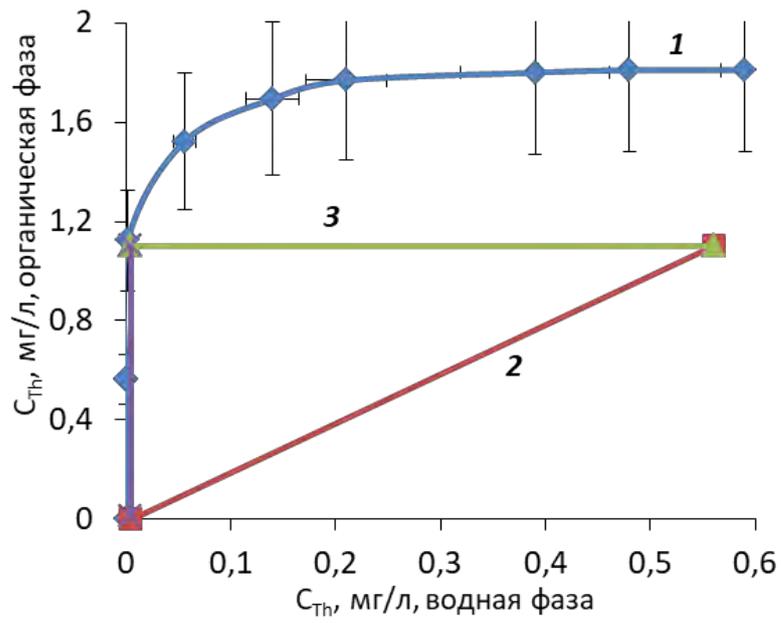
Рисунок 91 - Схема изменения объёмов органической и водной фаз

Таблица 55 - Фазовые соотношения объемов

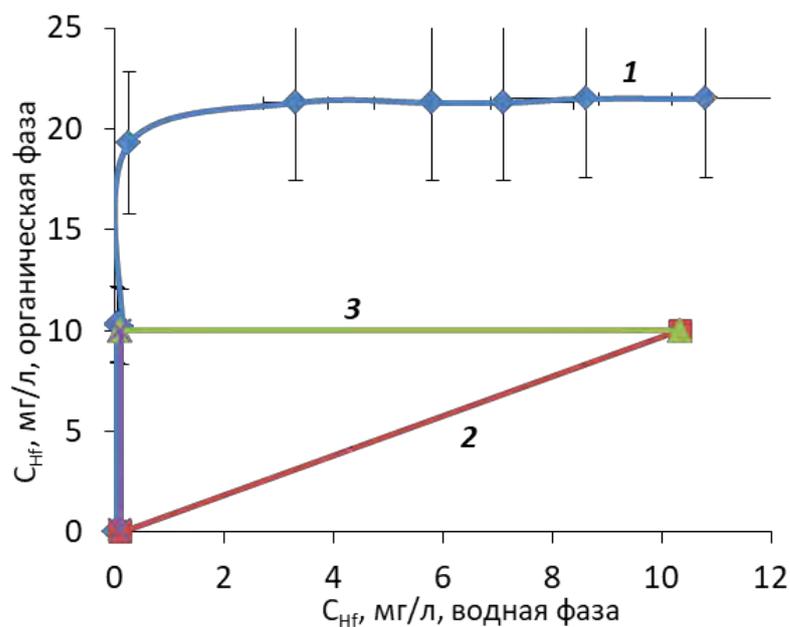
Номер контакта	Объем орг.фазы, мл	Отношение О:В		Объем водн.фазы, мл
		О	В	
1	25	5	1	5
2	20	4	1	5
3	15	3	1	5
4	10	2	1	5
5	5	1	1	5
6	5	1	2	10
7	5	1	3	15
8	5	1	4	20
9	5	1	5	25



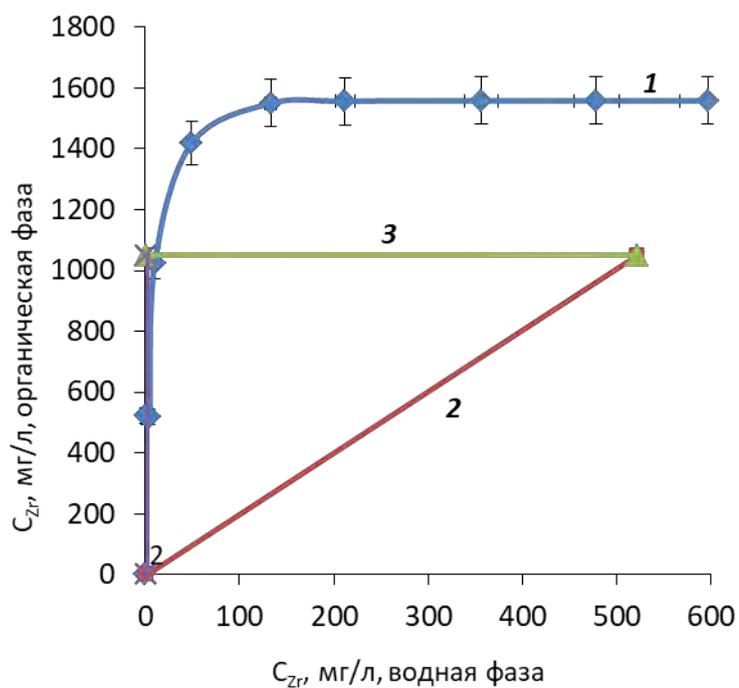
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 92 - Изотермы экстракции U(VI) (а), Th(IV) (б), Hf(IV) (в) и Zr(IV) (г) из раствора вскрытия эвдиалита (2,84 моль/л HNO_3) раствором ионной пары $(\text{R}_4\text{N})_2\text{64}$ в 1,2-дихлорэтане (0,05 моль/л по $\text{H}_2\text{64}$) при 20°C (1), рабочая линия (2), ступени экстракции (3)

На рисунке 92 приведены изотермы экстракции для U(VI), Th(IV), Hf(IV) и Zr(IV). Для скандия и титана в описанных условиях эксперимента не удалось получить изотермы экстракции, т.к. ионы этих металлов экстрагируются практически полностью. Необходимо отметить, что использование ионной пары $(R_4N)_264$ в ДХЭ в качестве экстрагента позволяет сконцентрировать уран(VI) до 1,22 мг/л. Учитывая исходное содержание урана(VI) в растворе 0,5 мг/л, в результате нескольких экстракционных контактов достигается концентрирование более чем в 2 раза. Подобный результат достигается и в случае с торием(IV). Содержание Th(IV) в исходном растворе составляет 0,56 мг/л, по данным полученной изотермы торий за несколько контактов можно сконцентрировать до 1,77 мг/л – т.е. ~ в 4 раза, что вполне согласуется с задачами выделения и концентрирования эманулирующих урана и тория.

В случае гафния(IV) кривая изотермы экстракции выходит на плато с насыщением Hf(IV) в органической фазе до 21,1 мг/л, такой ход графика изотермы возможно связан с насыщением емкости экстрагента, т.к. необходимо учитывать что изотермы экстракции получали с реальными растворами вскрытия эвдиалита. Необходимо отметить, что гафний можно извлечь практически полностью и сконцентрировать ~ в 2 раза, с 10,3 мг/л – до 20 мг/л.

Кривая изотермы экстракции циркония(IV) в тех же условиях эксперимента также выходит на плато. Немало важным фактом является то, что исходная концентрация циркония в растворе составила 522 мг/л. В результате нескольких экстракционных контактов цирконий можно сконцентрировать в органической фазе в 3 раза до 1551 мг/л.

Графический расчет числа теоретических ступеней экстракции U(VI), Th(IV), Hf(IV), and Zr(IV) из растворов вскрытия рудного концентрата раствором ионной пары $(R_4N)_264$ проводили методом Тиле-МакКэба, который сводится к построению равновесной и рабочей линий, а также

ступеней градиента концентраций металла в органической и водной фазах. На рисунке 92 представлены изотермы экстракции целевых U(VI), Th(IV), Hf(IV), и Zr(IV), а также результаты проведенного графического расчета. Рабочая линия построена по данным состава исходного раствора и отношения потоков органической и водной фаз (O:B=1:1). В результате приведенного на рисунке 92 графического расчета было получено: в случае урана(VI) две ступени для полного извлечения из водной фазы. В тоже время для тория, гафния и циркония достаточно одной контактной ступени для количественного извлечения целевых металлов в органическую фазу, содержащую ионную пару $(R_4N)_264$ в 1,2-дихлорэтано (0,05 моль/л по H_264). Согласно проведенному теоретическому расчету мы предположили, что двух ступеней экстракции для полного извлечения U(VI), Th(IV), Hf(IV), и Zr(IV) из растворов вскрытия эвдиалита достаточно. Наше предположение 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 93).

Эксперимент проводили согласно представленной схеме на рисунке 93.

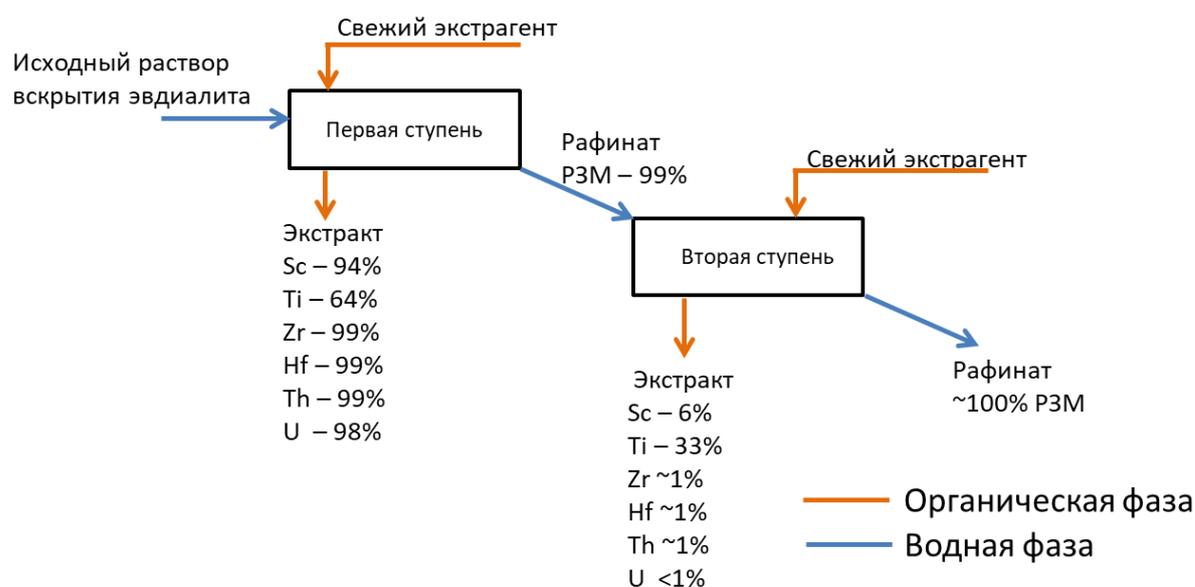


Рисунок 93 - Схема исчерпывающей экстракции в две ступени

В ходе эксперимента экспрессно вели контроль над распределением элементов спектрофотометрически с арсеназо III до постоянного значения оптической плотности при длине волны 650 нм. Результаты исчерпывающей экстракции приведены в таблице 56.

Таблица 56 - Результаты исчерпывающей экстракции металлов из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата органическим раствором ионной пары $(R_4N)_264$ в 1,2-дихлорэтано (0,05 моль/л по H_264) в 1,2-дихлорэтано

Элемент	Исходный раствор, мг/л	Рафинат 1-ой ступени, мг/л	Степень извлечения 1-ой ступени, %	Рафинат 2-ой ступени, мг/л	Суммарная степень извлечения после двух ступеней, %
Sc	0,16	0,01	93,8	< ПО	~100
Ti	7,2	2,5	65,8	0,2	97,2
Zr	522	4,4	99,2	1	99,8
Hf	10,3	0,090	99,1	0,032	99,7
Th	0,56	0,0006	99,9	< ПО	~100
U	2,0	0,025	98,7	0,0033	99,8

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) в первой ступени экстрагируется не более чем на ~66%, а со второй ступенью уже извлекается практически полностью.

Для сопоставления в эффективности и селективности использования экстракционной ионной пары $(R_4N)_264$ по отношению к целевым металлам, в частности к урану(VI) и торию(IV), провели сравнение с коммерчески доступным ТБФ. Для этого провели эксперимент по экстракции в одинаковых условиях из раствора вскрытия эвдиалита. Результаты представлены в таблице 57.

Таблица 57 - Сравнение экстракционной способности ионной пары $(R_4N)_264$ с 30об.% ТБФ в 1,2-дихлорэтано

Эл-т	Исход. раствор, мг/л	Ионная пара $(R_4N)_264$ в 1,2-дихлорэтано (0,05 моль/л по H_264)			1,19 моль/л (30%) ТБФ в 1,2-дихлорэтано		
		Раф-т, мг/л	D	%	Раф-т, мг/л	D	%
Sc	0,161	< ПО	-	~100	0,160	0,004	0,4
Ti	7,20	2,46	1,9	66	7,20	0	0,04
Zr	522,1	4,36	118	99	432	0,21	17,2
Hf	10,33	0,090	114	99	8,60	0,20	16,8
Th	0,564	< ПО	-	~100	0,154	2,7	72
U	1,952	0,025	78,3	99	0,197	8,9	89

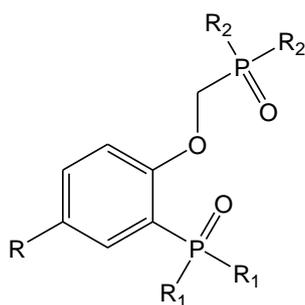
Как видно количественные характеристики при экстракции с исследуемой экстракционной ионной парой значительно выше в сравнении с ТБФ при использовании в одних условиях эксперимента. Степени извлечения при экстракции целевых металлов из раствора вскрытия эвдиалитового концентрата органическим 1,19 моль/л раствором ТБФ в 1,2-дихлорэтано для Zr(IV) и Hf(IV) не превышают 20%, а Sc(III) и Ti(IV) практически не извлекаются. В случае с ураном(VI) и торием(IV) использование раствора ТБФ в качестве экстрагента приводит к степени извлечения актинидов в органическую фазу более чем на 70%. При использовании ионной пары $(R_4N)_264$ (0,05 моль/л по H_264) в 1,2-дихлорэтано целевые металлы извлекаются из раствора вскрытия эвдиалитового концентрата количественно, за исключением титана(IV), степень извлечения которого не превышает 66% в одну стадию.

Таким образом, экстракционная способность ионной пары $(R_4N)_264$ (0,05 моль/л по H_264) в 1,2-дихлорэтано для выделения и концентрирования эманурующих урана(VI) и тория(IV), а также других редких металлов из азотнокислого раствора вскрытия эвдиалитового концентрата значительно выше в сравнении с коммерчески доступным ТБФ. Полученные результаты

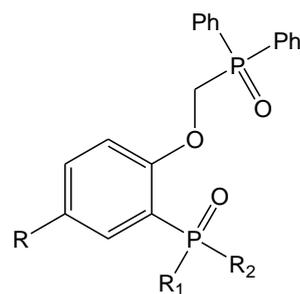
могут стать основами новой промышленной технологии кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья.

3.7 Экстрагенты для извлечения *f*-элементов в ряду производных {2-(диорганилфосфорил)фенокси]метил}диарил-фосфиноксидов

Среди изученных фосфорилподандов 1,4-дифосфорильные соединения нейтрального типа, производные 2-((дифенилфосфорил)метокси)-фенил)дифенил)фосфиноксида **68**, обладают высокой экстракционной способностью по отношению к Am(III), U(IV), Th(IV) и трехвалентным редкоземельным элементам (РЗЭ(III)) [295-297]. Показано влияние природы заместителей при фосфорильной группе на экстракционную способность и селективность по отношению к U(IV) и Th(IV) [298, 299]. Установлено, что диокись тетра(п-толил)[о-фенилен)оксиметилен]дифосфина **68б** является весьма эффективным экстрагентом лантанидов [16].

**68**

- 68**, R=H, R₁=R₂=Ph
68a, R=H, R₁=Bu, R₂=Ph
68б, R=H, R₁=R₂=p-Tol
68в, R=Et, R₁=R₂=Ph

**69-71**

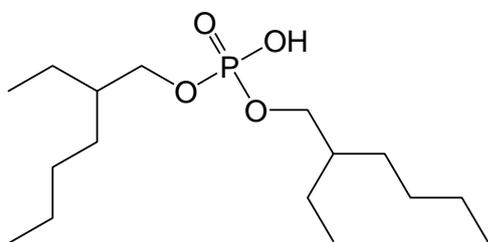
- 69**, R₁=R₂=OEt
70, R₁=OEt, R₂=OH
71, R₁=OH, R₂=OH

Изучена экстракция РЗЭ из азотнокислых растворов в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол–вода с использованием фосфорилподанда **68в**. Показано, что увеличение концентрации HNO_3 с 1 моль/л и выше резко повышает коэффициенты распределения РЗЭ, которые достигают 5,5 для элементов иттриевой подгруппы при концентрации 6 моль/л. Найдено, что РЗЭ иттриевой группы экстрагируются значительно лучше, чем РЗЭ цериевой группы при прочих равных условиях, причем коэффициенты распределения в обеих группах плавно возрастают с увеличением порядкового номера элемента. Методом сдвига экстракционного равновесия показано, что соотношение компонентов в экстрагируемых комплексах M:L независимо от природы РЗЭ равно 1:2. Методом РСА установлено строение комплекса с неодимом, монокристаллы которого были выделены из экстракционного раствора [18] и эрбием [300]. Установлено, что замена одной группы P(O)Ph_2 в молекуле диоксида **68** на алкиламидную группу – C(O)NAlk_2 весьма существенно влияет на экстракцию РЗЭ(III) и Sc(III) [301].

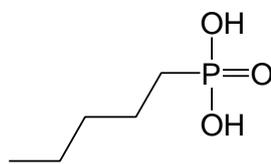
С целью поиска новых эффективных экстрагентов для *f*-элементов проведено сравнительное изучение ряда 1,4-дифосфорильных соединений, включающий 2-((дифенилфосфорил)метокси)-фенилдифенил)фосфиноксид **68** и его аналоги **69-71**, у которых одна группа фосфиноксидного типа заменена на фосфоновые фрагменты.

Выполнены квантово-химические моделирование структур фосфорилподандов **68** и **69-71**, которые впоследствии были подтверждены данными рентгено-структурного анализа. Проведено моделирование строения координационных соединений, исследуемых в данной работе фосфорилподандов с нитратами тория, урана и неодима. Исследована особенность экстракции азотной кислоты и U(VI), Th(IV), Nd(III) а также Ho(III) из азотнокислых растворов в 1,2-дихлорэтан. Проведено сравнение экстракционной способности соединений **68-71** по отношению к U(VI), Th(IV), Nd(III) и Ho(III) с реперными кислотными соединениями бис(2-

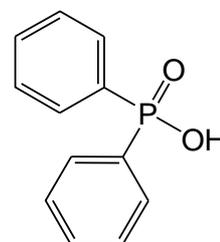
этилгексил)фосфорная кислота (72), амилфосфоновая (73) и дифенилфосфиновая кислоты (74), а также ТБФ (37) и КМФО (1), принадлежащие к классу нейтральных.



72



73



74

Квантово-механические расчеты выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jssc.ru). Все расчеты проводили с использованием программы Природа [302, 303] (функционал PBE0 [304, 305]). Для всех систем использовали разложение электронной плотности во вспомогательном базисе. Геометрии всех соединений оптимизировали без ограничения на симметрию.

Анализ колебательных спектров использовали для идентификации стационарных точек. Расчеты энергетических характеристик проведены с учетом поправки на нулевой колебательный уровень. Для изучения конформационного поведения для всех атомов применяли базисный набор TZ [302]. Для каждого из изученных конформеров были получены значения относительной энергии и свободной энергии Гиббса образования конформеров как разность соответствующих величин для одного соединения. Для изучения структур предполагаемых комплексов с *f*-элементами расчеты проводили с использованием базиса cc-pVDZ [302]. Исходные геометрии молекул базировались на данных PCA.

Рентгеноструктурное исследование подандов 70 и 71. Пригодные для РСА бесцветные прозрачные кристаллы соединений **70** и **71** получены при изотермическом испарении при комнатной температуре растворов соединений в 1,2-дихлорэтано. Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II [100] (излучение MoK α , графитовый монохроматор) при 100 К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [59]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [60]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов [61]. Атомы Н групп CH, CH₂ и CH₃ размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{H}} = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$ для групп CH и CH₂ и $U_{\text{H}} = 1,5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для CH₃. Атомы Н групп OH локализованы из разностного Фурье-синтеза и уточнены с индивидуальными температурными параметрами с ограничением расстояний O–H.

Детали рентгеноструктурного эксперимента и основные кристаллографические данные приведены в таблице 58. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депоненты CCDC 2003557, 2003558.

Структуры соединений **70** и **71** установлены методом РСА. Геометрия молекул и схемы нумераций атомов показаны на рисунках 94 и 95. Межатомные расстояния и валентные углы в окружении атомов Р в обеих структурах близки (таблица 58). В обеих структурах присутствуют внутримолекулярные Н-связи (рисунки 96 и 97, таблица 58). В структуре **70** это слабая связь типа С–Н...О, в структуре **71** – прочная связь типа О–Н...О. За счет прочных межмолекулярных Н-связей типа О–Н...О (таблица 59) в структуре **70** образуются цепочки в направлении [100] (рисунок 98), а в структуре **71** – centrosymmetric димеры (рисунок 99).

В структуре **70** молекулы из соседних цепочек связаны пи-стэкингвым взаимодействием между фенильными кольцами C(11)C(12)C(13)C(14)C(15)C(16) (рисунок 100). Расстояние между плоскостями колец составляет 3,657 Å, расстояние между центроидами колец – 3,910 Å, сдвиг – 1,384 Å.

Таблица 58 - Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **70** и **71**.

Параметр	70	71
Брутто-формула	C ₂₁ H ₂₂ O ₅ P ₂	C ₁₉ H ₁₈ O ₅ P ₂
<i>M</i>	416,32	388,27
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , 4	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4
<i>a</i> , Å	8,0671(13)	13,0212(3)
<i>b</i> , Å	18,393(4)	11,2464(3)
<i>c</i> , Å	14,410(3)	12,5224(3)
β, град	92,309(8)	105,213(1)
<i>V</i> , Å ³	2136,5(7)	1769,54(8)
<i>D_x</i> , г/см ³	1,294	1,457
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0,71073	MoK _α , 0,71073
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	0,40 × 0,10 × 0,10	0,26 × 0,20 × 0,18
θ _{max} , град	27,5	30
Область <i>h, k, l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Число отражений: измеренных/независимых, <i>R_{int}</i>	14159/4729; 0,0759	46482/5118; 0,0325
Число уточняемых параметров	257	243
<i>R(F)</i> , <i>wR(F²)</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0499; 0,0978	0,0312; 0,0794
<i>R(F)</i> , <i>wR(F²)</i> [весь массив]	0,0960; 0,1153	0,0377; 0,0833
<i>S</i>	0,988	1,052
Δρ _{max} , Δρ _{min} , е/Å ³	0,358; -0,418	0,472; -0,268

Таблица 59 - Избранные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах 70 и 71

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	ω , град
70			
P(1)-O(1)	1,4827(18)	O(1)-P(1)-O(2)	113,26(10)
P(1)-O(2)	1,565(2)	O(1)-P(1)-O(3)	114,94(10)
P(1)-O(3)	1,5923(19)	O(1)-P(1)-C(11)	110,93(11)
P(1)-C(11)	1,798(3)	O(2)-P(1)-O(3)	104,87(10)
		O(2)-P(1)-C(11)	110,37(11)
		O(3)-P(1)-C(11)	101,74(10)
P(2)-O(5)	1,5111(17)	O(5)-P(2)-C(1)	106,68(10)
P(2)-C(1)	1,832(3)	O(5)-P(2)-C(21)	115,51(10)
P(2)-C(21)	1,816(3)	O(5)-P(2)-C(31)	111,60(10)
P(2)-C(31)	1,801(2)	C(1)-P(2)-C(21)	106,66(12)
		C(1)-P(2)-C(31)	108,84(11)
		C(21)-P(2)-C(31)	107,29(11)
71			
P(1)-O(1)	1,4969(9)	O(1)-P(1)-O(2)	113,23(5)
P(1)-O(2)	1,5550(9)	O(1)-P(1)-O(3)	114,23(5)
P(1)-O(3)	1,5481(9)	O(1)-P(1)-C(11)	111,50(5)
P(1)-C(11)	1,8002(11)	O(2)-P(1)-O(3)	102,56(5)
		O(2)-P(1)-C(11)	105,51(5)
		O(3)-P(1)-C(11)	109,11(5)
P(2)-O(5)	1,5021(9)	O(5)-P(2)-C(1)	109,58(5)
P(2)-C(1)	1,8219(12)	O(5)-P(2)-C(21)	111,61(5)
P(2)-C(21)	1,7901(11)	O(5)-P(2)-C(31)	112,97(5)
P(2)-C(31)	1,7926(12)	C(1)-P(2)-C(21)	106,09(5)
		C(1)-P(2)-C(31)	108,08(5)
		C(21)-P(2)-C(31)	108,21(5)

Таблица 60 - Водородные связи в структурах **70** и **71**

$D-H...A$	$D-H$, Å	$H...A$, Å	$D...A$, Å	$D-H...A$, град	Операция симметрии для A
70					
O(2)-H(2)...O(5)	0,78(3)	1,78(3)	2,562(2)	177(4)	$1+x, y, z$
C(36)- H(36A)...O(2)	0,95	2,34	3,196(3)	149	
71					
O(2)-H(2)...O(1)	0,80(3)	1,77(3)	2,5725(13)	176(3)	$2-x, 1-y, 1-z$
O(3)-H(3)...O(5)	0,79(3)	1,74(3)	2,5190(12)	169(3)	

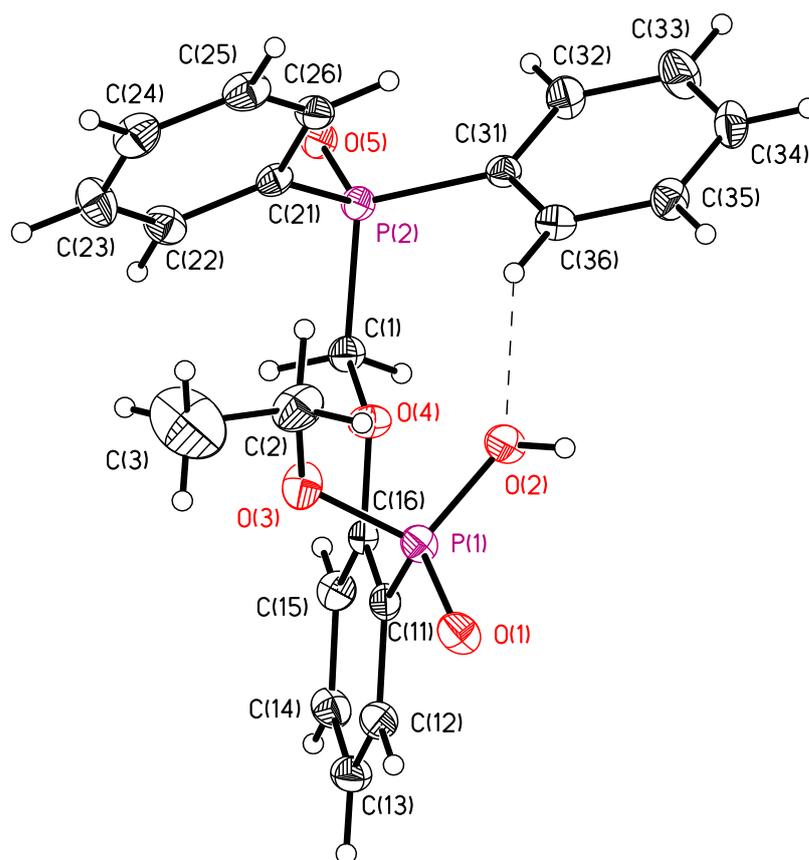


Рисунок 96 - Молекулярная структура **70**. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Атомы Н изображены сферами произвольного радиуса. Н-связь обозначена пунктирной линией.

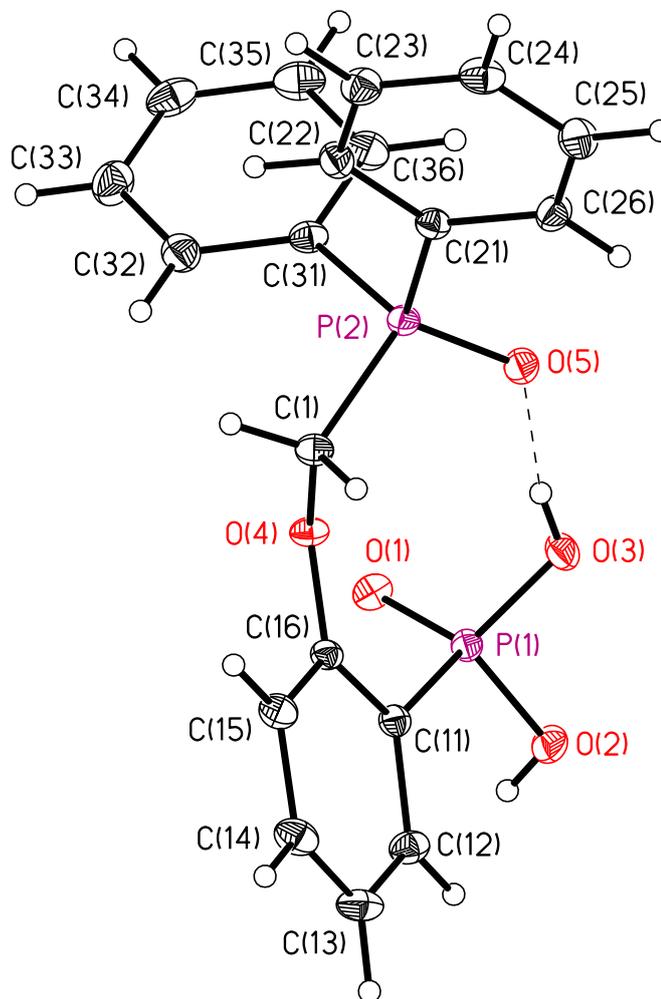


Рисунок 97 - Молекулярная структура **71**. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Атомы Н изображены сферами произвольного радиуса. Н-связь обозначена пунктирной линией.

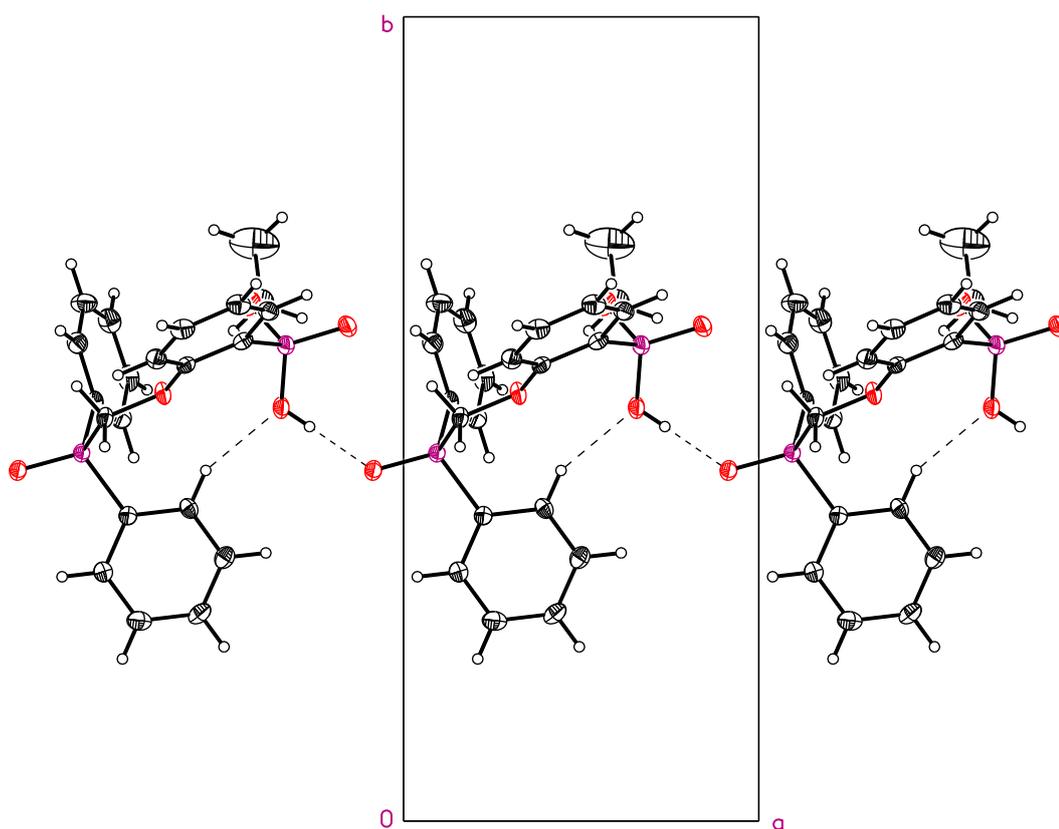


Рисунок 98 - Цепочка, образованная за счет Н-связей, в структуре 70.

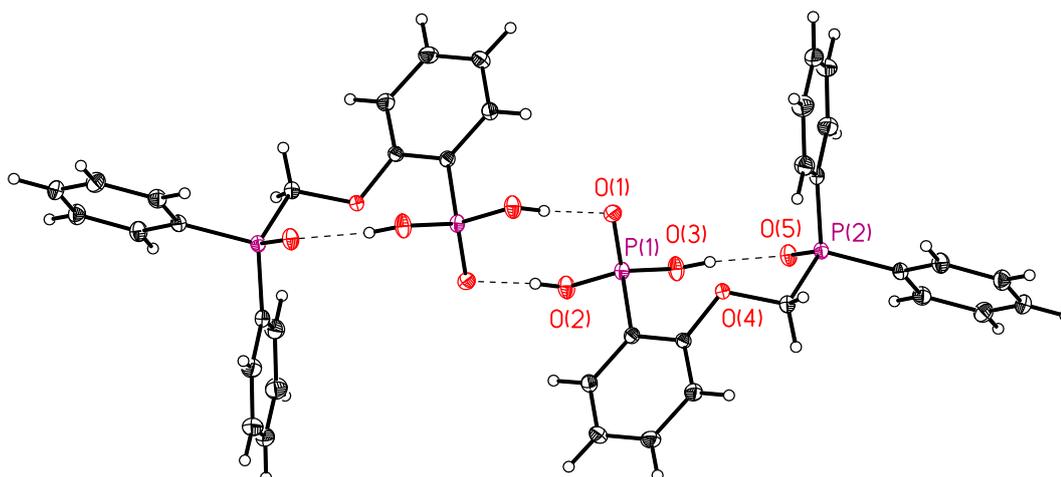


Рисунок 99 - Центросимметричный димер в структуре 71.

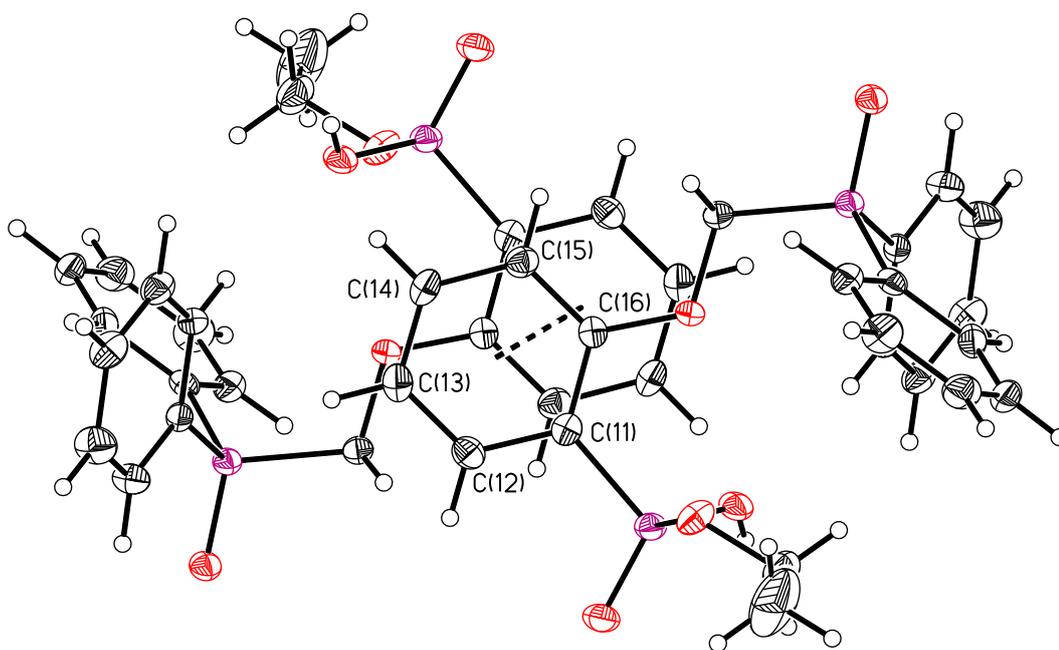


Рисунок 100 - Пи-стэкинг-овое взаимодействие в структуре **70**.

При исследовании экстракции металлов необходимо учитывать влияние среды на лиганд, в нашем случае азотной кислоты. Азотная кислота образует комплексы с органическим лигандом, вследствие этого уменьшается количество свободного экстрагента. В связи с этим необходимо знать коэффициенты распределения азотной кислоты и количественно чтобы охарактеризовать ее связывание с органическим лигандом. Поэтому следующим этапом работы было исследование экстракции азотной кислоты 0,01 моль/л раствором лиганда **70** в 1,2-дихлорэтано (рисунок 101 а и б). Изотерма экстракции HNO_3 0,01 моль/л раствором реагента **70** в 1,2-дихлорэтано не выходит на плато насыщения в изученном диапазоне концентраций HNO_3 (рисунок 101 а). При анализе полученных экспериментальных данных методом сдвига равновесия выявлено стехиометрическое соотношение лиганд : $\text{HNO}_3 = 1:2$, что свидетельствует об извлечении двух молекул азотной кислоты одной молекулой реагента (рисунок 101 б).

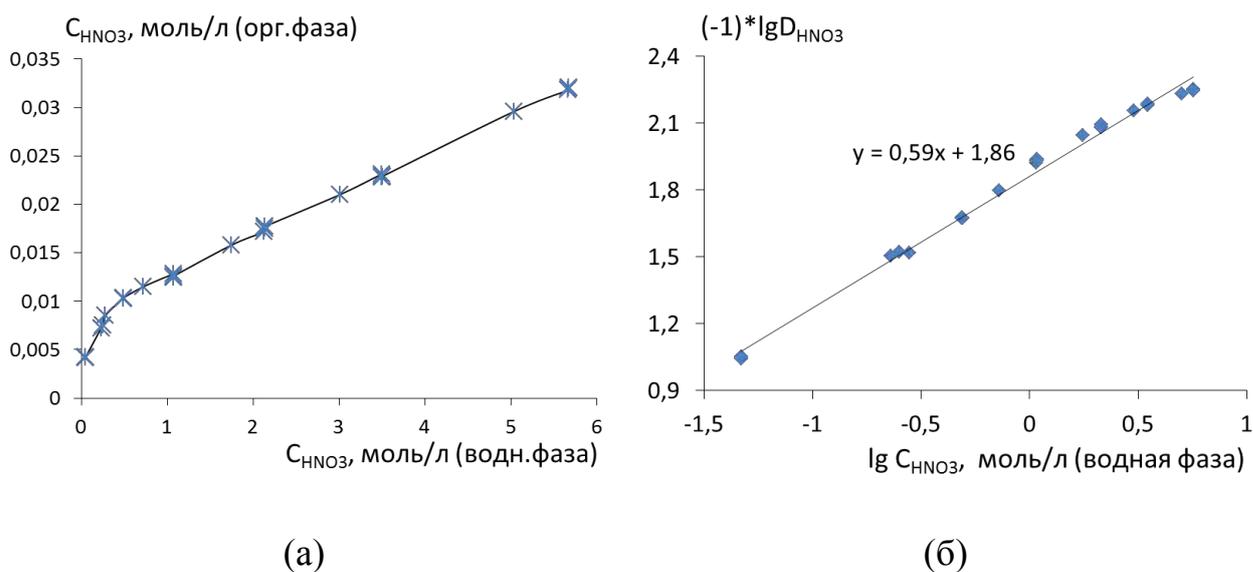


Рисунок 101 - Экстракция азотной кислоты 0,01 моль/л раствором лиганда **70** в 1,2-дихлорэтано: а) изотерма экстракции при температуре 20°C, б) логарифмическая зависимость коэффициента распределения азотной кислоты от ее равновесной концентрации в водной фазе

Для прояснения позиции протонирования соединения **70** было проведено квантово-химическое моделирование структур органических реагентов расчеты в рамках функционала плотности химических сдвигов. В релаксированных структурах фосфорилсодержащих подандов наблюдается локализация отрицательного заряда на атомах кислорода фосфиноксидных групп (таблица 61). Для реагентов **68** и **69** заряды на атомах кислорода Р=О-групп близки несмотря на различия в строении заместителей при атоме фосфора (R=Ph для соединения **68** и R=OEt для **69**). Для кислых реагентов **70** и **71** наибольший заряд несет атом кислорода фосфиноксидной группы, в то время как атом кислорода фосфоновой кислоты несет меньший заряд. Важно отметить повышение заряда на атоме кислорода фосфиноксидного фрагмента реагентов **70** и **71** по сравнению с аналогичным зарядом для **68** и **69**. Для реагентов **70** и **71** наблюдается образование сильной внутримолекулярной

водородной связи между атомом кислорода фосфиноксидной группы и атомом водорода остатка фосфоновой кислоты (таблица 61).

Таблица 61 - Заряды по Малликену на атомах кислорода фосфорильных групп и параметры (длины в Å и углы) внутримолекулярных водородных связей подандов **68-71**

	68	69	70	71
$q \text{ O=PAr}_3$	-0,4801	-0,4735	-0,5100	-0,5182
$q \text{ O=P(R}_2\text{)CH}_2$	-0,4701	-0,4698	-0,4901	-0,4816
H...O=P	-	-	1,647 (164,167)	1,636 (169,931)

Следовательно, можно предположить образование сильных водородных связей между атомами двух O=P-групп и молекулами азотной кислоты, что объясняет наблюдаемую стехиометрию экстракции кислоты реагентом **70**. В результате предполагается образование дважды протонированного реагента, в котором один из протонов протонирует фосфиноксидную группу, как это наблюдается в нейтральных монодентатных фосфорорганических соединениях (**68**), а другой – атом кислорода O=P-группы фосфоновой кислоты, как это наблюдается в производных фосфорорганических кислот, в частности **72** [1].

Исследована экстракция *f*-элементов реагентами **68** и **69** (рисунок 102), проявляющими нейтральные свойства, т.к. у атома фосфора в арильной части молекулы содержится два фенильных радикала.

Согласно данных квантово-химического моделирования исследуемые реагенты могут быть разбиты на две группы согласно относительному распределению зарядов на атомах кислорода P=O-групп: заряды на атомах кислорода P=O-групп в соединениях **68** и **69** близки друг к другу, следовательно нельзя явно выделить наиболее основной атом кислорода, в то время как для соединений **70** и **71** заряд на атоме кислорода фосфиноксидной группы значительно превышает не только таковой на атоме кислорода P=O-

группы фосфоновой кислоты, но также и аналогичные заряды для реагентов **68** и **69**.

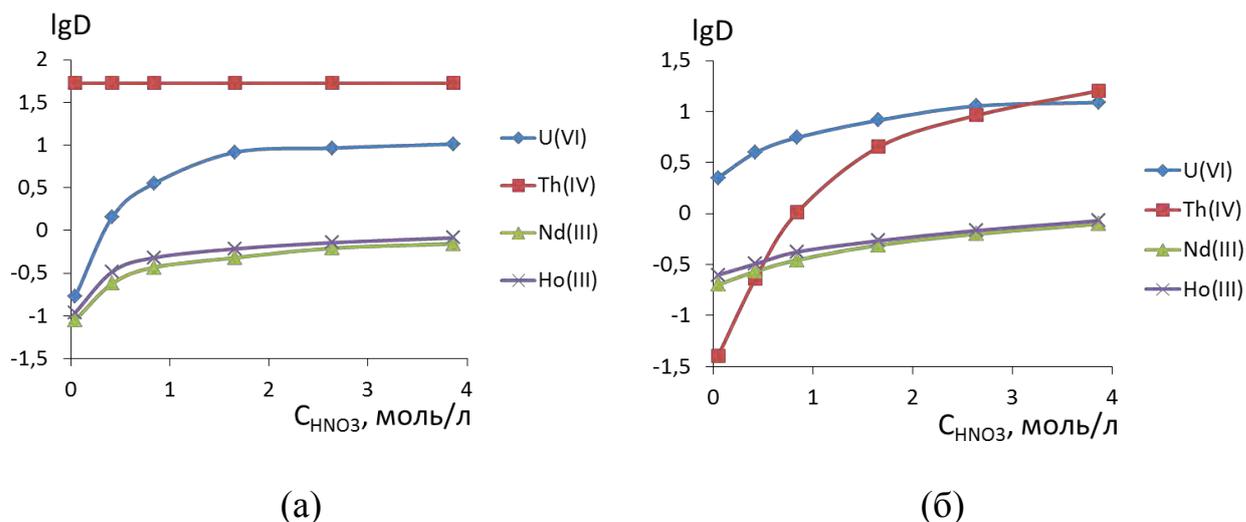


Рисунок 102 - Зависимость логарифма коэффициента распределения металлов от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,01 моль/л растворами лигандов **68** (а) и **69** (б) в 1,2-дихлортане.

Зависимость коэффициентов распределения при экстракции урана(VI), Nd(III) и Ho(III) от концентрации азотной кислоты возрастает и выходит на плато. Максимальное извлечение для этих металлов достигается при 1,66 моль/л HNO_3 для реагента **68** и 2,64 моль/л для реагента **69**. При этом экстракционная способность по отношению к урану(VI) значительно выше ($D_{\text{U}} \sim 10$ при $C_{\text{HNO}_3} > 2$ моль/л), чем к лантаноидам ($D_{\text{Nd}} \sim 0,7$, $D_{\text{Ho}} \sim 0,8$ при $C_{\text{HNO}_3} > 2$ моль/л).

Яркое различие наблюдается по отношению к экстракции ионов Th(IV) реагентами **68** и **69**. Коэффициенты распределения Th(IV) 0,01 моль/л раствором лиганда **69** монотонно возрастают с увеличением $[\text{HNO}_3]$ в исходном растворе, так при $C_{\text{HNO}_3} = 3,83$ моль/л $D_{\text{Th(IV)}}$ достигает 16, в то же время реагентом **68** в идентичных условиях эксперимента Th(IV) извлекает практически нацело ($D_{\text{Th}} \sim 53$) во всем диапазоне концентраций HNO_3 .

Чтобы объяснить этот факт, провели квантово-химическое моделирование структуры комплексов тория с реагентами **68** и **69**. На основе предварительных экспериментов с лигандом **68** [295] установлено, что соотношение элементов в экстрагируемых комплексах с ионами тория соответствует образованию частиц ThL и ThL₂. Основываясь на этом факте, было проведено моделирование комплексов тория(IV) с нейтральными лигандами **68** и **69** состава ThL и ThL₂ (Таблица 62).

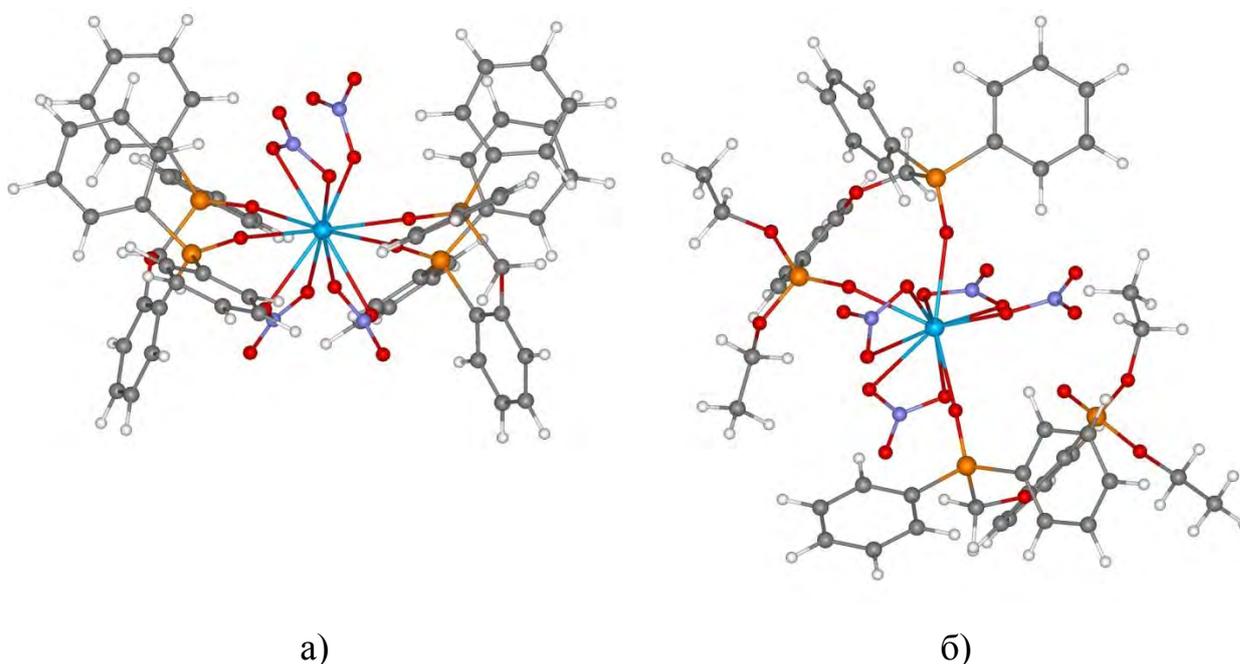


Рисунок 103 - Структуры модельных комплексов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\mathbf{68}_2$ (а) и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\mathbf{69}_2$ (б).

Все модели комплексов имеют отрицательные энергии комплексообразования, указывая на принципиальную возможность образования комплексов. Структура комплексов слабо зависит от природы лиганда, и тип координации лиганда определяется главным образом составом комплекса. Модели моноядерных комплексов лигандов **68** и **69** с составом $\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+\mathbf{L}$ представляют собой комплексы тория с координационным числом 8, содержащие нитрат-анионы, координированные бидентатным

мостиковым способом, и лиганд, бидентатно координированный. Интересно отметить, что атом кислорода мостика находится на не связывающем расстоянии от иона металла (свыше 4 Å для всех исследованных типов лигандов и составов комплексов). Из представленных данных в таблице 62 видно, что комплексообразование тория с дифенилоксидом **68** является более предпочтительным по сравнению с нейтральным фосфонатом **69**. Это подтверждается более высокой энергией комплексообразования для катионного комплекса $\text{Th}(\text{NO}_3)_3^{3+}\text{L}$, а также существенно меньшими длинами связей металл-кислород в фосфиноксидной части молекулы по сравнению с фосфонатной (Таблица 62, №1 и 4). Исследование влияния состава комплекса на энергию комплексообразования было проведено на примере хорошо изученного лиганда **68** (Таблица 62, № 1 и 5). Оказалось, что включение второй молекулы реагента в состав катионного комплекса приводит к меньшему увеличению энергии на одно включение лиганда в комплекс. Образование же нейтрального комплекса $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{68}_2$ энергетически еще менее выгодно, энергия комплексообразования (уравнение 24) составляет всего -60,40 ккал/моль (Таблица 62, № 6). Для нейтрального фосфоната **69** такая энергия также оказывается меньше и составляет всего лишь -56,12 ккал/моль (Таблица 62, № 9). Также представляет интерес тот факт, что в случае с нейтральным фосфонатом **69**, при включении второй молекулы лиганда в комплекс, происходит его монодентная координация по дифенилоксидному фрагменту, в отличие от бидентной координации для монолигандных комплексов и комплекса реагента **68** (рисунок 103). Следовательно, более высокое сродство фосфиноксида **68** к ионам тория может быть причиной высокой экстракционной способности **68** по отношению к торью при экстракции и отсутствия зависимости от концентрации азотной кислоты в выбранном диапазоне, как наблюдается на рисунке 103.



Таблица 62 - Энергии комплексообразования (ккал/моль, ур. 23 и 24) и межатомные расстояния (Å) для модельных комплексов с нитратом тория.

№	Комплексы	ΔE, ккал/моль (ур. 1 или 2 соотв.)	Th-O=PCH ₂	Th- O=P(OEt)	Th-O=PPh ₂	Th...O
1	Th(NO₃)₃⁺68	-126,63	2,338		2,307	4,236
2	Th(NO₃)₃(H70)	-211,43	2,368	2,216		4,309
3	Th(NO₃)₃71	-211,18	2,369	2,204		4,298
4	Th(NO₃)₃⁺69	-119,77	2,330	2,354		4,291
5	Th(NO₃)₃⁺68₂	-180,12	2,417		2,436	4,388/4,385
6	Th(NO₃)₄68₂	-60,40	2,458/2,500		2,675/2,652	4,582/4,787
7	Th(NO₃)₄(H₂70)₂	-54,92	2,439/2,398		2,465/4,987	4,656/5,419
8	Th(NO₃)₄(H71)₂	-42,43	2,535/2,429		2,519/3,796	4,669/5,073
9	Th(NO₃)₄69₂	-56,12	2,524/2,445	2,519/3,811		4,613/5,116

Другую группу реагентов составляют одноосновные и двухосновные кислоты **70** и **71**. Для них также было изучено извлечение актиноидов и лантаноидов в зависимости от концентрации азотной кислоты (рисунок 104). Экстракция лантаноидов реагентами **70-71** зависит от основности кислоты: для одноосновной кислоты **70** экстракция лантаноидов следует кривой с насыщением при этом максимальное извлечение достигается выше 2,64 моль/л HNO₃. Для двухосновной кислоты зависимость коэффициентов распределения Nd(III) и Ho(III) подобно зафиксированному для фосфорилированных кислотных экстрагентов, например **72** [1]. Также, график зависимости извлечения U(VI) одноосновной кислотой **70** носит промежуточный характер между кривыми соответствующих реагентов **69** и **71**. Следует отметить, что экстракция тория(IV), как и для реагента **68**, не зависит от кислотности среды.

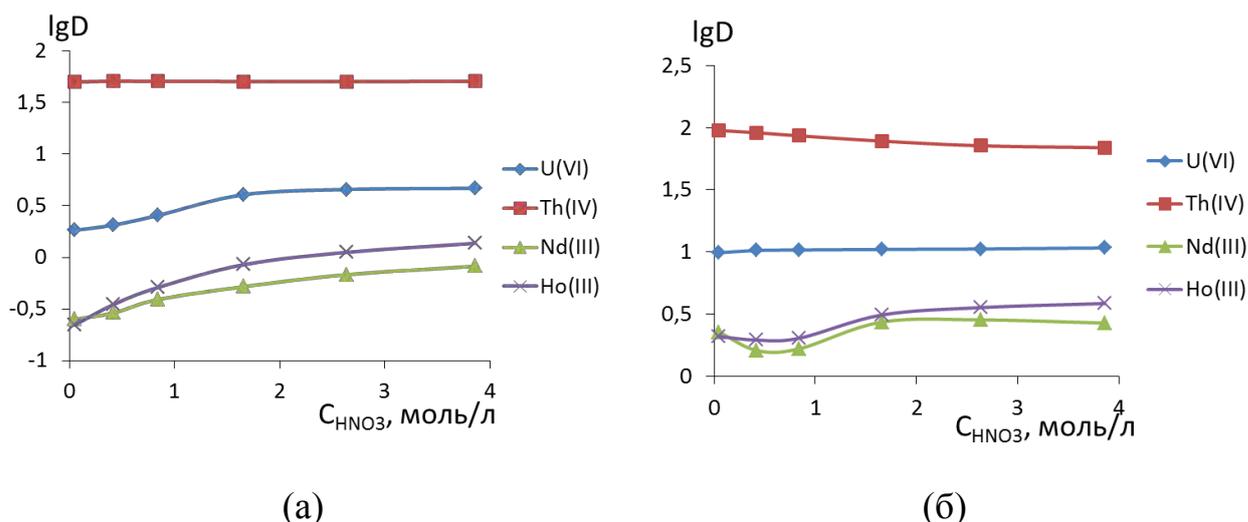


Рисунок 104 - Зависимость логарифма коэффициента распределения металлов от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,01 моль/л растворами лигандов **70** (а) и **71** (б) в 1,2-дихлортане.

При экстракции урана(VI) 0,01 моль/л раствором экстрагента **70** в 1,2-дихлорэтане наблюдается уменьшение коэффициентов распределения по сравнению со значениями, полученными с использованием экстрагента **68**, **71** и **69**. Значения коэффициентов распределения неодима(III) и гольмия(III) для двухосновной кислоты **71** являются более высокими, чем для одноосновной кислоты **70**, также как и для бидентатных реагентов **68** и **69**.

Сравнение результатов квантово-механического моделирования комплексов кислотных реагентов **70** и **71** с аналогичными данными по нейтральным реагентам **68** и **69** приводит к ряду выводов об особенностях их комплексообразования. Так лиганды **70** и **71** входят в состав нейтральных монолигандных комплексов состава $Th(NO_3)_3L$ в виде моноанионов, также бидентатная координация этих лигандов аналогична и для нейтральных реагентов **68** и **69**. Для нейтральных комплексов $Th(NO_3)_4L_2$ координация двух молекул протонированного реагента подобна для нейтрального фосфоната **69**, однако не для фосфиноксида **69**. Таким образом, все три производные фосфоновой кислоты способны образовывать соединения со

схожим строением. Энергия комплексообразования значительно различается, так как для реагентов **70** и **71** при формировании нейтральных комплексов со структурой $\text{Th}(\text{NO}_3)_3\text{L}$ наблюдается значительно больший рост энергии по сравнению с их ионными аналогами (Таблица 62 № 2 и 3). При образовании нейтральных комплексов с протонными лигандами, которые могут служить моделью комплексования в сильнокислых растворах, наблюдается умеренное энергетическое комплексообразование, что ниже аналогичных значений для эфира **69** (Таблица 62 № 7 и 8). Следовательно, для реагентов **70** и **71** ожидается более высокая склонность к ториевому иону по сравнению с реагентом **68** в диапазоне высоких концентраций азотной кислоты. В области высоких концентраций кислотность может несколько снизиться, что полностью согласуется с классическим поведением кислотных экстрагирующих веществ и подтверждается экспериментальными данными (рисунок 105).

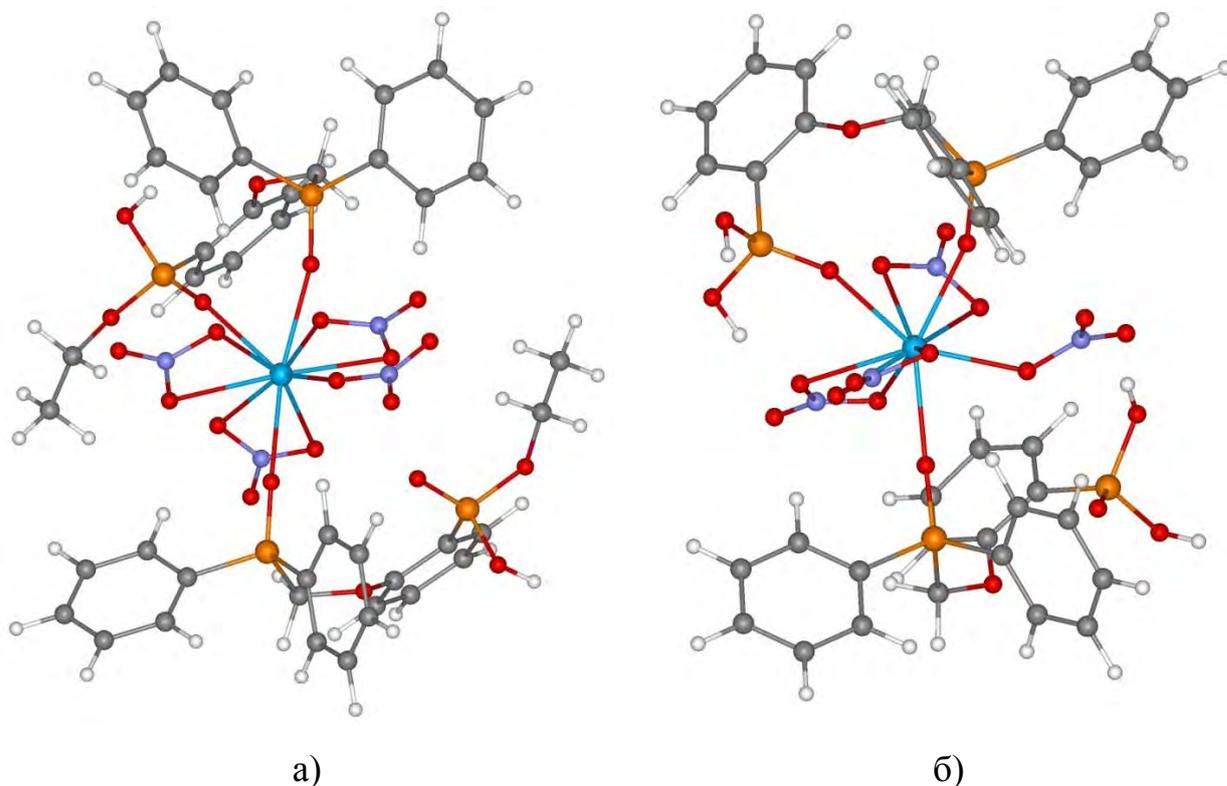


Рисунок 105 - Структуры модельных комплексов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{H}70)_2$ (а) и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{H}271)_2$ (б).

Известно, что фосфиноксид **68** при экстракции ионов лантаноидов, и Nd(III) в частности, образует комплексы состава $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$, как было показано [297]. Моделирование комплексов Nd(III) с реагентами **68-71** проводилось на основе предположения о схожих процессах комплексообразования во всех исследуемых лигандах. Все модели комплексов обладают отрицательной энергией комплексообразования, подтверждая принципиальную возможность их формирования. Для всех изученных соединений атом кислорода в мостиковом фрагменте не участвует в связи с металлическим ионом, так как находится на расстоянии более 4 Å от него. Выяснилось, что, несмотря на общую стехиометрию формирующихся комплексов для всех исследованных реагентов, связь лигандов отличается в зависимости от наличия кислых протонов в молекуле. Все комплексы неодима(III) включают в себя три бидентационно-связанных нитрат-анионов, а также одну бидентатно и одну монодентатно связанную молекулу лиганда. Для нейтральных реагентов **68** и **69** координация к иону металла монодентатна с фосфиноксидным фрагментом метилфосфинила (рисунок 106), как и ожидалось исходя из его большей основности, при координации протонных реагентов **70** и **71**, происходит координация с ионом неодима посредством фосфонатных групп. Как показано на рисунке 105 происходит из-за внутримолекулярного протонирования более основной фосфиноксидной группы кислым протоном реагента. Таким образом, внутримолекулярные водородные связи удерживают оба атома кислорода протонных реагентов **70** и **71**. Более того, происходит дополнительное стабилизирование комплекса за счет внутренних водородных связей. Все это приводит к увеличению энергии комплексообразования и, как результат, устойчивость комплексов снижается в ряду: **68** > **71** > **70** > **69**, но различия незначительны и энергия комплексообразования снижается от **68** к **71** только на 5 ккал/моль (Таблица 64). Это приводит к небольшому различию в эффективности экстракции всех исследованных реагентов.

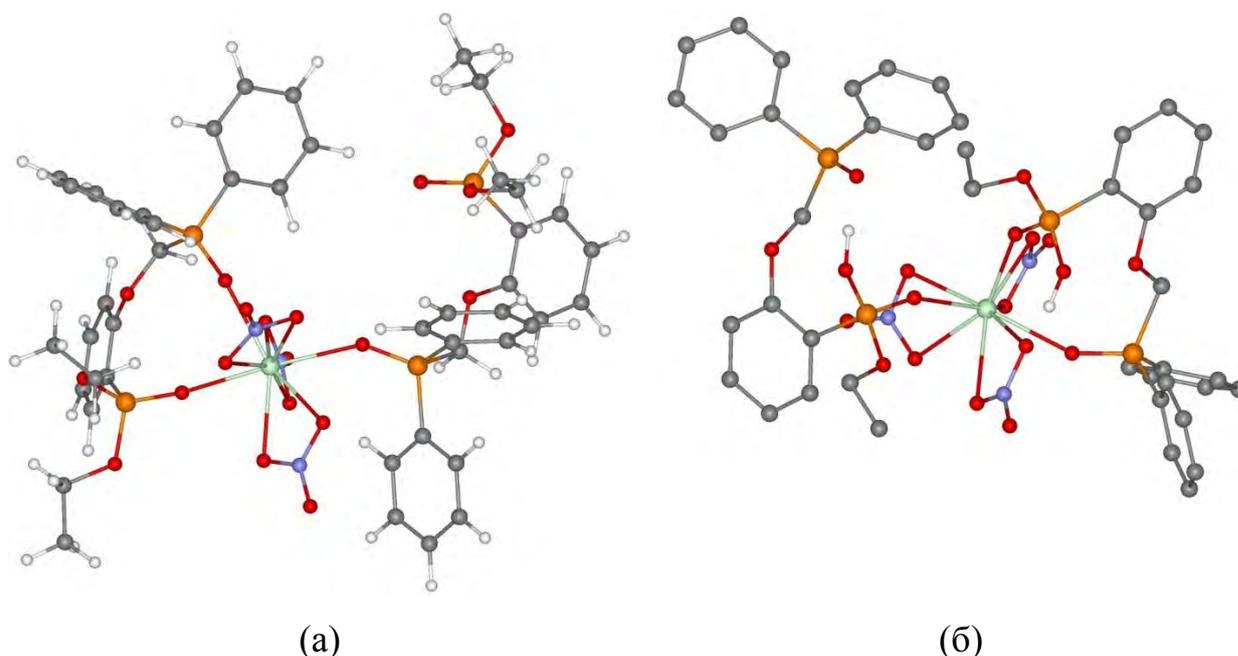


Рисунок 106 - Структуры модельных комплексов $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\mathbf{69}_2$ (а) и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{H70})_2$ (б). В последнем случае для упрощения схемы удалены все атомы водорода, кроме связанных водородной связью.

Таблица 64 - Энергии комплексообразования (ккал/моль, ур. 3) и межатомные расстояния (Å) для модельных комплексов лигандов с нитратом неодима.

№	Комплексы	ΔE , ккал/моль (ур. 3)	Nd-O=PCH ₂	Nd-O=P(OEt)	Nd-O=PPh ₂	Nd...O
1	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\mathbf{68}_2$	-72,48	2,528/2,467	-	2,408/5,938	4,296/5,645
2	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{H271})_2$	-69,29	2,446/3,913	2,384/2,642	-	4,715/5,787
3	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{H70})_2$	-69,05	2,457/5,294	2,490/2,445	-	4,013/5,689
4	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\mathbf{69}_2$	-63,04	2,504/2,486	2,453/6,794	-	4,474/5,782

Наиболее очевидное различие в экстракционных способностях между нейтральными (**68** и **69**) и кислотными (**70** и **71**) реагентами обнаруживается при экстракции урана(VI). Согласно литературным источникам [299] с использованием реагентов **68** образуются комплексы состава: $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2\text{L}$ так и $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$. Было проведено моделирование серий комплексов

различного состава для всех четырёх исследованных лигандов. Во всех изученных комплексах связь лигандов происходит по бидентационному механизму, где атом кислорода метильного мостика не принимает участия в координации даже при рассмотрении координационно ненасыщенных заряженных комплексов состава $UO_2(NO_3)^+L$ (рисунок 107). Образование модельных комплексов состава $(UO_2)(NO_3)^{(0/+)}L$ (Таблица 64, № 1-4) и $(UO_2)(NO_3)^{(0/+)}L_2$ (Таблица 64, № 5-8) для всех лигандов, сопровождается значительным приростом (более чем вдвое) энергии, при чем как и в случаях с модельными комплексами тория, формирование нейтральных комплексов с кислотными реагентами **70** и **71** является более выгодным, чем с нейтральными **68** и **69**, что полностью совпадает с экспериментальными данными. Длины связей между металлом и кислородом фосфиноксидных групп также различаются в этих парах лигандов: расстояние U-O равно 2,32 Å в случае лигандов **68** и **69** и 2,36 Å в случае **70** и **71**. В то же время длина связи U-O с кислородом фосфонатной группы заметно меньше и составляет 2,21 Å. Этот результат выглядит неожиданным без учёта общего отрицательного заряда лиганда, локализованного на атомах кислорода. Рассмотрение процесса комплексообразования металла с протонными формами кислых лигандов (**H₂71** и **H70**) приводит к значительному уменьшению энергии образования комплексов и закономерному увеличению расстояний U-O. Однако даже в этом случае расстояние между металлом и атомом кислорода в фосфиноксиде больше, чем между металлом и фосфоновой группой. Ещё одним необычным качеством этих комплексов является низкое координационное число иона металла: координация уранила осуществляется только через четыре атома кислорода. Исследование структуры возможных гидратных частиц показало, что связь молекулы воды с моделью комплекса лиганда **71** (**(H₂71)₂UO₂²⁺**) происходит только за счет образования водородной связи с OH-группой фосфонатного фрагмента (рисунок 107), в то время как для остальных фосфонатных лигандов

возможно такое расположение молекулы воды, когда она непосредственно связана с ионом U(VI), дополняя его координационное число до 7 (рисунок 108, таблица 66).

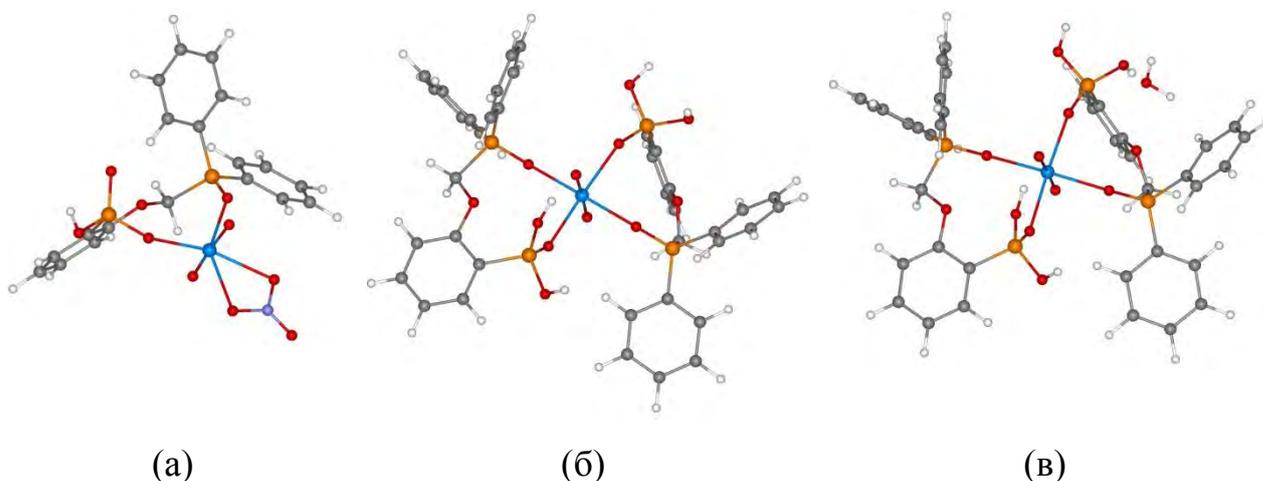


Рисунок 107 - Структуры модельных комплексов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)$ 71 (а), $\text{UO}_2^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$ (б), $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{71})_2$ (в).

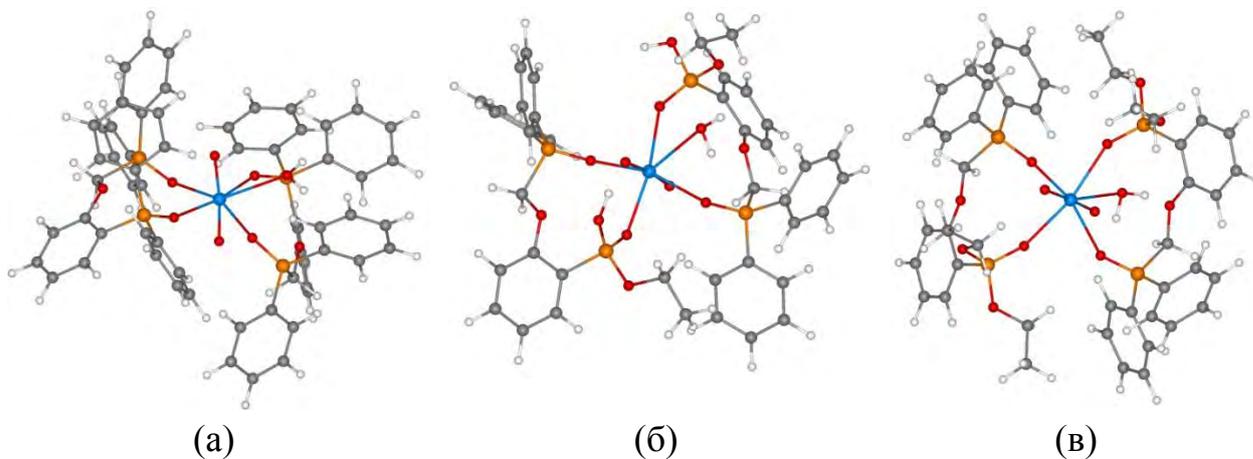


Рисунок 108 - Структуры модельных комплексов слева направо $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})$ 68₂ (а), $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{H70})_2$ (б) и $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})$ 69₂ (в)



Таблица 65 - Энергии комплексообразования (ккал/моль, уравнение 4 – 6) и межатомные расстояния (Å) для модельных комплексов лигандов **68** и **69** с нитратом уранила.

№	Комплексы	ΔE , ккал/моль (ур. 4-6)	U-O=PCH ₂	U-O=P(OEt)	U-O=PPh ₂	U...O
1	UO ₂ (NO ₃) ⁺ 68	-134,91	2,325		2,285	3,852
2	UO ₂ (NO ₃) 71	-218,23	2,354	2,207		3,563
3	UO ₂ (NO ₃) 70	-216,38	2,368	2,215		3,383
4	UO ₂ (NO ₃) ⁺ 69	-128,83	2,322	2,303		3,534
5	UO ₂ ²⁺ 68 ₂	-393,01	2,337/2,337		2,302/2,302	4,188/4,187
6	UO ₂ (71H) ₂	-586,22	2,399/2,356	2,222/2,233		4,057/3,800
7	UO ₂ 70	-579,00	2,415/2,366	2,244/2,244		4,197/3,754
8	UO ₂ ²⁺ 69 ₂	-377,95	2,319/2,321	2,325/2,327		4,127/4,111
9	UO ₂ ²⁺ (71H) ₂	-357,87	2,320/2,340	2,290/2,297		3,986/3,830
10	UO ₂ ²⁺ (70H) ₂	-359,77	2,314/2,319	2,323/2,336		4,120/3,722
11	UO ₂ (H ₂ O) ²⁺ 68 ₂	-395,09	2,350/2,445		2,325/2,346	4,321/3,625
12	UO ₂ (H ₂ O) ² (71H) ₂ ⁺	-376,28	2,311/2,316	2,294/2,293		4,006/4,878
13	UO ₂ (H ₂ O) ²⁺ (70H) ₂	-591,61	2,350/2,485	2,418/2,484		4,118/3,644
14	UO ₂ (H ₂ O) ²⁺ 69 ₂	-596,81	2,348/2,476	2,454/2,448		4,341/3,642

Таблица 66 - Межатомные расстояния (Å) и углы в молекулах воды модельных комплексов лигандов **68-71** состава UO₂(H₂O)²⁺L₂

	68	69	70	71
U-OH ₂	2,768	2,855	2,840	4,878
HO-H...O	-	1,968/2,103	1,936	1,519
∠ HO-H...O	-	150,5/121,2	131,59	176,38

На основании данных моделирования возможно взглянуть с новой точки зрения на вопрос влияния структуры поданда на селективность его связи с ионами металлов. Существующие данные показывают, что, хотя координация иона металла с атомом кислорода в линкере поданда отсутствует, они значительно сближены: от 4,2 до 4,6 Å для тория(IV), от 4 до 4,7 Å для неодима(III) и от 3,9 до 4,3 Å для урана(VI). Замена атома кислорода на метиленовую группу существенно увеличит объем заместителя и, таким образом, приведет к увеличению расстояний между боковой СН-

цепочкой и ионом металла, что приводит к снижению экстракционных свойств экстрагентов при сравнении родственных соединений 1,5-дифосфорильных производных пентана и 3-оксапентана [254].

Сравнили коэффициенты распределения и степени извлечения при экстракции растворами лигандов **68-71** U(VI), Th(IV), Nd(III) и Ho(III) с коммерчески доступными аналогами класса нейтральных фосфорорганических соединений **ТБФ** и **КМФО** (таблица 67), а также известными кислотными фосфорорганическими экстрагентами: ди-2-этилгексилфосфорная кислота (**72**), амолфосфоновая кислота (**73**) и фенилфосфоновая кислота (**74**) (таблица 68). Следует отметить, что экстракцию актиноидов и лантаноидов проводили в одних условиях эксперимента.

Таблица 67 - Сравнение коэффициентов распределения урана(VI), тория(IV), неодима(III) и гольмия(III) при экстракции 0,01 моль/л растворами исследуемых нейтральных соединений **68** и **68** с нейтральными фосфорорганическими соединениями **1** и **37**.

Соединение	U(VI)		Th(IV)		Nd(III)		Ho(III)	
	C _{HNO₃} , моль/л							
	0,045	3,86	0,045	3,86	0,045	3,86	0,045	3,86
	Коэффициент распределения (D)							
68	0,17	10,3	53	53	0,09	0,7	0,11	0,82
69	2,24	12,3	0,04	16	0,2	0,79	0,25	0,85
37	0,019	0,38	0	0,19	0	0,35	0,04	0,42
1	0,05	0,6	0,03	0,20	0	0,33	0	0,38

Зависимость коэффициентов распределения (D) актиноидов и лантаноидов от содержания азотной кислоты как для исследуемых соединений **68** и **69**, так и для аналогов – **37** и **1**, схожи – с ростом концентрации HNO₃ D актиноидов и лантаноидов возрастают (таблица 67). За исключением экстракции Th(IV) раствором лиганда **68**, в случае тория коэффициенты распределения не

зависят от концентрации HNO_3 . Возможно большой разницы в концентрациях лиганда и металла. При этом следует отметить, что экстракционная способность лиганда **68** по отношению к торью(IV) выше в сравнении с **69** а также в сравнении с доступными экстрагентами **ТБФ** и **КМФО**. Экстракционная эффективность соединений **68** и **69** по отношению к U(VI) также как и в случае с торием(IV) значительно выше по сравнению с реперными **ТБФ** и **КМФО** (таблица 67). Количественные характеристики экстракции трехвалентных лантаноидов меньше по сравнению с актиноидами, однако, значения коэффициентов распределения как для Nd(III) , так и для Ho(III) вдвое выше, полученных при извлечении доступными **ТБФ** и **КМФО** (таблица 68).

Подобным образом провели сравнение коэффициентов распределения при экстракции актиноидов и лантаноидов кислотными лигандами **70** и **71** с коммерчески доступными **72-74** (таблица 68).

Таблица 68 - Сравнение коэффициентов распределения U(VI) , Th(IV) , Nd(III) и Ho(III) при экстракции 0,01 моль/л растворами исследуемых кислотных соединений **70** и **71** с аналоговыми кислотными фосфорорганическими соединениями **72-74**.

Соединение	U(VI)		Th(IV)		Nd(III)		Ho(III)	
	C_{HNO_3} , моль/л							
	0,045	3,86	0,045	3,86	0,045	3,86	0,045	3,86
	Коэффициент распределения (D)							
70	1,83	4,68	50	51	0,25	0,82	0,22	1,37
71	9,88	10,8	95	70	2,28	2,69	2,1	3,86
72	10	0,62	74	0,056	0,11	1,08	0,24	1,68
73	1,08	0,49	52	0,05	0,24	0,71	0,06	0,73
74	0,023	0,47	53	0	0,13	0,49	0,07	1,34

Значения $D_{\text{U(VI)}}$ при использовании исследуемого экстрагентов **71** и **72** в области низких концентраций HNO_3 (0,045 моль/л) сравнимы (около 10). При этом коэффициенты распределения урана(VI) в случае лиганда **71** выше в

сравнении с $D_{U(VI)}$ при применении **73** и **74**. При извлечении U(VI) в диапазоне концентраций $C_{HNO_3}=0,045$ моль/л раствором лиганда **70** $D_{U(VI)}=1,83$, что уступает реперному **72**, но выше чем **73** и **74** (таблица 68). С ростом концентрации азотной кислоты до 3,86 моль/л экстракция урана(VI) исследуемыми лигандами **70** и **71** эффективнее при сравнении со всеми реперными экстрагентами **72-74** (таблица 68).

Экстракция тория(IV) в области низкий концентраций HNO_3 (в случае 0,045 моль/л) как исследуемыми экстрагентами **70** и **71**, так и реперными лигандами **72-74** результативно и торий(IV) извлекается в органическую фазу практически полностью. С ростом концентрации азотной кислоты экстракционная способность коммерчески доступных экстрагентов **72-74** по отношению к Th(IV) значительно уступает экстракционной способности исследуемых **70** и **71**, экстракция которыми проходит в области HNO_3 3,86 моль/л практически нацело.

Экстракционная способность кислотных экстрагентов **70** и **71**, а также аналоговых **72-74** по отношению к трехвалентным лантаноидам сравнима. Исключением является **71**, экстракционная способность которого более чем в два раза выше, что сказывается на коэффициентах распределения (таблица 68). Наблюдаются относительно высокие коэффициенты распределения Nd(III) и Ho(III) при низких концентрациях азотной кислоты (0,045 моль/л).

Таким образом, исследуемые фосфорорганические кислотные соединения **68-71**, родственные описанным выше кислотными фосфорилированным подандам, являются перспективными экстрагентами для извлечения и разделения актиноидов и лантаноидов. Различия в значениях коэффициентов распределения для актиноидов и лантаноидов позволяет реализовать эффективное экстракционное разделение, что может быть основой для создания новой технологии переработки техногенных отходов различного происхождения.

При исследовании экстракционных свойств нового класса фосфорорганических кислотных экстрагентов **68-71** была проведена экстракция из азотнокислого раствора смеси солей металлов на примере соединения **70**. При выборе **70** в качестве экстрагента учитывали его синтетическую доступность и выявленные экстракционные свойства. Для проведения эксперимента приготовили смесь солей металлов в 2,58 моль/л азотнокислом растворе (таблица 69). Концентрацию HNO_3 в описанном растворе уточняли кислотно-основным титрованием с 0,1 моль/л NaOH в качестве индикатора использовали метиловый оранжевый. Выбор метилового оранжевого в качестве индикатора в этом случае обусловлен подходящими условиями точки перехода ($\text{pH}=3$) при титровании, в условиях точки перехода не образуются осадки металлов в виде гидроксидов.

Лиганд **70** обладает высокой избирательностью по отношению к урану(VI), торию(IV), гафнию(IV), цирконию(IV) и скандию(III) (таблица 69). При экстракционном извлечении U(VI) , Th(IV) , Hf(IV) , Zr(IV) и Sc(III) в 2,58 моль/л растворе HNO_3 (таблица 69) достигается практически полное извлечение в одну стадию процесса. Ti(IV) извлекается в органическую фазу на 35% в первую стадию. Трехвалентные лантаноиды и Y(III) извлекаются из водного раствора со степенями извлечения в диапазоне от 12 до 23. Другие металлы, содержащиеся в описываемом растворе, практически не экстрагируются (таблица 69).

Представленные данные показали, что исследованные экстрагенты нового класса **68-71** обладают высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к U(VI) , Th(IV) , Hf(IV) , Zr(IV) и Sc(III) . Эти соединения могут быть успешно использованы для селективного извлечения и концентрирования U(VI) , Th(IV) , Hf(IV) , Zr(IV) , Sc(III) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов.

Таблица 69 - Степени извлечения (%) металлов из раствора, содержащего смесь катионов металлов, при экстракции 0,01 моль/л раствором лиганда **70** в 1,2-дихлорэтано.

Элемент	Содержание в водной фазе, мг/л		Степень извлечения, %	Элемент	Содержание в водной фазе, мг/л		Степень извлечения, %
	До экстракции	После экстракции			До экстракции	После экстракции	
Na	0,58	0,578	0,34	Sn	0,17	0,169	0,41
Mg	0,5	0,4	20	Cs	0,45	0,449	0,27
Al	0,2	0,19	5	La	0,64	0,56	12
K	0,41	0,409	0,15	Ce	0,071	0,058	18
Ca	2,7	2,5	7,41	Nd	0,81	0,64	21
Sc	0,04	0,00031	99	Eu	0,044	0,034	23
Ti	0,057	0,037	35	Gd	0,052	0,041	21
Cr	1,3	1,3	0	Ho	0,074	0,06	19
Mn	0,42	0,416	0,83	Er	0,0027	0,0022	19
Fe	0,33	0,33	0	Yb	0,32	0,27	16
Ni	0,36	0,359	0,11	Zr	0,37	0,01	97
Cu	0,93	0,927	0,35	Hf	0,42	0,013	96
Zn	3,1	3,095	0,16	Hg	1,3	1,3	0
Sr	0,0023	0,00227	1,32	Pb	4,8	4,786	0,29
Mo	1,1	1,068	2,9	Y	0,058	0,05	14
Ag	0,02	0,019	5	Th	0,44	0,0062	98
Cd	0,65	0,648	0,31	U	2,1	0,35	83

Выводы к главе 3

Из главы 3, посвященной исследованию экстракционной способности фосфорилподандов по отношению к *f*-элементам можно сделать следующие выводы:

1. При поиске эффективных и селективных экстрагентов для извлечения и разделения лантанидов и актинидов было целесообразно установить основные закономерности дизайна фосфорилподандов кислотного типа для выявления оптимальной структуры:

а) сопоставление свойств ряда кислотных фосфорилсодержащих подандов **59-62**, различающихся длиной и числом атомов кислорода в полиэфирной цепочке, при экстракции U(VI), Th(IV) и La(III). Показано, что оптимальным линкером при создании экстрагентов этого типа является диэтиленгликолевая цепочка $-(OCH_2CH_2)_2O-$.

б) при исследовании 1,2-бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]оксаэтана (**59**) методом РСА В ходе исследования обнаружен обратимый фазовый переход упорядоченной структуры поданда **59** при изменении температуры. Фазовый переход сопровождается двойникованием, при этом конформация изменяется с образованием двух кристаллографически независимых молекул. При этом выявлены две прочные внутримолекулярные Н-связи P-OH...O=P, соединяющие два конца молекулы фосфорилподанда между кислотными группами поданда **59**, которые сохраняются при изменении температуры.

в) Исследовано влияние строения концевых групп фосфорилсодержащих кислотных подандов на экстракционную способность по отношению к *f*-элементам. При исследовании экстракционных свойств фосфорилподандов кислотного типа **60**, **63-67**, различающихся природой заместителя при атоме фосфора и в арильном фрагменте, установлено, что природа заместителей практически не влияет на эффективность экстракции урана(VI). В

слабокислых растворах степень извлечения урана подандами **60**, **63-67** составляет 98-99%. В отличие от урана, экстракция тория чувствительна к суммарному количеству углеродных атомов в заместителях при фосфоре и в бензольном ядре. Количественное извлечение тория достигается при экстракции подандами **65-67** (12-16 углеродных атомов в заместителях). Так как все поданды в слабокислой области практически не экстрагируют лантаниды, то поданды **60**, **63-67** могут быть использованы для извлечения урана в присутствии лантанидов, а поданды **64-67** – для извлечения тория в присутствии лантанидов. Поданды **64-67** также можно применять для группового разделения лантанидов [La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III)] и актинидов [U(VI) и Th(IV)].

2. 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 нормальную внутрикомплексную соль двухосновной кислоты – $UO_2(\mathbf{63})$, где **63** – двухзарядный анион кислоты-лиганда $H_2\mathbf{63}$, с хелатной координацией обеих групп POO^- к одному катиону. Экстрагируемый комплекс тория также представляет собой нормальную внутрикомплексную соль состава $Th(\mathbf{63})_2$, в которой два двухзарядных аниона кислоты-лиганда координированы всеми четырьмя POO^- группами к катиону Th(IV). В случае взаимодействия неодима(III) с фосфорилподандами образуются комплексы смешанного состава в виде равновесных нейтральных солей типа $[Nd(\mathbf{63})(NO_3)]^0$, $[Nd(\mathbf{63})_2(NO_3)]^0$ и контактных ионных пар – $[Nd(\mathbf{63})]^+ \cdot (NO_3)^-$, $[Nd(\mathbf{63})_2]^+ \cdot (NO_3)^-$ и т.п. При увеличении концентрации азотной кислоты доля нейтральных, хорошо экстрагирующихся комплексов должна возрастать, и коэффициент распределения с ростом концентрации азотной кислоты должен плавно увеличиваться. Что наблюдается в эксперименте.

3. Агрегационного поведения родственных фосфорилсодержащих кислотных подандов **60** и **65** показало, что различное суммарное количество атомов углерода в заместителях при атоме фосфора и в арильных фрагментах оказывает существенное влияние на степень агрегации и ее зависимость от концентрации раствора. По данным ИК-спектроскопии формирование наноагрегатов кислотных фосфорилподандов происходит за счет межмолекулярных водородных связей между группами P(O)OH, при этом степень агрегации подандов **60** и **65** различается почти в десять раз. Полученные данные позволяют объяснить необычно большое различие в экстракционной способности исследованных подандов не только различием липофильных свойств, но и разной способностью к образованию мицелл (самоассоциации).

4. Был изготовлен импрегнированный сорбент на гранулированном полимере «LPS-500», содержащий фосфорилподанд **64** и апробирован при сорбционном разделении урана(VI), тория(IV) и РЗЭ(III). Таким образом, в случае исследования индивидуальных элементов СОЕ для тория(IV) составила 11,36 мг/г, для урана(VI) – 8,75 мг/г, для неодима(III) – 2,48 мг/г, а степень извлечения при сорбции тория(IV) составила 99,5%, для урана(VI) – 75%, для неодима(III) – 35%. Исследованный сорбент характеризуется высокой селективностью при разделении U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III). При сорбции из раствора смеси Th(IV), U(VI) и РЗЭ(III) 3,52 моль/л HNO₃ $\beta_{U/Eu} = 202$, а в случае 0,052 моль/л HNO₃ $\beta_{U/Eu} \approx 55000$ при V/m = 500 мл/г. Коэффициент разделения урана(VI) и тория(IV) при сорбции из 3,52 моль/л HNO₃ составил $\beta_{Th/U} = 66$, а при 0,052 моль/л HNO₃ $\beta_{Th/U} \approx 5050$. Следует отметить, что с ростом концентрации азотной кислоты в исходном растворе селективность снижается. Сорбенты, нековалентно модифицированные этими реагентами, могут быть использованы для селективного извлечения и концентрирования U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов.

5. Исследована бинарная экстракция *f*-элементов кислотными фосфорилподандами и четвертичными аммониевыми основаниями из растворов вскрытия эвдиалита. При использовании бинарного экстрагента (ионной пары) $(R_4N)_264$ в 1,2-дихлорэтано уран(VI), торий(IV), цирконий(IV), гафний(IV), скандий(III) и титан(III) извлекаются из раствора вскрытия эвдиалитового концентрата количественно, при этом редкоземельные элементы концентрируются в рафинате. Полученные результаты могут стать основами новой промышленной технологии кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья.

6. Исследованы экстрагенты для извлечения *f*-элементов в ряду производных 2-[(дифенилфосфорил)-метоксифенил]дифенилфосфин оксида **68-71**. Экспериментальные данные показали, что исследованные экстрагенты **68-71** обладают высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к U(VI), Th(IV), Hf(IV), Zr(IV) и Sc(III). Эти соединения могут быть успешно использованы для селективного извлечения и концентрирования U(VI), Th(IV) Hf(IV), Zr(IV), Sc(III) и PЗЭ(III) из азотнокислых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных в работе исследований экстракционных свойств новых классов олигодентатных экстрагентов: фосфорилмочевин, фосфорилкетонов 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, фосфорилкетонов 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 фосфорилкетонов – стерически незатрудненный этиленовый, для фосфорилподандов – диэтиленгликолевая $-(OCH_2CH_2)_2O$ – 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 мочеви, фосфорилкетонов, а также фосфорилированных подандов с катионами актиноидов и лантаноидов и изучены их спектральные и рентгенодифракционные характеристики. 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 модельных растворов ОЯТ, а также 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 сокращений

CYANEX 272	Бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота
CYANEX 301	Бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота
ААУ	Аномальное арильное упрочнение
БНФОС	Бидентатные Нейтральные Фосфорорганические Соединения
ВАО	Высокоактивные отходы
Д2ЭГФК	Бис(2-этилгексил)фосфорная кислота
ДБФК	Дибутилфосфорная кислота
ДиДФК (DIDPA)	Диизодецилфосфорная кислота
ДФБФО	Дифенил(<i>n</i> -бутил)фосфиноксид
КМФО	Карбамоилметилфосфиноксид
М2ЭГЭ(2ЭГФК)	Моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты
МНФОС	Монодентатные Нейтральные Фосфорорганические Соединения
НАО	Низкоактивные отходы
НФОС	Нейтральные Фосфорорганические Соединения
ОЯТ	Отработавшее ядерное топливо
ППЭ	Потенциальная энергия на поверхности
РЗЭ	Редкоземельные элементы
РМ	Редкие металлы
РСА	Рентгеноструктурный анализ
РЭ	Редкие элементы
ТБФ	Трибутилфосфат

ТОФО	Триоктилфосфиноксид
ТРУ	Трансурановые элементы
ФОС	Фосфорорганические соединения
ФК	Фосфорилкетон
ЭДТА	Этилендиаминтетрауксусная кислота
ЯМР	Ядерно магнитный резонанс

Список литературы

1. Розен, А. М. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения./ Б. В. Крупнов // Успехи химии.-1996.-Т.65.-№11.-С.1052-1079.
2. Leoncini, A. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle./ J. Huskens, W. Verboom // Chemical Society Reviews.-2017.-V. 46(23)-DOI 10.1039/c7cs00574a
3. Horwitz, E. P. Selected Alkyl(Phenyl)-N, N-Dialkylcarbamoylmethylphosphine Oxides as Extractants for Am(III) from Nitric Acid Media. / D. G. Kalina, L. Kaplan, G. W. Mason, H. Diamond, // Separation Science and Technology.-1982.-V. 17.-№ 10.-P. 1261-1279
4. Jensen M., Solvent Extraction Separation of Trivalent Americium from Curium and the Lanthanides. / R. Chiarizia, J. S. Ulicki, B. D. Spindler, D. Murphy, M. M. Hossain, A. Roca-Sabio, A. Blas, T. Rodríguez-Blas // Solvent Extr. and Ion Ex.-2015.-V. 33.-№ 4.-P. 329-345
5. Та, А. Т. Solvation Dynamics of HEHEHP Ligand at the Liquid-Liquid Interface./ G. A. Hegde, B. D. Etz, A. G. Baldwin, Y. Yang, J. C. Shafer, M. P. Jensen, C. M. Maupin, S. Vyas // J. Phys. Chem. B.-2018.-V. 122(22).-P. 5999–6006
6. Mahanty, B. Evaluation of three novel benzene-centered tripodal diglycolamide for the pertraction of americium(III) through flat sheet membranes for nuclear waste remediation applications / P. K. Mohapatra, A. Leoncini, J. Huskens, W. Verboom // Separation and Purification Technology.-2019.-V. 229(15). 115846 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115846>
7. Mohapatra, P. K. A Novel CMPO-functionalized task specific ionic liquid: synthesis, extraction and spectroscopic investigations of actinide and lanthanide

- complexes. / P. Kandwal, M. Iqbal, J. Huskens, M. S. Murali, W. Verboom // Dalton Trans.-2013.-V. 42.-P. 4343-4347
8. Sengupta, A. Studies on neptunium complexation with CMPO-and diglycolamide-functionalized ionic liquids: experimental and computational studies. / P. K. Mohapatra, P. Pathak, T. K. Ghanty, W. Verboom // New J. Chem.-2017.-V. 41.-P. 836-844
9. Braley, J.C. Combining CMPO and HEH[EHP] for Separating Trivalent Lanthanides from the Transuranic Elements. / G. J. Lumetta, J. C. Carter // Solvent Extr. and Ion Ex.-2013.-V. 31.-№ 6.-P. 567-577
10. Sasaki, Y. Comparison of four bidentate phosphoric and diamide compounds for the extractability of actinides. / S. Umetani // Journal of Nuclear Science and Technology.-2006.-V. 43.-N 7.-P. 794-797
11. Шарова, Е. В. Методы синтеза карбамоилметилфосфорильных соединений – экстрагентов для переработки отработанного ядерного топлива. / О. И. Артюшин, И. Л. Одинец // Успехи химии.-2014.-Т. 83.-№ 2.-С. 95-119.
12. Туранов, А. Н. Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) N,P,P'-триоксидом (α -пиридил)тетрафенилметиленидифосфина из растворов HNO₃ и HClO₄ / В. К. Карандашев, А. Г. Матвеева, Г. В. Бодрин, С. В. Матвеев // Радиохимия.-2017.-Т. 59.-№ 5.-С. 430-433.
13. Dam, H. H. Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations./ D. N. Reinhoudt, W. Verboom // Chem. Soc. Rev.-2007.-V. 36.-P. 367-377.
14. Serrano-Purroy, D. First demonstration of a centrifugal solvent extraction process for minor actinides from a concentrated spent fuel solution. / P. Baron, B. Christiansen, J.-P. Glatz, Ch. Madic, R. Malmbeck, G. Modolo // Separation and Purification Technology.-2005.-V. 45.-№ 2.-P. 157-162.
15. Tatarinov, D. 4-(diphenylphosphoryl)-1-phenylbutane-1,3-dione./ E. Bajnazarova, M. Ali, A. Dovzhenko, R. Zairov, V. Mironov, A. Mustafina // Preprints.-2023.-2023120553. <https://doi.org/10.20944/preprints202312.0553.v1>

16. Turanov, A. N. Extraction of Lantanides(III) from Aqueous Nitrate Media with Tetra(p-tolyl)[(o-Phenylene)Oxymethylene]Diphosphine Dioxide / V. K. Karandashev, V. E. Baulin, A. N. Yarkevich, Z. V. Safronova // Solvent Extr. and Ion Ex.-2009.-V. 27.-№ 4.-P. 551-578.
17. Туранов, А. Н. Экстракция РЗЭ(III) из азотнокислых растворов бинарными экстрагентами на основе диалкиламинопроизводных карбамоилметилфосфиноксидов и динонилнафталинсульфокислоты. / В. К. Карандашев, О. И. Артюшин, Е. В. Шарова, В. А. Хвостиков // Журнал неорганической химии.-2020.-Т. 65.-№ 8.-С. 1099-1104.
18. Демин, С. В. Экстракция редкоземельных элементов 1-(метоксидифенилфосфорил)-2-дифенилфосфорил-4-этилбензолом с использованием 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве растворителя./ В. И. Жилов, С. Е. Нефедов, В. Е. Баулин, А. Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии.-2012.-Т. 57.-№ 6.-С. 970–975.
19. Туранов, А. Н. Экстракционные свойства дифенил{[N-(2-дифенилфосфинилэтил)-N-алкил]карбамоилметил}фосфиноксидов в азотнокислых средах./ В. К. Карандашев, О. И. Артюшин, А. С. Перегудов, В. А. Хвостиков, Н. А. Бондаренко // Журнал неорганической химии.-2020.-Т. 65.-№ 6.-С. 837-845.
20. Zairov, R. Phosphineoxide-Chelated Europium(III) Nanoparticles for Ceftriaxone Detection./ A. Dovzhenko, N. Terekhova, T. Kornev, Y. Zhou, Z. Huang, D. Tatarinov, G. Nizameeva, R. R. Fayzullin, A. T. Gubaidullin // Nanomaterials.-2023.-V. 13(3).-P. 438. <https://doi.org/10.3390/nano13030438>
21. Сударушкин, С. К. Установление экстракционной способности нейтральных моно- и бидентатных фосфорорганических соединений от их структуры методом квантовой химии./ В. П. Моргалюк, И. Г. Тананаев, Л. А. Грибов, Б. Ф. Мясоедов // Известия академии наук. Серия химическая.-2006.-Т. 55.-№ 4.-С. 609-615.

22. Litsis, O. O. New carbacylamidophosphates (CAPH) and CAPH-containing coordination compounds: structural peculiarities. / I. O. Shatrava, O. V. Amirkhanov, V. A. Ovchynnikov, T. Yu. Sliva, S. V. Shishkina, V. V. Dyakonenko, O. V. Shishkin, V. M. Amirkhanov // Struct. Chem.-2016.-V. 27.-P. 341–355.
23. Litsis, O.O. Dinuclear 3D metal complexes based on a carbacylamidophosphate ligand: redetermination of the ligand crystal structure. / V. A. Ovchynnikov, S. V. Shishkina, T. Yu. Sliva, V. M. Amirkhanov // Transition Met. Chem.-2013.-V. 38.-P. 473–479.
24. Turanov, A. N. Extraction of Actinides and Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions with Mixtures of N-(Diphenylphosphoryl)-N'-propylureas with ω -Nitrogen-Containing Groups and Dinonylnaphthalenesulfonic Acid. / V. K. Karandashev, T. V. Baulina, E. I. Goryunov, V. K. Brel // Russ. J. Inorg. Chem.-2023.-V. 68.-P. 587–592
25. Литвина, М. Н. Экстракция редкоземельных элементов и америция и факторы их разделения в системах азотная кислота – оксиды диарил(диалкил)[диалкилкарбамоилметил]фосфинов./ М. К. Чмутова, Б. Ф. Мясоедов, М. И. Кабачник // Радиохимия.-1996.-Т. 38.-Вып. 6.-С. 525-530.
26. Чмутова, М. К. Извлечение трансплутониевых элементов из высокоактивных отходов с использованием дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфиноксида. / М. Н. Литвина, Г. А. Прибылова, Л. А. Иванова, Б. Ф. Мясоедов, И. В. Смирнов, А. Ю. Шадрин // Радиохимия.-1999.-Т. 41.-Вып. 4.-С. 331-335.
27. Turanov, A. N. Extraction of REE(III), U(VI), and Th(IV) with Modified Carbamoylmethylphosphine Oxides from Nitric Acid Solutions./ V. K. Karandashev, V. A. Khvostikov, K. V. Tsarkova, E. V. Sharova, O. I. Artyushin, N. A. Bondarenko // Russian Journal of General Chemistry.-2022.-V. 92.-P. 1049–1055

28. Розен, А. М. Влияние строения бидентатных фосфорорганических соединений на их экстракционную способность / А. С. Никифоров, З. И. Николотова, Н. А. Карташева // Доклады академии наук СССР.-1985.-Т. 285.-С. 165-169.
29. Chmutova, M. K. Extraction of transplutonium elements with diphenyl-(alkyl)dialkyl-carbamoylmethyl phosphine oxides/ N. E. Kochetkova, O. E. Koiro, B. F. Myasoedov, T. Ya. Medved', N. P. Nesterova, M. I. Kabachnik // Journal Radioanalytical Chemistry.-1983.-V. 80.-P. 63-69.
30. Медведь, Т. Я. Окиси диалкил(диарил)диалкил-карбамоилметилфосфинов/ М. К. Чмутова, Н. П. Нестерова, О. Э. Койро, Н. Е. Кочеткова, Б. Ф. Мясоедов, М. И. Кабачник // Известия АН СССР. Серия хим.-1981.-№ 9.-С. 2121-2127.
31. Кабачник, М. И. Фосфорорганические комплексоны./ Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, О. Г. Архипова, М. В. Рудомино // Успехи химии.-1968.-Т. 37.-№ 7.-С. 1161-1191.
32. Horwitz, E. P. Extraction of Am from nitric acid by carbamoyl-phosphoryl extractants: the influence of substituents on the selectivity of Am over Fe and selected fission products. / K. A. Martin, H. Diamond, L. Kaplan // Solvent Extraction and Ion Exchange.-1986.-№ 4(3).-P 449-494
33. Мастрюкова, Т. А. Применение уравнения Гамметта с константами σ^{Φ} в химии фосфорорганических соединений./ М. И. Кабачник // Успехи химии.-1969.-Т. 38.-№. 10.-С. 1751-1782
34. Rene du Preez Solvent extraction of metals by neutral organophosphorus compounds. Part 2. The role of extractant structure in the extraction of scandium(III), yttrium(III), and the trivalent lanthanides from nitrate solutions / J. S. Preston // South African Journal of Chemistry.-1986.-V 39.-P. 137-142.
35. Schurhammer, R. Interaction of M^{3+} lanthanide cations with phosphoryl containing $(alkyl)_3P=O$ versus $(alkyl-O)_3P=O$ ligands: steric effects are more

important than basicity effects./ V. Erhart, L. Troxler, G. Wipff // Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2.-1999.-C. 2423-2431.

36. Wang, C.-Zh. Density Functional Theory Studies of UO_2^{2+} and NpO^{2+} Complexes with Carbamoylmethylphosphine Oxide Ligands./ J.-H. Lan, Yu.-L. Zhao, Zh.-F. Chai, Yu.-Zh. Wei, W.-Q. Shi // Inorg Chem.-2013.-V. 52. № 1.-C. 196-203.

37. Wang, C.-Zhi Complexation Behavior of Eu(III) and Am(III) with CMPO and Ph_2CMPO Ligands: Insights from Density Functional Theory./ W.-Q. Shi, J.-H. Lan, Yu.-L. Zhao, Yu.-Zh. Wei, Zh.-F. Chai // Inorg. Chem.-2013.-V. 52.-№ 19.-C. 10904–10911

38. Boehme, C. Carbamoylphosphine Oxide Complexes of Trivalent Lanthanide Cations: Role of Counterions, Ligand Binding Mode, and Protonation Investigated by Quantum Mechanical Calculations./ G. Wipff // Inorg. Chem.-2002.-V. 41.-№ 4.-C. 721-737

39. Gorden, A.E.V. Coordination Chemistry with f-Element Complexes for an Improved Understanding of Factors That Contribute to Extraction Selectivity./ M. A. DeVore II, B. A. Maynard // Inorg. Chem.-2013.-V. 52.-№ 7.-C. 3445-3458

40. Яцимирский, К. Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. / Н. А. Костромина, З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко-Наукова думка. Киев. 1966.-493 с.

41. Матросов, Е. И. Первые комплексы п-дифенилфосфорилмочевин с актинидами и лантанидами: синтез и строение./ Е. И. Горюнов, Т. В. Баулина, И. Б. Горюнова, П. В. Петровский, Э. Е. Нифантьев // Доклады академии наук.-2010.-Т. 432.-С. 191-194

42. Litsis, O. O. Trivalent Holmium in an Octahedral Cl_3O_3 Environment: Synthesis, Crystal Structure and Hirshfeld Surfaces of Coordination Compound with 2,2,2-Trichloro-N-(dimorpholinophosphoryl)acetamide. / V. A. Ovchynnikov, V. V. Dyakonenko, T. Yu. Silva, S. V. Shishkina, V. M. Amirkhanov // Journal of Chemical Crystallography.-2021.-V. 51.-P. 88–97.

43. Xiu, T. Complexation and extraction of trivalent actinides over lanthanides using highly soluble phenanthroline diamide ligands with different side chains./ L. Liu, S. Liu, H. Shehzad, Y. Liang, M. Zhang, G. Ye, C. Jiao, L. Yuan, W. Shi // *Journal of Hazardous Materials*.-2024.-V. 465.-133508.
44. Кузнецов, М. Л. Рентгеноструктурные и спектроскопические исследования новых производных пиразол-5-она./ В. К. Бельский, А. И. Дементьев, Б. Е. Зайцев, Б. В. Локшин, В. В. Жорник // *Известия Академии наук. Серия химическая*.-1999.-№ 7.-С. 1286-1291.
45. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991.-536 с.
46. Srivastava, A. K. Thorium(IV) and dioxouranium(VI) chelates of aromatic amine N-oxides./ Sh. Sharma, R. K. Agarwal // *Inorganica Chim. Acta*.-1982.-V. 61.-№ 2.-P. 235-239
47. Löfström-Engdahl, E. Extraction thermodynamics of Am(III) and Eu(III) using CyMe₄-BTBP in various organic diluents./ E. Aneheim, Ch. Ekberg, M. Foreman, J. Halleröd, G. Skarnemark // *The Journal of Chemical Thermodynamics*.-2014.-V. 76.-P. 64-69.
48. Ansari, S. A. Aqueous Partitioning of Minor Actinides by Different Processes./ P. Pathak, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda // *Separation & Purification Reviews*.-2011.-V. 40.-№ 1.-P. 43-76.
49. Musikas, C. Solvent extraction for the chemical separations of the 5-*f* elements. // *Inorg. Chim. Acta*.-1987.-V. 140.-P. 197-206
50. Kolarik, Z. Extraction of Am(III) and Eu(III) by 2-substituted benzimidazoles. / U. Mülllich // *Solvent Extraction Ion Exchange*.-1997.-V. 15.-№ 3.-P. 361-379
51. He, C. Design and Synthesis of Multidentate Dinucleating Ligands Based on 1,8-Naphthyridine./ S. J. Lippard // *Tetrahedron*.-2000.-V. 56.-№ 42.-P. 8245–8252
52. Zakirova, G. G. N,S-containing soft ligands for extractive separation of f-metals: synthesis and unexpected inverse selectivity./ P. I. Matveev,

D. Yu. Mladentsev, M. V. Evsiunina, V. A. Tafeenko, N. E. Borisova // Mendeleev Communications.-2019.-T. 29.-№ 4.-C. 463-465.

53. Bhattacharyya, A. Unfolding the Complexation and Extraction of Am³⁺ and Eu³⁺ using N-heterocyclic aromatic diphosphonic acids: A Combined Experimental and DFT Studies./ A. A. Seraj, P. I. Matveev, G. G. Zakirova, N. E. Borisova, V. G. Petrov, T. Sumyanova, V. K. Parveen, S. N. Kalmykov, P. K. Mohapatra // Dalton Transactions.-2019.-V. 48.-C. 16279-16288.

54. Zhang, J. Coordination of trivalent lanthanum and cerium, and tetravalent cerium and actinides (An = Th(IV), U(IV), Np(IV)) by a 4-phosphoryl 1H-pyrazol-5-olate ligand in solution and the solid state. / M. Wenzel, K. Schnaars, F. Hengersdorf, K. Schwedtmann, J. März, A. Rossberg, P. Kaden, F. Kraus, Th. Stumpf, J. J. Weigand // Dalton Transactions.-2021.-V. 50.-C. 3550-3558.

55. Paudler, W. W. Recent Developments in Naphthyridine Chemistry./ R. M. Sheets // Advances in Heterocyclic Chemistry.-1983.-V. 33.-P. 147–184.

56. Das, D. Exploration of N-oxo pyridine 2-carboxamide ligands towards coordination chemistry, solvent extraction, and DFT investigation for the development of novel solvent for lanthanide and actinide separation./ M. Joshi, S. Kannan, M. Kumar, T. K. Ghanty, A. S. Pente, A. Sengupta, C. P. Kaushik // Polyhedron.-2021.-V. 201.-115166. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115166>.

57. Лемпорт, П. С. Первые 2-моно и 2,3-дизамещенные фосфорсодержащие производные [1,8]нафтиридина. Синтез и изучение координационных свойств. Диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.03. Московский педагогический государственный университет. Москва. 2007. 97 с.

58. Yang, X. Extraction and complexation of americium(III) and europium(III) by a N-donor ligand of 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole./ D. Su, L. Song, X. Wang, Q. Xiao, Q. Feng, S. Ding // Separation and Purification Technology.-2020.-V. 232.-115969. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115969>.

59. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX // Acta Cryst.-2008.-V. A64.-P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>

60. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. Sect. C.-2015.-V. 71.-№. 1.-P. 3–8. doi.org/10.1107/S2053229614024218
61. Flack, H. D. On Enantiomorph-Polarity Estimation. // Acta Cryst.-1983-V. A39.-P. 876. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108767383001762>
62. Clark, D. L. Actinide Carbonyl Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry./ D. E. Hobart, M. P. Neu // Chem. Rev.-1995.-V. 95.-P. 25-48
63. Meinrath, G., The Carbonate Complexation of the Am(III) Ion/ J. I. Kim // Radiochim. Acta.-1991.-V. 52/53.-P. 29-34.
64. Степанов С.И. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. / А. М. Чекмарев-М.: ИздАТ, 2004.-345 с.
65. Lee, J. H. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions./ R. H. Byrne // Geochim. Cosmochim. Acta.-1993.-V. 5.-№ 2.-P. 295-308.
66. Byrne, R. H. Comparative carbonate and hydroxide complexation of cations in seawater. // Geochim. Cosmochim. Acta.-2010.-V. 74.-№ 15.-P. 4312-4321.
67. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа. М.: Высш. Школа. 2002. 454 с.
68. Byrne, R. H. Comparative complexation behavior of the rare earths./ J. H. Lee // Geochim. Cosmochim. Acta.-1995.-V. 59.-№ 22.-P. 4575-4579.
69. Лемпорт, П. С. Новый тип 2-алкилзамещенных 1,8-нафтиридиновых систем, содержащих фосфорильную группу в боковой цепи./ Г. В. Бодрин, М. П. Пасечник, А. Г. Матвеева, П. В. Петровский, А. В. Вологжанина, Э. Е. Нифантьев // Известия Академии наук. Серия Химическая.-2007.-№ 9.-С. 1736-1742.
70. Matveeva, A. G., Coordination of 2-phosphorylalkyl-substituted 1,8-naphthyridines in complexes with lanthanide nitrates./ P. S. Lemport,

M. P. Pasechnik, R. R. Aysin, L. A. Leites, E. E. Nifant'ev // Russian Chemical Bulletin.-2009.-V. 58.-P. 1416-1422.

71. Matveeva, A.G. Lanthanide(III) complexes with phosphoryl containing 1,8-naphthyridine: Crystal structures and vibrational spectra / P. S. Lemport, L. A. Leites, R. R. Aysin, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, M. P. Pässechnik, E. E. Nifant'ev // Inorg. Chim. Acta.-2009.-V. 362.-P. 3187-3195.

72. Медведь, Т.Я. Диокиси алкилендифосфинов – экстрагенты и комплексообразователи./ Ю. М. Поликарпов, Л. Э. Бертина, В. Г. Коссых, К. С. Юдина, М. И. Кабачник // Успехи химии.-1975.-Т. 44.-№ 6.-С. 1003-1027

73. Зильберман, Б. Я. Развитие технологической структуры переработки облученного ядерного топлива АЭС водно-экстракционными методами, ее анализ и подходы к моделированию./ Е. А. Пузиков, Д. В. Рябков, М. Н. Макарычев-Михайлов, А. Ю. Шадрин, Ю. С. Федоров, В. А. Симоненко // Атомная энергия.-2009.-Т. 107.-№ 5.-С. 273-285.

74. Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances. V. 19. Ed by B. A. Moyer. CRC Press. 2010. 673 p.

75. Alekseenko, V. N. Reduction of Pu(IV) by carbohydrazide in aqueous solutions and in two-phase systems with tributyl phosphate. / K. N. Dvoeglasov, V. I. Marchenko, S. N. Alekseenko, V. I. Volk, L. N. Podrezova // J. Radioanal. Nucl. Chem.-2015.-V. 304.-P. 201–206.

76. Podrezova, L. N. The development of the liquid chromatography process for the spent nuclear fuel reprocessing technology./ V. I. Volk, K. N. Dvoeglazov, S. N. Veselov // Radiation & applications.-2017.-V. 2(3).-P. 164-168.

77. Розен А.М. Экстракция радионуклидов как раздел радиохимии и радиохимической технологии. // Российский химический журнал. Журнал Российского Химического Общества им. Д.И. Менделеева.-1996.-Т. 40.-№ 6.-С.42-52.

78. Myasoedov, B. F. Dialkylcarbamoymethyl-phosphine oxides on their extraction capacity and selectivity / M. K. Chmutova, N. E. Kochetkova, O. E. Koiro, G. A. Pribylova, N. P. Nesterova, T. Ya. Medved', M. I. Kabachnik // *Solv. Extr. Ion Exch.*-1986.-№ 4.-P. 61-81.
79. Litvina, M. N. Extraction of americium(III) from nitric acid solutions with neat diphenyl(dibutylcarbamoymethyl)phosphine oxide in the presence of metal salts. / M. K. Chmutova, Yu. M. Kulyako, B. F. Myasoedov // *Radiochemistry.*-2001.-Т. 43.-№ 1.-С. 66-71.
80. Мастрюкова Т.А., Экстракционные свойства нейтральных фосфорорганических соединений для фракционирования радиоактивных отходов./ О. И. Артюшин, И. Л. Одинец, И. Г. Тананаев // *Российский химический журнал. Журнал Российского Химического Общества им. Д. И. Менделеева.*-2005.-№ 2.-С. 86-96.
81. Татаринов, Д. А., Реакция 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида с реагентами гриньяра – удобный подход к синтезу диалкил(диарил)-(1-метил-4-оксопент-2-ил)фосфиноксидов./ В. Ф. Миронов, А. А. Костин, Т. А. Баронова, Б. И. Бузыкин // *Журнал общей химии.*-2010.-Т. 80.-№ 7.-С. 1211-1213
82. Елистратова, Ю. Г. Извлечение ионов лантаноидов из кислых и сильноокислых сред методом температурно-индуцированного фазового разделения с использованием замещенных фосфиноксидов./ А. Р. Мустафина, Д. А. Татаринов, В. Ф. Миронов, В. А. Бурилов, И. Г. Тананаев, А. И. Коновалов // *Известия Академии Наук. Серия Химическая.*-2011.-№. 5.-С. 779-784
83. Елистратова, Ю. Г. Мицеллярная экстракция ионов лантанидов в кислых средах./ А. Р. Мустафина, Д. А. Татаринов, В. Ф. Миронов, А. И. Коновалов // *Известия Академии Наук. Серия Химическая.*-2009.-№ 11.-С. 2156-2161
84. Mustafina, A. Synthesis and photophysical properties of colloids fabricated by the layer-by-layer polyelectrolyte assembly onto Eu(III) complex as a core./

- R. Zairov, M. Gruner, A. Ibragimova, D. Tatarinov, I. Nizameyev, N. Nastapova, V. Yanilkin, M. Kadirov, V. Mironov, A. Konovalov // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*.-2011.-V. 88.-№ 1.-P. 490-496.
85. Tatarinov, D. A. A New Versatile Synthesis of Functionalized Phosphine Oxides—Efficient Ligands for Rare-Earth Metals Extraction./ V. F. Mironov, A. A. Kostin, A. V. Nemtarev, T. A. Baronova, B. I. Buzykin, Yu. G. Elistratova // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*.-2011.-V. 186.-№ 4.-P. 694-697.
86. Матросов, Е.И., Кислотно-основные взаимодействия в нитрометане. Сообщение 1. Электродная система и калибровка электродной пары. / А. Г. Козаченко, М. И. Кабачник // *Изв. АН СССР. сер. хим.*-1976.-№ 2.-С. 313-318.
87. Степанов, Б.И., Кислотно-основные свойства третичных фосфиноксидов в нитрометане./ Б. А. Королёв, А. И. Боканов // *Журн. общей химии*.-1969.-Т. 39.-вып. 2.-С. 316-321.
88. Menger, F. M. A microscopic hydrophobicity parameter. / U. V. Venkataram // *Journal of American Chemical Society*.-1986.-V. 108.-№ 11.-С. 2980-2984.
89. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии. Мир. Москва. 1991. 763 с.
90. Химия экстракции. Сб. статей. Пер. с англ. Под. ред. А.А. Пушкова. Атомиздат. 1971. 392 с.
91. Основы жидкостной экстракции./ [В.В. Сергиевский, А.В. Очкин, Г.А. Ягодин]; Под ред. Г.А. Ягодина. – М. : Химия. 1981. 399 с.
92. Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry. Wiley-VCH. Chichester. 2006. 280 p.
93. Bosson, M. Lanthanide nitrate complexes of diphenylmethylphosphine oxide: synthesis and spectroscopic studies. Crystal structures of $[\text{La}(\text{Ph}_2\text{MePO})_3(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{La}(\text{Ph}_2\text{MePO})_4(\text{NO}_3)_3] \cdot x\text{Me}_2\text{CO}$ and $[\text{Yb}(\text{Ph}_2\text{MePO})_4(\text{NO}_3)_2]\text{PF}_6$. / W. Levason,

- T. Patel, M. C. Popham, M. Webster // *Polyhedron*.-2001.-V. 20.-№ 15-16.-P. 2055-2062.
94. Levason, W. Tetrakis(triphenylphosphine oxide) complexes of the lanthanide nitrates; synthesis, characterisation and crystal structures of $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{PO})_4(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ and $[\text{Lu}(\text{Ph}_3\text{PO})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ / E. H. Newman, M. Webster // *Polyhedron*.-2000.-V. 19.-№ 28.-P. 2697-2705.
95. Bannister, R.D. Tertiary phosphine oxide complexes of lanthanide diiodides and dibromides. / W. Levason, M. E. Light, G. Reid // *Polyhedron*.-2018.-V. 154.-№ 1.-P. 259-262.
96. Матвеева, А.Г. Комплексы 2,4-бис(дифенилфосфорилметил)мезитилена с нитратом неодима: синтез, строение, динамическое поведение в растворе. / А. С. Перегудов, Е. И. Матросов, З. А. Старикова, Г. И. Тимофеева, С. В. Матвеев, Г. В. Бодрин, Э. Е. Нифантьев // *Доклады Академии наук*.-2007.-Т. 413.-№ 6.-С. 771-775.
97. Matveeva, A. G. Structure and dynamic behaviour of lanthanide nitrate complexes with bis(diphenylphosphorylmethyl)mesitylene in solutions: The nature of unexpected ^{31}P NMR spectra. / A. S. Peregudov, E. I. Matrosov, Z. A. Starikova, S. V. Matveev, E. E. Nifant'ev // *Inorg. Chim. Acta*.-2009.-V. 362.-№ 10.-P. 3607-3616.
98. Вайсбергер А., Органические растворители. / П Э.роскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс - 1958. Изд-во Иностранная литература: Москва. 520 с.
99. Патент 2008127831/04. Способ получения диалкил(арил)-1,1-диметил-3-оксобут-1-илфосфиноксидов. опубл. 27.11.2009. / В. Ф. Миронов, Д. А. Татаринев, Т. А. Баронова, А. И. Коновалов, А. А. Костин, В. И. Крыштоб
100. APEX2. Bruker (2007). Program name(s). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. [Older versions (pre-1997) should refer to Siemens Analytical X-ray Instruments Inc. instead of Bruker AXS.]

101. SAINT-Plus (Version 7.23) // Bruker AXS Inc. Madison. Wisconsin. USA. 2007.
102. SADABS // Bruker AXS Inc. Madison. Wisconsin. USA. 2004.
103. Lestas, C. N. Alkali-metal complexes. Part IV. Investigation of diethyl β -ketopropylphosphonate, diethyl phenacylphosphonate, and phenacyldiphenylphosphine oxide as ligands, and synthesis of magnesium, uranyl, and lithium complexes of phenacyldiphenylphosphine oxide./ M. R. Truter // J. Chem. Soc. (A).-1971.-P. 738-740.
104. Бидзиля В.А., Горюшко А.Г., Давиденко Н.К. Проблемы координационной химии. Под общ. ред. акад. К.Б. Яцимирского. АН УССР. Ин-т физ. химии им. Л.В. Писаржевского. Киев : Наук. Думка. 1977.-180 с.
105. Бударин, Л. И. Быстрые реакции комплексообразования. / К. Б. Яцимирский // Успехи химии.-1968.-Т. 37.-№ 3.-С. 469-503.
106. Babecki R., Synthesis of cerium(III) and (IV) complexes of phenacyldiphenylphosphine oxide. The structure of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]_3$ / A. W. G. Platt, D. R. Russell // Inorg. Chim. Acta.-1990.-V. 171(1).-P. 25-28.
107. Casellato, U. Actinide nitrate complexes. / P. A. Vigato, M. Vidali // Coordination Chemistry Reviews.-1981.-V. 36.-№ 3.-P. 183-265
108. McCabe, D. J. Synthesis and coordination chemistry of tripodal dialkyl[1,2-bis(diethylcarbamoyl)ethyl]phosphonates with lanthanide nitrates. / E. N. Duesler, R. T. Paine // Inorganica Chimica Acta.-1988.-V. 147.-№ 2.-P. 265-274
109. Bowen S.M., Synthesis and crystal and molecular structure of a [diethyl(N,N-diethylcarbamyl)-methylenephosphonate]thorium nitrate complex. / E. N. Duesler, R. T. Paine // Inorg. Chem.-1982.-V. 21(1).-P. 261-265
110. Bowen, S. M. Synthesis and crystal and molecular structures of diisopropyl-N,N-diethylcarbamylmethylenephosphonate samarium nitrate and erbium nitrate complexes. / E. N. Duesler, R. T. Paine // Inorg. Chim. Acta.-1982.-V. 61.-P. 155-166.

111. Шарова Е.В., Особенности комплексообразования *n*-алкил(арил)- и *n,n*-диалкилкарбамоилметилфосфиноксидов с *f*-элементами. / О. И. Артюшин, Ю. В. Нелюбина, К. А. Лысенко, М. П. Пасечник, И. Л. Одинец // Известия Академии наук. Серия химическая.-2008.-№ 9.-С. 1856-1862.
112. Allen, F.H. Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond Lengths in Organic Compounds. / O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor // Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2.-1987.-S1-S19.
113. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О., Водородная связь. Пер. с англ. канд. физ.-мат. наук М.О. Буланина; Под ред. доктора физ.-мат. наук проф. В.М. Чулановского. Москва : Мир. 1964. 463 с.
114. Ионы и ионные пары в органических реакциях: пер с англ. - Москва : Мир. 1975. 424 с.
115. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах : пер. с англ. / К. Бургер. - Москва : Мир. 1984. 256 с.
116. Aladzheva, I. M. Uranium complexes of cyclic O,O-bidentate ligands with the P–N–P backbone./ O. V. Vychovskaya, Yu. V. Nelyubina, Z. S. Klemenkova, P. V. Petrovskii, I. L. Odinet // Inorg. Chim. Acta.-2011.-V. 373(1).-P. 130-136.
117. Федотов, М. А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. М. Физматлит. 2009.-384 с.
118. Воловенко, Ю. М. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. / В. Г. Карцев, И. В. Комаров, А. В. Туров, В. П. Хиля-ICSPF press. Москва. 2011.-704 с.
119. Аунг Мью Ту Влияние состава и строения алифатических фосфорилкетонов на экстракционное извлечение лантаноидов и актиноидов. Диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.02. Российский химико-технологический университет. Москва. 2013. 138 с.

120. Ochkin, A. Activity coefficients of uranyl nitrate and nitric acid in aqueous mixtures./ D. Gladilov, S. Nekhaevskiy, A. Merkuskin // *Procedia Chemistry*.-2016.-V. 21.-P. 87-92.
121. Fries, B. Investigation of Uranium(VI) Extraction Mechanisms from Phosphoric and Sulfuric Media by ^{31}P -NMR. / C. Marie, V. Pacary, C. Berthon, M. Miguiditchian, H. Mokhtari, M.-C. Charbonnel // *Procedia Chemistry*.-2016.-V. 21.-P. 93-100.
122. Горюнов, Е. И. β -дифенилфосфорилированные алканоны и родственные соединения: синтез и строение. / Г. В. Бодрин, И. Б. Горюнова, Ю. В. Нелюбина, П. В. Петровский, Т. В. Стрелкова, А. С. Перегудов, А. Г. Матвеева, М. П. Пасечник, С. В. Матвеев, Э. Е. Нифантьев // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*.-2013.-№ 3.-С. 779-790.
123. Platt, A. W. G. Lanthanide phosphine oxide complexes. // *Coordination Chemistry Reviews*.-2017.-V. 340.-P. 62-78.
124. Bannister, R. D. Bis(diphenylphosphino)methane Dioxide Complexes of Lanthanide Trichlorides: Synthesis, Structures and Spectroscopy. / W. Levason, G. Reid// *MDPI Chemistry*.-2020.-№ 2.-P. 947-959.
125. Babecki, R. The crystal and molecular structure of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]_2$ and its role in the solvent extraction of the uranyl ion. / A. W. G. Platt, J. C. Tebby, J. Fawcett, D. R. Russell, R. Little // *Polyhedron*.-1989.-V. 8(10).-P. 1357-1360
126. Yizhak, R. V. Synthesis and crystal structures of new dioxouranium(VI) complexes based on carbacylamidophosphates (CAPH). Investigation of extraction properties of some CAPH ligands in respect of dioxouranium(VI) nitrate. / K. O. Znovjyak, V. A. Ovchynnikov, T. Yu. SlivaaIrin, S. Konovalov, V. V. Medviediev, O. V. Shishkin, V. M. Amirkhanov // *Polyhedron*.-2013.-V. 62(7).-P. 293-299
127. Piskula, Z. The structural and spectroscopic studies of UO_2^{2+} complexes with diethyl benzylphosphonate and diethyl (carboxymethyl)phosphonate in solution

and in the solid state. / M. Kubicki, S. Lis // *Polyhedron*.-2013.-V. 62(7).-P. 243-249

128. Верещагин, А. Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. М.: Наука. 1988. 110 с.

129. Okuda, J. Cationic rare-earth metal hydrides. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. V. 340. P. 2-9. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.009>.

130. Bowden A., Lanthanide nitrate complexes with triethylphosphine oxide. Solid state and solution properties. / K. Singh, A. W. G. Platt // *Polyhedron*.-2012.-V. 42(1).-P. 30-35

131. Hunter, A. P. Synthesis, structures and mass spectrometry of lanthanide nitrate complexes with tricyclohexylphosphine oxide. / A. M. J. Lees, A. W. G. Platt // *Polyhedron*.-2007.-V. 26(17).-P. 4865-4876.

132. Bowden, A. Lanthanide Nitrate Complexes of Tri-Isobutylphosphine Oxide: Solid State and CD₂Cl₂ Solution Structures. / P. N. Horton, A. W. G. Platt // *Inorg. Chem*.-2011.-V. 50(6).-P. 2553-2561.

133. Bowden, A. Complexes of lanthanide nitrates with tri tert butylphosphine oxide. / S. J. Coles, M. B. Pitak, A. W. G. Platt // *Inorg. Chem*.-2012.-V. 51(7).-P. 4379-4389.

134. Jones, M. J. Recent Developments in Synthesis and Structural Chemistry of Nonaqueous Actinide Complexes. / A. J. Gaunt // *Chem. Rev*.-2013.-V. 113(2).-P. 1137-1198

135. Rios, D. Gas-Phase Coordination Complexes of Dipositive Plutonyl, PuO₂²⁺: Chemical Diversity Across the Actinyl Series. / P. X. Rutkowski, M. J. Van Stipdonk, J. K. Gibson // *Inorg. Chem*.-2011.-V. 50(11).-P. 4781-4790

136. Páez-Hernández D. Quantum relativistic investigation about the coordination and bonding effects of different ligands on uranyl complexes. / R. Ramírez-Tagle, E. Codorniu-Hernández, L. A. Montero-Cabrera, R. Arratia-Pérez // *Polyhedron*.-2010.-V. 29(3).-P. 975-984.

137. Sharova, E. V. A novel facile synthesis of carbamoylmethylphosphine oxides in ionic liquids. / O. I. Artyushin, A. S. Shaplov, G. V. Myasoedova, I. L. Odinets // *Tetrahedron Lett.*-2008.-V. 49(11).-P. 1641-1644.
138. Sasaki, Y. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃-n-dodecane system. / Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori // *Solvent Extraction and Ion Exchange.*-2001.-V. 19.-№ 1.-P. 91-103.
139. A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction (Chemistry Research and Applications) / Eds M. Naushad, Z.A. Al Othman. New York: Nova Science Pub Inc. 2013.-340 p.
140. Kislik, V. S. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches. Oxford; Amsterdam: Elsevier. 2012.-555 p.
141. Solvent Extraction Principles and Practice / Eds J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin. Boca Raton: CRC Press. 2004.-732 p.
142. Mikhailova, J. A. Who Is Who in the Eudialyte Group: A New Algorithm for the Express Allocation of a Mineral Name Based on the Chemical Composition. / D. G. Stepenshchikov, A. O. Kalashnikov, S. M. Aksenov // *Minerals.*-2022.-№ 12.-224. <https://doi.org/10.3390/min12020224>.
143. Mikhailova, J. A. Eudialyte Group Minerals from the Lovozero Alkaline Massif, Russia: Occurrence, Chemical Composition, and Petrogenetic Significance. / Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N.// *Minerals.*-2020.-V. 10-1070. <https://doi.org/10.3390/min10121070>
144. Nash, K. L. A review of the basic chemistry and recent developments in trivalent *f*-elements separations. // *Solvent Extraction and Ion Exchange.*-1993.-V. 11. № 4. P. 729-768.
145. Nash, K. L. Fundamental investigations of separations science for radioactive materials. / R. E. Barrans, R. Chiarizia, M. L. Dietz, M. P. Jensen, P. G. Rickert, B. A. Moyer, P. V. Bonnesen, J. C. Bryan, R. A. Sachleben // *Solvent Extr. Ion Exch.*-2000.-V. 18.-№ 4.-P. 605-631.

146. Barrans, R. E. Hydrogen bonding in aggregates of dialkyl-substituted diphosphonic acids and monofunctional analogues. / D. R. McAlister Jr., A. W. Herlinger, J. R. Ferraro // *Solvent Extr. Ion Exch.*-1999.-V. 17.-№ 5.-P. 1195-1217.
147. Chiarizia, R. Aggregation of dialkyl-substituted diphosphonic acids and its effect on metal ion extraction. / R. E. Barrans, J. R. Ferraro Jr., A. W. Herlinger, D. R. McAlister // *Sep. Sci. Technol.*-2001.-V. 36.-№ 5–6.-P. 687-708.
148. Chiarizia, R. Trivalent Actinide and Lanthanide Separations by Dialkyl-Substituted Diphosphonic Acids. / D. R. McAlister, A. W. Herlinger // *Sep. Sci. Technol.*-2005.-V. 40.-P. 69-90.
149. Gannaz, B. Structural study of trivalent lanthanide and actinide complexes formed upon solvent extraction. / M. R. Antonio, R. Chiarizia, C. Hill, G. Cote // *Dalton Trans.*-2006.-№ 38.-P. 4553-4562.
150. Pasechnik, M. P. Competing intramolecular vs. intermolecular hydrogen bonding in phosphoryl-containing secondary alkanols: A structural, spectroscopic and DFT study. / A. G. Matveeva, K. A. Lyssenko, R. R. Aysin, A. F. Smol'yakov, Y. V. Zubavichus, I. A. Godovikov, E. I. Goryunov // *Journal of Molecular Structure.*-2019.-V. 1175.-P. 874-881
151. Matveeva, A. G. Extraction and coordination studies of a carbonyl–phosphine oxide scorpionate ligand with uranyl and lanthanide(III) nitrates: structural, spectroscopic and DFT characterization of the complexes. / A. V. Vologzhanina, E. I. Goryunov, R. R. Aysin, M. P. Pasechnik, S. V. Matveev, I. A. Godovikov, A. M. Safiulina, V. K. Brel // *Dalton Transactions.*-2016.-V. 45.-№ 12.-P. 5172-5179.
152. Moss, R. Critical Metals in the Path towards the Decarbonisation of the EU Energy Sector: Assessing Rare Metals as Supply-Chain Bottlenecks in Low-Carbon Energy Technologies. / E. Tzimas, P. Willis, J. Arendorf, L. Tercero-Espinoza EUR 25994. Luxembourg (Luxembourg): Publications Office of the European Union; 2013. JRC82322

153. Крюков, В. А. Редкоземельная промышленность – реализовать имеющиеся возможности. / В. А. Яценко, Я. В. Крюков // Горная промышленность.-2020.-№ 5.-С. 68-84.
154. Zepf, V. Rare Earth Elements. Springer Theses. 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35458-8>
155. Romanova, O. A. Metal Industry Development in the Conditions of Formation of New Technological and Institutional Trends / D. V. Sirotin // KNE Materials Science.-2019.-V. 5.-№ 1.-P. 15-28.
156. Schulz, K. J. Critical mineral resources of the United States-Economic and environmental geology and prospects for future supply. / J. H. DeYoung Jr., R. R. Seal II, D. C. Bradley - U.S. Geological Survey Professional Paper 1802.-2017.-797 p. <http://doi.org/10.3133/pp1802>
157. Paulick, H. The global rare earth element exploration boom: An analysis of resources outside of China and discussion of development perspectives. / E. Machacek // Resources Policy.-2017.-V. 52.-P. 134-153.
158. Machacek, E. Governance and Risk–Value Constructions in Closing Loops of Rare Earth Elements in Global Value Chains. / J. L. Richter, R. Lane // Resources.-2017.-V. 6.-№ 4(59). <https://doi.org/10.3390/resources6040059>
159. Samsonov, N. Yu. Global Chains of Supply of Rare-Earth and Rare Metals as High-Tech Raw Materials Within the Framework of International Industrial Cooperation. //Prostranstvennaya Ekonomika – Spatial Economics.-2018.-№ 3.-P. 43-66.
160. Yahorava, V., Lakay E., Clark W., Strauss J. Hydrothermal Modification of Phosphogypsum to Improve Subsequent Recovery of Rare Earths. Extraction 2018. P. 2415-2427. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_204
161. Moalla, R. Phosphogypsum purification for plaster production: A process optimization using full factorial design. / M. Gargouri, F. Khmiri, L. Kamoun, M. Zairi // Environmental Engineering Research.-2018.-V. 23.-№ 1.-P. 36-45.

162. Jarosinski, A. Development of the Polish wasteless technology of apatite phosphogypsum utilization with recovery of rare earths. / J. Kowalczyk, Cz. Mazanek // *J. Alloys Compd.*-1993.-V. 200.-№ 1-2.-P. 147-150.
163. Soukeur, A. Extraction of rare earth elements from waste products of phosphate industry. / A. Szymczyk, Y. Berbar, M. Amara // *Sep. and Pur. Techn.*-2021.-V. 256.-117857. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117857>
164. Hammache, Z, Recovery of light rare earth elements by leaching and extraction from phosphate mining waste (Fluorapatite and Carbonate-Fluorapatite). / Y. Berbar, S. Bensaadi, M. Trari, M. Amara // *J. African Earth Sciences.*-2020.-V. 171.-103937. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103937>
165. Самонов, А. Е. Сырьевые приоритеты скорейшего возрождения и устойчивого развития редкоземельной промышленности в России // *Цвет. Мет.* 2012. № 3. С. 16–21.
166. Аксенов, С. М. Кристаллическая структура высокомарганцевой разновидности эвдиалита из Сайшена-Хилл, Индия, и упорядочение марганца в минералах группы эвдиалита. / Р. К. Расцветаева, Р. Митчелл, А. Чакрабарти // *Кристаллография.*-2014.-Т. 59.-№ 2.- С. 190–198
167. Расцветаева, Р. К. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. / Н. В. Чуканов, С. М. Аксенов - Нижний Новгород: Изд-во НГУ.-2012.-229 с.
168. Chakrabarty, A. First report of eudialyte occurrence from the Sushina hill region, Purulia district, West Bengal / K. L. Pruseth, A. Kumar Sen // *J. Geol. Soc. India.*-2011.-V. 77.-P. 12-16.
169. Mitchell, R. Paragenesis and decomposition assemblage of a Mn-rich eudialyte from the Sushina peralkaline nepheline syenite gneiss, paschim Banga, India. / A. Chakrabarty // *Lithos.*-2012.-V. 152.-P. 218-226.
170. Chakrabarty, A. Rinkite, cerianite-(Ce), and hingganite-(Ce) in syenitegneisses from the Sushina Hill Complex, India : occurrence, compositional

data and petrogenetic significance. / R. H. Mitchell, M. Ren, A. K. Sen, K. Pruseth // Mineralogical Magazine.-2013.-V. 77(8).-P. 3137–3153

171. Amores-Casals, S. Nb and REE Distribution in the Monte Verde Carbonatite-Alkaline-Aegirite Complex (Angola). / A. O. Gonçalves, J.-C. Melgarejo, J. M. Molist // Minerals.-2020.-V. 10(1) 5 <https://doi.org/10.3390/min10010005>

172. Маслобоев, В. А. Редкоземельное сырье Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки. / В. Н. Лебедев - Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР.-1991.-152 с.

173. Захаров, В. И. Некоторые аспекты кислотной переработки эвдиалита / Г. С. Скиба, А. В. Соловьев, В. Н. Лебедев, Д. В. Майоров // Цвет. Мет.-2011.-№ 11.-С. 25-29.

174. Дибров, И. А. Распределение элементов при сернокислотной переработке эвдиалитового концентрата / Д. Э. Чиркст, Т. Е. Матвеева // Цвет. Мет.-2002.-№ 12.-С. 38-41.

175. Матвеев, В. А. Комплексная технология сернокислотной переработки эвдиалитового концентрата. / Д. В. Майоров, А. В. Соловьев // Цвет. Мет.-2018.-№ 1.-С. 5-28.

176. Лебедев, В.Н., Выделение редкоземельных элементов при сернокислотной переработке эвдиалита / А. В. Руденко// Хим. Техн.-2002.-№ 12.-С. 27-30.

177. Лебедев, В. Н. Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата. // Журн. Прикл. Хим. 2003. Т. 76. В. 10. С. 1601– 1605.

178. Matveev, P. Solvent extraction systems for mutual separation of Am(III) and Cm(III) from nitric acid solutions. A review of recent state-of-the-art. / P. K. Mohapatra, S. N. Kalmykov, V. Petrov // Solvent Extr. Ion Exch.-2021.-V. 39.-№ 7.-P. 679-713.

179. Патент № 2487834 Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса. заявл. 27.12.2011; опубл. 20.07.2013, Бюл. № 20. /

А. А. Михайлович, Ж. Н. Галиева, Р. С. Галиев, О. Р. Сабина,
Ю. Б. Соболев.

180. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия. 1966. 724 с.
181. Альдерс, Л. Жидкостная экстракция. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 258 с.
182. Патент № 2077506 Способ очистки кислых растворов от кремния. Заявл. 29.09.1995. опубл. 20.04.1997 Бюл. № 11./ С. В. Чижевская, А. М. Чекмарев, И. В. Демидов, А. С. Шапатин.
183. Патент № 2471011 Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса. заявл. 16.11.2011. опубл. 27.12.2012. Бюл. № 36./ С. В. Колясников, М. М. Борисов, Е. В. Кириллов, М. Л. Рыбина.
184. Патент № 2412265 Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса. заявл. 16.07.2009. опубл. 20.02.2011. Бюл. № 5 / А. М. Абрамов, В. М. Веселов, В. М. Залевский, Н. Д. Аргунов, Н. А. Гукасов, Л. П. Богданова, Л. В. Мотовилова, В. Г. Тамурка, В. Д. Евдокимов РФ
185. Лебедев В. Н. Извлечение РЗЭ из фосфогипса методами выщелачивания Физико-химические и технологические проблемы переработки сырья Кольского полуострова. / И. П. Смирнова, В. А. Маслобоев, В. П. Серкова, Е. Б. Михлин – СПб. : Наука.-1993.-С. 56–60.
186. Локшин, Э. П. Агитационное выщелачивание РЗЭ из фосфогипса сернокислыми растворами низких концентраций / О. А. Тареева, И. Р. Елизарова // Химическая технология.-2015.-№ 8.-С. 487–494.
187. Патент № 2416654 Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса. заявл. 10.11.2009. опубл. 20.04.2011. Бюл. № 11 / Н. В. Зоц, Ю. Г. Глущенко, С. В. Шестаков, А. Б. Козырев, А. В. Нечаев
188. Локшин, Э. П. Извлечение редкоземельных металлов из фосфогипса и экстракционной фосфорной кислоты, получаемых при переработке хибинского апатитового концентрата / О. А. Тареева // Цветные металлы.- 2016.-№ 7.-С. 52-58

189. Башлыкова, Т. В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи. / А. В. Вальков, В. И. Петров // Цветные металлы.-2012.-№ 3.-С. 40-42.
190. Маликов, В. А. Извлечение РЗЭ из фосфогипса азотной и серной кислотами. / О. К. Крылова // Цветные металлы.-2003.-№ 4.-С. 63-64
191. Косынкин, В. Д. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажденного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов. / А. К. Селивановский, Т. Т. Федулова, К. М. Смирнов, О. К. Крылова // Цветные металлы.-2012.-№ 3.-С. 31-34.
192. Preston, J. S. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction. / P. M. Cole, W. M. Craig, A. M. Feather // Hydrometallurgy.-1996.-V. 41.-№ 1.-P. 1-19.
193. Wang, L. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. / Z. Long, X. Huang, Y. Yu, D. Cui, G. Zhang // Hydrometallurgy-2010.-V. 101.-P. 41-47.
194. Wang, L. Centrifugal extraction of rare earths from wetprocess phosphoric acid. / Y. Yu, Y. Liu, Z. Long // Rare Metals.-2011.-V. 30.-№ 3.-P. 211–215.
195. Zhu, Z. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production – A review. / Y. Pranolo, C. Y. Cheng // Miner. Eng.-2015.-V. 77.-P. 185-196.
196. Патент № 2528576 Способ извлечения редкоземельных металлов и получения строительного гипса из фосфогипса полугидрата. заявл. 05.03.2013. опубл. 20.09.2014 Бюл. № 26 / М. В. Генкин, А. В. Евтушенко, А. А. Комков, А. М. Сафиулина, В. С. Спиридонов, С. В. Швецов.
197. Патент № 2528573 Способ извлечения редкоземельных металлов и получения строительного гипса из фосфогипса полугидрата. заявл. 05.03.2013 опубл. 20.09.2014 Бюл. № 26 / М. В. Генкин, А. В. Евтушенко, А. А. Комков, А. М. Сафиулина, В. С. Спиридонов, С. В. Швецов.

198. Ласкорин Б. Н., Федорова А. А., Бучихин Е. П. Влияние строения фосфорорганических кислот на их экстракционную способность. *Химия процессов экстракции*. Под ред. Ю. А. Золотова, Б. Я. Спивакова – М.: Наука. 1972.-С. 66-74.
199. Milani, S. A. Stoichiometry and thermodynamics of cerium(IV) solvent extraction from sulfuric acid solutions by CYANEX 301 / F. Zahakifar // *Braz. J. Chem. Eng.*-2022.-V. 39.-P. 553-560.
200. Maljković, D. Extraction of Co(II) and Ni(II) with Cyanex 272. / Z. Lenhard, M. Balen – In: *EMC '91: Non-Ferrous Metallurgy – Present and Future*. Springer, Dordrecht.-1991.-P. 175–181.
201. Sole, K. C. Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301. / J. B. Hiskey // *Hydrometallurgy*.-1995.-V. 37.-№ 2.-P. 129-147.
202. Banda, R. Solvent extraction separation of Pr and Nd from chloride solution containing La using Cyanex 272 and its mixture with other extractants. / H. Jeon, M. Lee // *Separation and Purification Technology*.-2012.-V. 98.-P. 481-487
203. Cheremisina, O. Concentration and Separation of Heavy Rare-Earth Metals at Stripping Stage. / V. Sergeev, A. Fedorov, D. Alferova // *Metals*.-2019.-V. 9.-P. 1317-1332.
204. Вальков, А. В. Экстракционное разделение редкоземельных элементов смесями ТБФ и фосфорорганическими кислотами // *Научная сессия МИФИ: Сб. тр.* -М: изд. МИФИ.-2001.-Т. 9.-С. 95-96.
205. Hill, C. *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*. Vol. 19. Ed. B. A. Moyer. CRC Press. Boca Raton.-2010.-P. 119.
206. Lapka, J. L. Advanced TALSPEAK Separations Using a Malonate Buffer System. / K. L. Nash // *Solvent Extraction and Ion Exchange*.-2015.-V. 33(4).-P. 346-361.
207. Lumetta, G. J. An Advanced TALSPEAK Concept Using 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester as the Extractant. /

- A. J. Casella, B. M. Rapko, T. G. Levitskaia, N. K. Pence, J. Carter, C. M. Niver, M. R. Smoot // *Solvent Extraction and Ion Exchange*.-2015.-V. 33(3).-P. 211-223.
208. Morita, Y. Di-iso-decyl-phosphoric acid, DIDPA, as an extractant for transuranium elements. / T. Fujiwara, K. Shirahashi, M. Watanabe, R. Tatsugae, M. Kubota // *International conference on evaluation of emerging nuclear fuel cycle systems*. France. Global-1995.-P. 1163-1170.
209. Morita, Y. Actinide partitioning from hlw in a continuous didpa extraction process by means of centrifugal extractors. / J.P. Glatz, M. Kubota, L. Koch, G. Pagliosa, K. Roemer, A. Nicholl // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1996. V. 14(3). P. 385-400. DOI: 10.1080/07366299608918346
210. Watanabe, M. Back-extraction of tri- and tetravalent actinides from diisodecylphosphoric acid (DIDPA) with hydrazine carbonate. / R. Tatsugae, Y. Morita, M. Kubota // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.-2002.-V. 252.-P. 53-57.
211. Hérès, X. The separation of extractants implemented in the DIAMEX-SANEX process / P. Baron, C. Hill, E. Ameil, I. Martinez, P. Rivalier // *ATALANTE 2008 Montpellier (France) May 19-22.-2008.-P1_09-P. 1-4*.
212. Плесская, Н. А. Экстракция европия в этилгексилфенилфосфорную кислоту, содержащую цирконий. / О. А. Синегрибова, Г. А. Ягодин // *Журнал неорганической химии*.-1975.-Т. 20.-№ 9.-С. 2536-2540.
213. Плесская, Н. А. Исследование экстракции европия Zr-, Hf- солями некоторых фосфорорганических кислот. / О. А. Синегрибова, Г. А. Ягодин // *Журнал неорганической химии*.-1977.-Т. 22.-№ 6.-С. 1640-1644.
214. Блажева, И. В. Взаимодействие ДБФК и Zr при экстракции / Ю. С. Федоров, Б. Я. Зильберман, Л. Г. Маширов, О. В. Шмидт // *Радиохимия*.-2009.-Т. 51.-№ 2.-С. 132-137.
215. Шмидт О.В. Экстракция трансплутониевых и редкоземельных элементов циркониевой солью дибутилфосфорной кислоты из азотнокислых растворов. Диссертация кандидата хим. наук. специальность 02.00.14.-

- радиохимия. Радиевый институт им. В.Г. Хлопина. Санкт-Петербург. 2003. 125 с.
216. Zilberman, B. Ya. Dibutyl phosphoric acid and its acid zirconium salt as an extractant for the separation of transplutonium elements and rare earths and for their partitioning. / Yu. S. Fedorov, O. V. Shmidt, V. M. Esimantovski, D. N. Shishkin, E. A. Puzikov, O. N. Egorova, S. A. Rodionov, N. D. Goletskiy // J. Radioanal. Nucl. Chem.-2009.-V. 279(1).-P. 193-208.
217. Патент № 2295166 Способ экстракционной переработки высокоактивного рафината Пурекс-процесса для отработанного ядерного топлива атомных электростанций заявка 19.07.2005 опубл. 10.03.2007 Бюл. № 7 / Б. Я. Зильберман, Н. Д. Голецкий, О. В. Шмидт, Д. Н. Кухарев
218. Туранов, А. Н. Экстракция америция (III) и редкоземельных элементов из азотнокислых растворов (дифенилфосфинилметил)-фенилфосфиновой кислотой. / В. К. Карандашев, А. Н. Яркевич // Радиохимия.-2002.-Т. 44.-№ 6.-С. 512-517
219. Otu, E. O. Temperature effects in the extraction of metal ions by dialkyl-substituted diphosphonic acids. I. The Am(III) case. / R. Chiarizia // Solvent Extraction and Ion Exchange.-2001.-V. 19.-№ 5.-P. 885-904.
220. Otu, E. O. Thermodynamics of the extraction of metal ions by dialkyl-substituted diphosphonic acids. II. The U(VI) and Sr(II) case. / R. Chiarizia // Solvent Extraction and Ion Exchange.-2001.-V. 19.-№ 6.-P. 1017-1036.
221. US Pat. 5.651.883. Method for the chromatographic separation of cations from aqueous samples. Jul. 29. 1997. / E. P. Horvitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz
222. Chiarizia, R. Acids. Part 1. P,P''-di(2-ethylhexyl)methanediphosphonic acid. / E. P. Horvitz, P. G. Rickert, A. W. Herlinger // Solvent Extraction and Ion Exchange.-1996.-V. 14.-№ 5.-P. 773-792.
223. Chiarizia, R. Metal extraction by alkyl substituted diphosphonic acids. Part 3. P,P'-di(2-ethylhexyl) ethanediphosphonic acid solvent extraction study /

- A. W. Herlinger, E. P. Horwitz // *Solvent Extraction and Ion Exchange*.-1997.-V. 15.-№ 3.-P. 417-431.
224. Chiarizia, R. Metal extraction by alkyl substituted diphosphonic acids. Part 4. P,P'-di(2-ethylhexyl)butanediphosphonic acid. / A. W. Herlinger, Y. D. Cheng, J. R. Ferraro, P. G. Rickert, E. P. Horwitz // *Solvent Extraction and Ion Exchange*.-1998.-V. 16.-№ 2.-P. 505-526.
225. Herlinger, A. W. An investigation of P,P'-di(2-ethylhexyl) methanediphosphonic acid and some of its metal complexes. / J. R. Ferraro, R. Chiarizia, E. P. Horwitz // *Polyhedron*.-1997.-V. 16.-№ 11.-P. 1843-1854.
226. Nishihama, S. Thermodynamic Features of Benzene-1,2-Diphosphonic Acid Complexes with Several Metal Ions. / R. P. Witty, L. R. Martin, K. L. Nash // *Solvent Extraction and Ion Exchange*.-2013.-V. 31.-№ 4.-P. 370-383.
227. Zalupski, P. R. Metal Extraction by Silyl-Substituted Diphosphonic Acids. III. Ester Group Substituent Effects on Phosphoryl Oxygen Basicity. / D. R. McAlister, D. C. Stepinski, A. W. Herlinger // *Solvent Extraction and Ion Exchange*.-2003.-V. 21.-№ 3.-P. 331-345.
228. Туранов, А. Н. Экстракционные свойства P,P'-ди(2-этилгексил)оксиэтилидендифосфоновой кислоты в азотнокислых средах. / В. К. Карандашев, А. П. Борисов // *Радиохимия*.-2004.-Т. 46.-№ 3.-С. 252-255.
229. Баулин, В. Е. Фосфорилсодержащие поданды: синтез, свойства и применение. Диссертация доктора хим. наук. Специальность 02.00.03 – органическая химия. Ин-т физиологически активных соединений РАН. Черноголовка.-2012.-352 с.
230. Цветков, Е. Н. Нейтральные моно-диподанды с фосфинилфенильными концевыми группами. / В. Х. Сюдюкова, В. Е. Баулин // *Журнал общей химии*.-1987.-Т. 57.-Вып. 11-С. 2456-2461.
231. Цветков, Е. Н. Орто-фосфорилированные фенолы и их метоксиметилловые эфиры, фосфины и окиси фосфинов / В. Е. Баулин, В. Х. Сюдюкова // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*-1989.-№ 1.-С. 147-150.

232. Игнатъева, Т. И. Фосфорилсодержащие поданды. Кислотность и комплексообразующие свойства подандов с фосфинилфенильными концевыми группами / В. Е. Баулин, О. А. Раевский, Е. Н. Цветков // Журн. общей химии.-1990.-Т. 60.-Вып. 7.-С. 1503-1506.
233. Баулин, В. Е. Фосфорсодержащие поданды. Кислотные моноподанды с фосфинилфенильными концевыми группами / В. Х. Сюдюкова, Е. Н. Цветков // Журн. общей химии.-1989.-Т. 59.-Вып. 1.-С. 62-67.
234. Евреинов, В.И. Фосфорсодержащие поданды. Влияние длины полиэфирной цепочки бис[о-диэтоксифосфорил)фениловых эфиров олигоэтиленгликолей на их комплексообразующую способность по отношению к катионам щелочных металлов / З. В. Вострокнутова, В. Е. Баулин, В. Х. Сюдюкова, Е. Н. Цветков // Журн. общей химии.-1989.-Т. 59.-Вып. 1.-С. 73-77.
235. Евреинов, В. И. Фосфорсодержащие поданды. Влияние строения фосфорилсодержащих фрагментов диэфиров моноэтиленгликоля на их комплексообразующую способность по отношению к катионам щелочных металлов / З. В. Вострокнутова, В. Е. Баулин, Н. А. Бондаренко, В. Х. Сюдюкова, Е. Н. Цветков // Журн. общей химии.-1989.-Т. 59.-Вып. 1.-С. 67-72.
236. Миначева, Л. Х. Кристаллическая структура 1,8-бис[2-(дифенилфосфинил)фенокс]-3,6-диоксаоктана / В. Е. Баулин, В. Г. Сахарова // Координационная химия.-1995.-Т. 21.-№ 3.-С. 236-240.
237. Миначева, Л. Х. Кристаллическая и молекулярная структура и колебательные спектры иодидных комплексов цинка и кадмия с 1,2-бис[2-(дифенилфосфинилметил)фенокс]этаном (L) / И. С. Иванова, И. К. Киреева, И. Г. Сахарова, В. Е. Баулин // Журн. неорг. химии.-1994.-Т. 39.-№ 7.-С. 1143-1154.
238. Чарушникова, И. А. Кристаллическая структура пятивалентного нептуния- с 1,8-Бис[2-(дифенилфосфинил)]фенокс-3,6-диоксаоктаном (L) и

шестивалентных актинидов (U, Np, Pu) с 1,8-Бис[2-(дифенилфосфинилметил)]фенокси-3,6-диоксиоктаном (L1) / В. Е. Баулин, А. М. Федосеев, А. Ю. Цивадзе, З. А. Старикова // Координационная химия. 2010.-Т. 36.-№ 2.-С. 148-156.

239. Баулин, В. Е. Синтез, колебательные спектры, кристаллическая и молекулярная структура дигидрата 1,5-бис[2-(диоксифосфинил)фенокси]-3-оксапентана $[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]_x\text{H}_2\text{O}$ / Л. Х. Миначева, И. С. Иванова, Е. Н. Пятова, А. В. Чураков, Д. В. Баулин, В. С. Сергиенко, А. Ю. Цивадзе // Журн. неорг. химии.-2011.-Т. 56.-№ 8.-С. 1293-1302.

240. Патент № 2352576 1,5-Бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(третбутил)фенокси]-3-оксапентан в качестве лиганда для избирательного извлечения Тория(IV) в ряду Урана(VI) и Лантана(III) из азотнокислых сред. Заявл. 23.03.2008. опубл. 24.04.2009 Бюл. № 11 / Д. В. Баулин, В. Е. Баулин, А. М. Сафиулина, Г. А. Цивадзе.

241. Патент № 2391349 1,5-Бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентан в качестве лиганда для избирательного извлечения Тория(IV) в ряду Урана(VI) и Лантана(III) из азотнокислых сред. заявл. 03.12.2008. опубл. 10.06.2010 Бюл. № 16 / А. Ю. Цивадзе, В. Е. Баулин, Д. В. Баулин, И. Г. Тананаев, А. М. Сафиулина.

242. Туранов, А. Н. Экстракционное и сорбционное концентрирование U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов с использованием бис[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил]фосфиновой кислоты / В. К. Карандашев, В. Е. Баулин, С. В. Носенко // Радиохимия.-2009.-Т. 51.-№ 3.-С. 234-238.

243. Смирнов, И. В. Замещенные олиго-этиленгликоли в процессах экстракции продуктов деления и актиноидов. / Т. И. Ефремова, А. Ю. Шадрин, В. Е. Баулин, Е. Н. Цветков // Радиохимия.-1993.-№ 1.-С. 56-60.

244. Смирнов, И. В. Экстракция актинидов и продуктов деления полифункциональными и макроциклическими соединениями: общие закономерности и применение при переработке ВАО // докторская диссерт. 2009 по специальности 02.00.14 – радиохимия.
245. Баулин, В. Е. Ионоселективные и комплексообразующие свойства, колебательные спектры, кристаллическая и молекулярная структура 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентана. / И. С. Иванова, Е. Н. Пятова, О. В. Коваленко, В. В. Чернышов, А. Ю. Цивадзе // Журн. неорганич. химии.-2012.-Т. 57.-№. 11.-С. 1535-1540.
246. Giordano, F. The crystal and molecular structure of dimethylphosphinic acid. / A. Ripamonti // Acta Cryst.-1967.-V. 22.-P. 678-682
247. Fenske, D. Die Kristallstruktur von Diphenylphosphinsäure. / R. Mattes, J. Löns, K.-F. Tebbe // Chem. Ber.-1973.-V. 106.-P. 1139-1144
248. Lyssenko, K. A. Nature of the P-O bond in diphenylphosphonic acid: experimental charge density and electron localization function analysis. / G. V. Grintselev, M. Yu. Antipin // Mendeleev Commun.-2002.-V. 12.-№ 4.-P. 128-130
249. Полякова, И. Н. Термически индуцированный переход порядок–беспорядок в кристаллах литиевых комплексов 1,5-бис[2-дифенилфосфорилметилфенокси]-3-оксапентана [LiL](ClO₄) и [LiL](NCS): влияние аниона на температуру перехода. / И. С. Иванова, В. Е. Баулин, А. Ю. Цивадзе // Кристаллография.-2015.-Т. 60.-№ 4.-С. 562–570.
250. Minacheva, L. Kh. Erbium nitrate complex with 1,11-diphenylphosphinyl-3,6,9-oxaundecane (L), [ErL(H₂O)(NO₃)₃]: crystal and molecular structure and vibrational spectra. / I. S. Ivanova, I. K. Kireeva, V. G. Sakharova, A. Yu. Tsivadze, V. S. Sergienko // Russian Journal of Inorganic Chemistry.-1997.-Т. 42.-№ 3.-С. 361-367.
251. Иванова, И. С. Координационные соединения лития, бария и ртути с 1,2-бис[2-(дифенилфосфинилметил)фенокси]этаном. / И. К. Киреева,

- В. Е. Баулин, Ю. С. Брусиловский, А. Ю. Цивадзе // Журн. неорг. хим.-1995.-Т. 40.-№ 5.-С. 792-799
252. Иванова, И. С. Координационные соединения лития, натрия, бария и эрбия с 1,5-бис[2-(дифенилфосфинил)фенокси]-3-оксапентаном / И. К. Киреева, А. Ю. Цивадзе // Координационная химия.-2003.-Т. 29.-№ 2.-С. 83-88
253. Kireeva, I. K. Synthesis and structure of metal complexes with phosphoryl-containing podands. / I. S. Ivanova, L. Kh. Minacheva, A. Yu. Tsivadze // Russian Journal of Coordination Chemistry.-1996.-Т. 22.-№ 5.-С. 381-383.
254. Turanov, A. N. Extraction of Rare - Earth Elements from Nitric Acid Solutions by Selected Bifunctional Acidic Organophosphorus Compounds. / V. K. Karandashev, A. N. Yarkevich, Z. V. Safronova // Solvent Extraction and Ion Exchange.-2004.-V. 22.-№ 4.-P. 573-598.
255. Paez-Hernandez, D. Quantum relativistic investigation about the coordination and bonding effects of different ligands on uranyl complexes. / R. Ramirez-Tagle, E. Codorniu-Hernandez, L. A. Montero-Cabrera, R. Arratia-Perez // Polyhedron.-2010.-V. 29.-№ 9-P. 975-984.
256. Baulin, V. E. Acidic phosphoryl podands as components of extraction chromatography material for selective extraction of promethium-147. / I. P. Kalashnikova, O. V. Kovalenko, D. V. Baulin, A. N. Usolkin, A. Yu. Tsivadze // Prot Met Phys Chem Surf.-2016.-V. 52.-P. 996-1004.
257. Цветков, В. Н. Структура макромолекул в растворах./ В. Е. Эскин, С. Я. Френкель – М.: Наука. 1964.-720 с.
258. Elias, H. G. Ultrazentrifugen-Methoden. Beckman Instruments. G.m.b.H. Munchen. 1961 96 S.
259. Тимофеева, Г. И. Зависимость степени ассоциации моно- и дивалентных биологически активных производных фуллерена C₆₀ в водных растворах от концентрации и природы заместителей. / В. С. Романова // Известия академии наук. Серия химическая.-2007.-№ 12.-С. 2307-2311

260. Тимофеева, Г. И. Изучение молекулярных характеристик водных растворов дизамещенных биологически активных производных фуллерена C₆₀. / В. С. Романова // Известия академии наук. Серия химическая.-2010.- № 1.-С. 277-280
261. Вода. в кн. Химическая энциклопедия. Сов. Энциклопедия. Москва. 1988. т. 1. с. 395. колонка 765.
262. Garsia-Gimenez, P. Densities and Isothermal Compressibilities at Pressures up to 20 MPa of the Systems 1-Methyl-2-pyrrolidone + 1-Chloroalkane or + α,ω -Dichloroalkane. / L. Gil, S. T. Blanco, I. Velasco, S. Otin // J. Chem. Eng. Data.-2008.-V. 53.-№ 1-P. 66-72
263. Sathyanarayana, B. Densities and viscosities of binary liquid mixtures of N-methylacetamide with some chloroethanes and chloroethenes at T = 308.15 K. / B. Ranjithkumar, T. S. Jyostna, N. Sathyanarayana // J. Chem. Thermodyn.-2007.-V. 39.-№ 1.-P. 16-21
264. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит. Москва. 1963. 590 с.
265. Asfin, R. E. The $\nu(\text{OH/OD})$ band shape of strong hydrogen bonded dimers of phosphinic acids. Phenomenology and formation models. / G. S. Denisov, K. G. Tokhadze // J. Mol. Struct.-2006.-V. 790.-№ 1-3.-P. 11-17.
266. Herlinger, A. W. Metal extraction by alkyl substituted diphosphonic acids. Part 2. P,P'-di(2-ethylhexyl) ethanediphosphonic acid aggregation and IR study. / R. Chiarizia, J. R. Ferraro, P. G. Rickert, E. P. Horwitz // Solvent Extr. Ion Exch.-1997.-V. 15.-№ 3.-P. 401-416.
267. Chiarizia, R. Aggregation of P,P' -di(2-ethylhexyl) methanediphosphonic acid and its Fe(III) complexes. / V. Urban, P. Thiyagarajan, A. W. Herlinger // Solvent Extr. Ion Exch.-1998.-V. 16.-№ 5.-P. 1257-1278.
268. Chiarizia, R. Aggregation of complexes formed in the extraction of selected metal cations by P,P'-di(2-ethylhexyl) methanediphosphonic acid. / V. Urban,

- P. Thiyagarajan, A. W. Herlinger // *Solvent Extr. Ion Exch.*-1999.-V. 17.-№ 1. P. 113-132
269. Chiarizia, R. Sans study of aggregation of the complexes formed by selected metal cations and P,P'-di(2-ethylhexyl) ethane- and butane-diphosphonic acids. / V. Urban, P. Thiyagarajan, A. W. Herlinger // *Solvent Extr. Ion Exch.*-1999.-V. 17.-№ 5.-P. 1171-1194.
270. Моходоева, О. Б. Твердофазные экстрагенты для концентрирования и разделения радионуклидов. Новые возможности. / Г. В. Мясоедова, Е. А. Захарченко // *Радиохимия.*-2011.-Т. 53.-№ 1.-С. 34-41.
271. Мясоедова, Г. В. Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов. // *Российский химический журнал.*-2005.-Т. 49.-№ 2.-С. 72-75.
272. Мясоедова, Г. В. Твердофазные экстрагенты, полученные с использованием ионных жидкостей, для извлечения актинидов из азотнокислых растворов. / Е. А. Захарченко, Н. П. Молочникова, Б. Ф. Мясоедов // *Радиохимия.*-2008.-Т. 50.-№ 5.-С.416-419.
273. Туранов, А. Н. Извлечение редкоземельных элементов из азотнокислых растворов полимерным сорбентом, импрегнированным оксидами дифенил(диалкилкарбамоилметил)фосфинов. / В. К. Карандашев, А. Н. Яркевич, А. В. Харитонов, З. В. Сафронова // *Радиохимия.*-2002.-Т. 44.-№ 6.-С.506-511.
274. Horwitz, E. P. Extraction chromatography versus solvent extraction: How similar are they? / D. R. McAlister, M. L. Dietz // *Separation Science Technology.*-2006.-V. 41.-№ 10.-P. 2163-2182.
275. Чухланцева, Е. В. Экстракционно-хроматографическое выделение и разделение тория, урана, нептуния и плутония сорбентами, импрегнированными фосфорилподандами кислотного типа и его смесями с нитратом метилтриоктиламмония. / А. Н. Усолкин, О. В. Коваленко,

Л. К. Неудачина, В. Е. Баулин, А. Ю. Цивадзе // Аналитика и контроль.-2013.-Т. 17.-№ 2.-С. 219-226.

276. Чухланцева, Е. В. Экстракционно-хроматографическое определение нептуния и плутония в рафинатных растворах переработки отработанного ядерного топлива с использованием сорбента, импрегнированного смесью фосфорилподанда кислотного типа и нитрата метилтриоктиламмония. / А. Н. Усолкин, В. Е. Баулин, О. В. Коваленко, Л. К. Неудачина, А. Ю. Цивадзе // Аналитика и контроль.-2013.-Т. 17.-№ 3.-С. 314-321.

277. Баулин, В. Е. Кислотные фосфорилподанды как компоненты сорбентов импрегнированного типа для выделения ^{99}Mo из азотнокислых растворов. / О. В. Коваленко, А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, А. Н. Усолкин, Н. Г. Яковлев, Ю. А. Ворошилов, А. Ю. Цивадзе // Радиохимия.-2015.-Т. 57.-№ 1.-С. 53-59.

278. СТО РосГео 08-002-98. Технологические методы исследования минерального сырья. Текст. – М.: Изд-во РосГео.-1998.-33 с.

279. Иванова, И. С. Экстракция редкоземельных элементов в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол–вода фосфорилподандами, производными дифосфоновых кислот. / Е. С. Криворотыко, А. Б. Илюхин, С. В. Демин, Е. Н. Пятова, В. Е. Баулин, А. Ю. Цивадзе // Журн. неорг. хим.-2019.-Т. 64.-С. 538-544. Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А.

280. Туранов, А. Н. Экстракция РЗЭ(III), U(VI) И Th(IV) фосфорилсодержащими подандами кислотного типа из азотнокислых растворов. / В. К. Карандашев, В. Е. Баулин, А. Ю. Цивадзе // Радиохимия.-2014.-Т. 56.-№ 1.-С. 22-25.

281. Холькин, А. И. Бинарная экстракция. в кн. Современные проблемы химии и технологии экстракции. Сборник статей. / В. В. Белова, Г. Л. Пашков, И. Ю. Флейтлих, В. В. Сергеев, Г. К. Кулмухамедов, В. П. Зайцев, Т. И. Жидкова-Т. 1.-1999.-Москва.-329 с. (С. 112-135).

282. Belova, V. V. Binary extraction of platinum metals. / A. I. Kholkin // *Solvent Extraction and Ion Exchange*.-1998.-V. 16.-№ 5.-P. 1233-1255
283. Belova, V. V. Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants. / A. A. Voshkin, A. I. Kholkin, A. K. Pyartman // *Hydrometallurgy*.-2009.-V. 97.-№ 3.-P. 198-203.
284. Belova, V. V. Solvent extraction of rare earth metals from nitrate solutions with di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate of methyltrioctylammonium / A. A. Voshkin, N. S. Egorova, A. I. Khol'kin // *Journal of Molecular Liquids*.-2012.-V. 172.-P. 144-146.
285. Белова, В. В. Экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов бинарным экстрагентом на основе CYANEX 272. / А. А. Вошкин, Н. С. Егорова, А. И. Холькин // *Журнал неорганической химии*.-2010.-Т. 55.-№ 4.-С. 679-683.
286. Белова, В. В. Экстракция нитратов редкоземельных металлов диалкилфосфатом и диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония. / Ю. А. Заходяева, А. И. Холькин // *Журнал неорганической химии*.-2015.-Т. 60.-№ 4.-С. 587-591
287. Egorova, N. S. Extraction of Uranyl Nitrate with a Binary Extractant Based on Di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic Acid. / V. V. Belova, A. A. Voshkin, A. I. Khol'kin, A. K. Pyartman, V. A. Keskinov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*.-2008.-V. 42.-№ 5.-P. 708–713.
288. Egorova, N. S. Extraction of lanthanide chlorides by binary extractants based on phosphinic acid derivatives. / V. V. Belova, A. A. Voshkin, V. I. Zhilov, A. I. Khol'kin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*.-2005.-V. 50.-№ 11.-P. 1781-1784.
289. Об охране окружающей среды (в ред. от 03 июля 2016 с изм. и доп. вступ. в силу с 01 марта 2017) : Федеральный закон от 10 января 2002 № 7-ФЗ.

290. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами МАГАТЭ. Вена. 2005 IAEA-TCS-27. 221 с.
291. International Atomic Energy Agency, The Principles of Radioactive Waste Management, Safety Series. No. 111-F. IAEA. Vienna (1996).
292. ИТС 24-2020 Производство редких и редкоземельных металлов. Москва. Бюро НДТ. 2020. 329 с.
293. Белова, В. В. Экстракция редкоземельных металлов, урана и тория из нитратных растворов бинарными экстрагентами. / Н. С. Егорова, А. А. Вошкин, А. И. Холькин // Химическая технология.-2014.-Т.15.-№ 2.-С.106-111.
294. Chizhevskaya, S. V., Non-traditional methods of treating high-silicon ores containing rare elements / A. M. Chekmarev.// Proc. Hydrometallurgy '94 (11-15 July 1994). Cambridge. England.-1994.-P. 219-228.
295. Туранов, А. Н., Влияние строения фосфорилсодержащих подандов на экстракцию европия и америция из азотнокислых растворов. / В. К. Карандашев, Н. К. Евсеева, В. Е. Баулин, А. П. Ушакова // Радиохимия.-1999.-Т. 41.-№ 3.-С. 219-224.
296. Туранов, А. Н. Экстракция урана и тория нейтральными фосфорсодержащими подандами из азотнокислых сред. / В. К. Карандашев, В. Е. Баулин // Радиохимия.-1998.-Т. 40.-№. 1.-С. 36-43.
297. Turanov, A. N. Extraction of Rare-Earth Elements From Nitric Solutions by Phosphoryl-containing Podands. / V. K. Karandashev, V. E. Baulin // Solvent Extr. and Ion Ex.-1999.-V. 17.-№ 6.-P. 1423-1444.
298. Туранов, А. Н. Влияние строения диоксидов о-фенилметиленидифосфинов на их экстракционную способность и селективность в азотнокислых средах. / В. К. Карандашев, А. М. Федосеев, Н. И. Родыгина, В. Е. Баулин // Радиохимия.-2005.-Т. 47.-№ 2.-С. 158-161.
299. Туранов, А. Н. Экстракция U(IV) и Th(IV) диоксидами тетраарилзамещенных (о-фениленоксиметилен)дифосфинов из азотнокислых

растворов / В. К. Карандашев, А. Н. Яркевич, В. Е. Баулин // Радиохимия.-2009.-Т. 51.-№ 4.-С. 315-319.

300. Полякова, И. Н. Кристаллическая и молекулярная структура комплексных соединений Er^{3+} с 1-(метоксидифенилфосфорил)-2-дифенилфосфорил)бензолом $[\text{ErL}_2^1(\text{NO}_3)_2]_2[\text{Er}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.333} \cdot 2.833\text{H}_2\text{O}$ и его этилзамещенным производным $[\text{ErL}_2^2(\text{NO}_3)_2][\text{Er}(\text{NO}_3)_5]_{0.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / В. Е. Баулин, И. С. Иванова, Е. Н. Пятова, В. С. Сергиенко, А. Ю. Цивадзе // Кристаллография.-2015.-Т.60.-№ 1.-С. 63-68.

301. Туранов, А. Н. Экстракция редкоземельных элементов и скандия амидами 2-фосфорилфеноксисукусных кислот в присутствие ионной жидкости / В. К. Карандашев, В. Е. Баулин, И. П. Калашникова, Е. В. Кириллов, С. В. Кириллов, В. Н. Рычков, А. Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии.-2016.-Т. 61.-№ 3.-С. 396-402.

302. Laikov, D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. // Chem. Phys. Lett.-2005.-V. 416.-№ 1-3.-P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>

303. Laikov, D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. // Chem. Phys. Lett.-1997.-V. 281.-№ 1-2.-P. 151. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2)

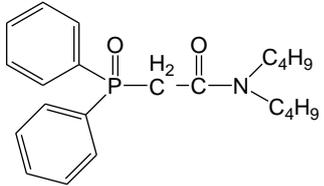
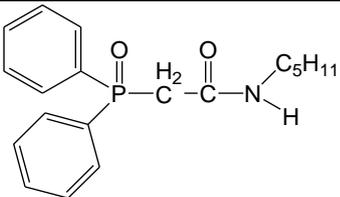
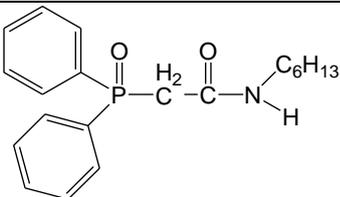
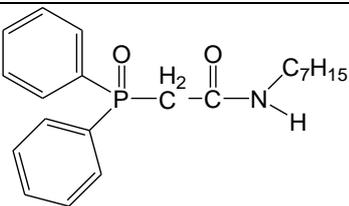
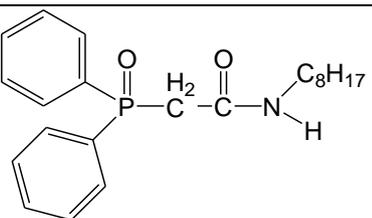
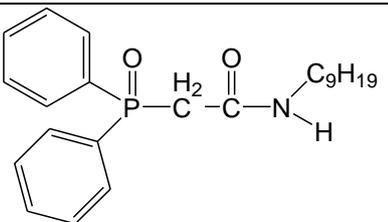
304. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple. / K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett.-1996.-V. 77.-P. 3865-3868.

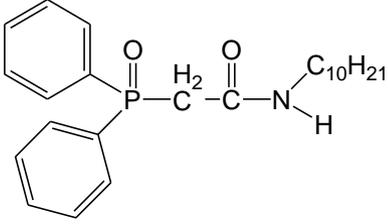
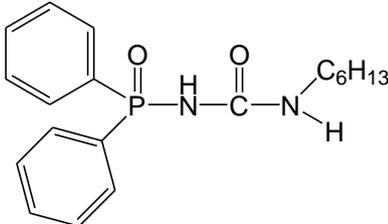
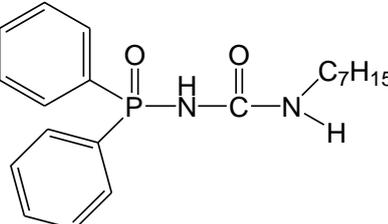
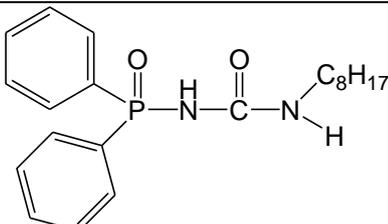
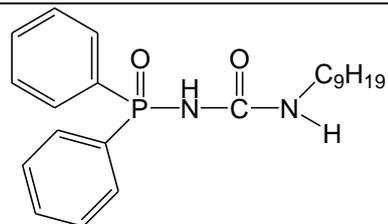
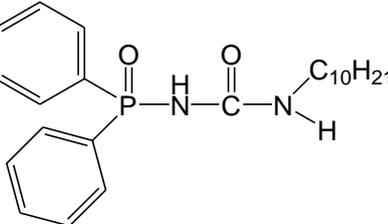
305. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple. / K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett.-1999.-V. 78.-P. 1396. doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396

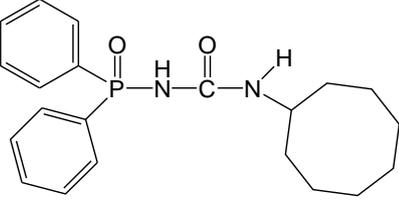
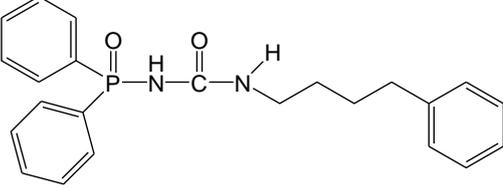
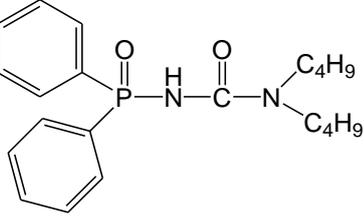
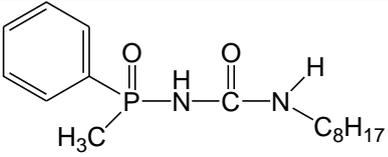
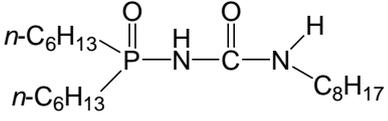
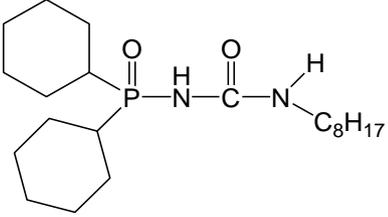
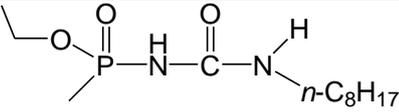
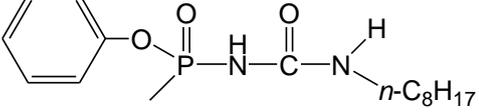
306. Саввин, С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат. 1971. 352 с.

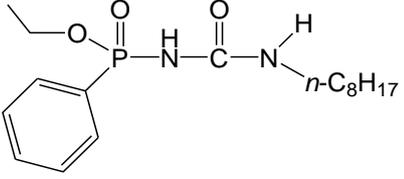
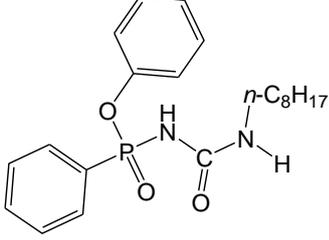
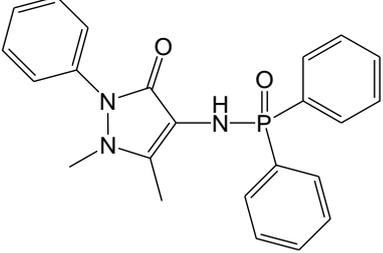
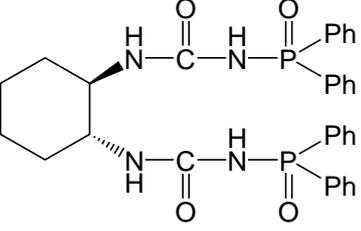
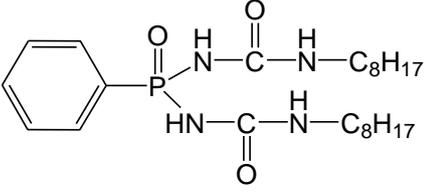
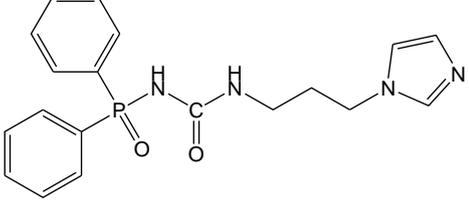
307. Bubnova, R.S. RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction. Data under Variable Conditions. / V. A. Firsova, S. N. Volkov, S. K. Filatov // Glass Physics and Chemistry.-2018.-V. 44.-№ 1.-P. 33–40.

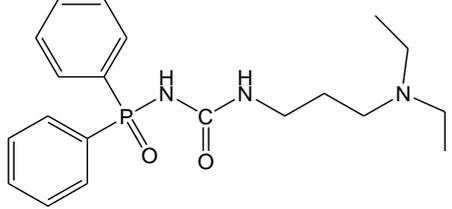
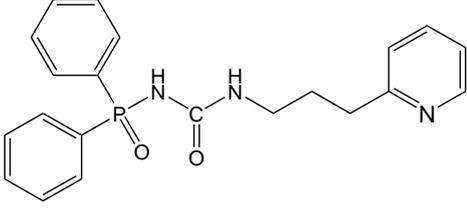
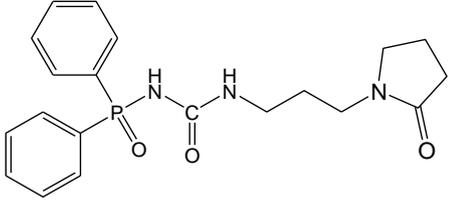
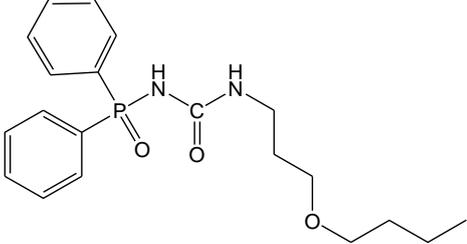
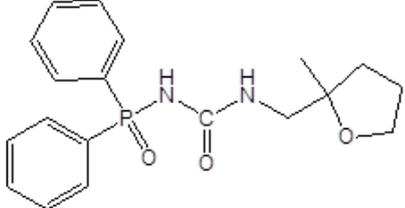
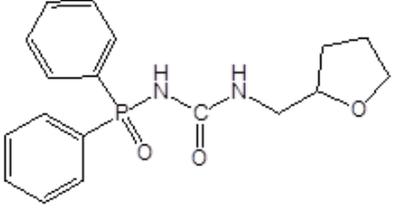
Приложение 1 Список исследованных органических соединений

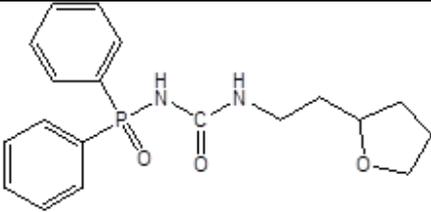
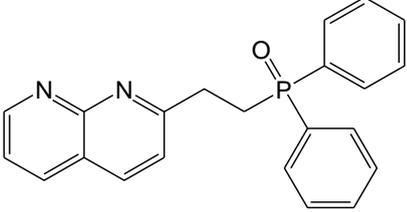
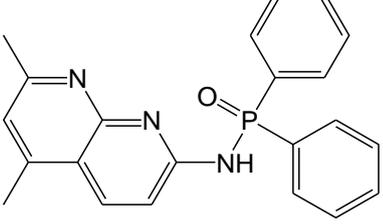
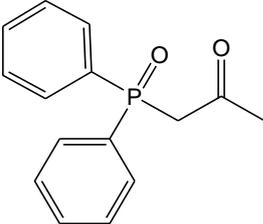
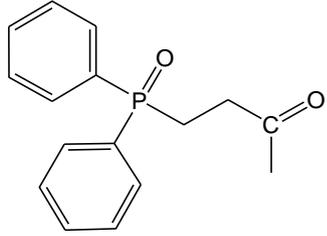
№	Название соединения	Структурная формула
1	Дифенил(<i>N,N</i> -дибутилкарбамоилметил)-фосфиноксид	
2	Дифенил(<i>N</i> - <i>n</i> -пентилкарбамоилметил)-фосфиноксид	
3	Дифенил(<i>N</i> - <i>n</i> -гексилкарбамоилметил)-фосфиноксид	
4	Дифенил(<i>N</i> - <i>n</i> -гептилкарбамоилметил)-фосфиноксид	
5	Дифенил(<i>N</i> - <i>n</i> -октилкарбамоилметил)-фосфиноксид	
6	Дифенил(<i>N</i> - <i>n</i> -нонилкарбамоилметил)-фосфиноксид	

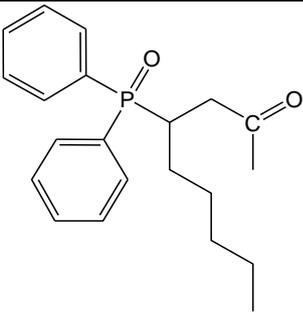
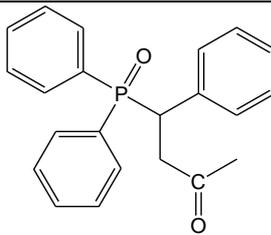
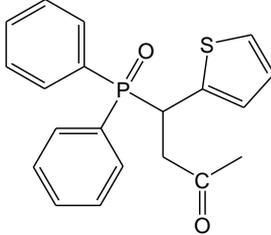
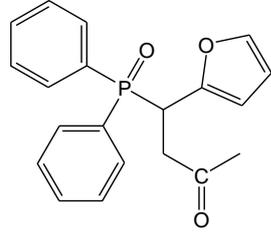
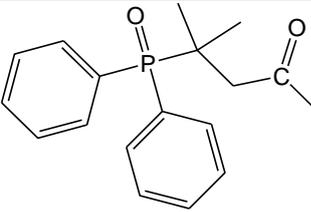
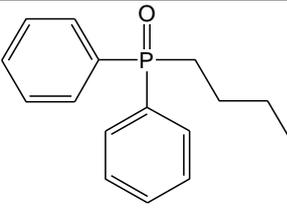
7	Дифенил(<i>N</i> - <i>n</i> -децилкарбамоилметил)-фосфиноксид	
8	N-Дифенилфосфорил-N'- <i>n</i> -гексилмочевина	
9	N-Дифенилфосфорил-N'- <i>n</i> -гептилмочевина	
10	N-Дифенилфосфорил-N'- <i>n</i> -октилмочевина	
11	N-Дифенилфосфорил-N'- <i>n</i> -нонилмочевина	
12	N-Дифенилфосфорил-N'- <i>n</i> -децилмочевина	

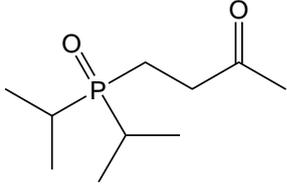
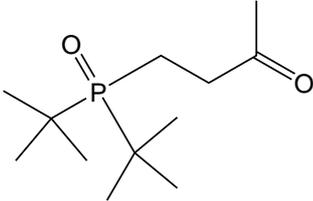
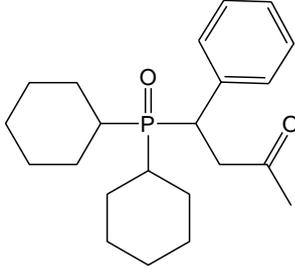
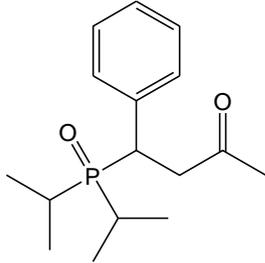
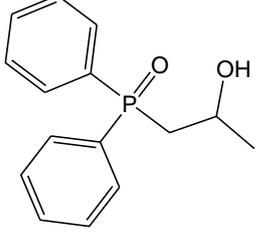
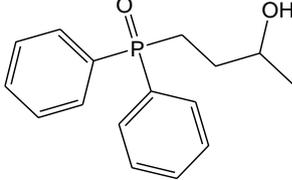
13	N-Дифенилфосфорил-N'-цикло-октилмочевина	
14	N-Дифенилфосфорил-N'-(4-фенилбутил)мочевина	
15	N-Дифенилфосфорил-N'N'-ди-n-бутилмочевина	
16	N-Фенилметилфосфорил-N'-n-октилмочевина	
17	N-Ди-n-гексилфосфорил-N'-n-октилмочевина	
18	N-Ди-цикло-гексилфосфорил-N'-n-октилмочевина	
19	N-(Этоксиметил)фосфорил-N'-n-октилмочевина	
20	N-(Феноксиметил)фосфорил-N'-n-октилмочевина	

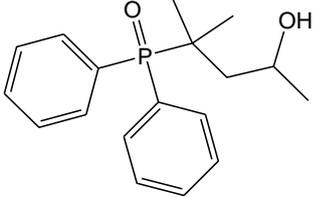
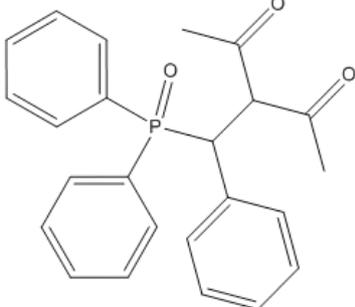
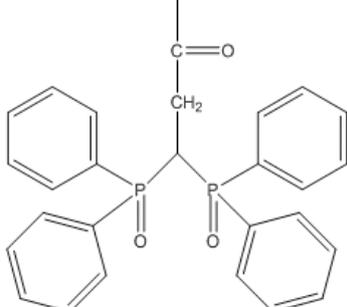
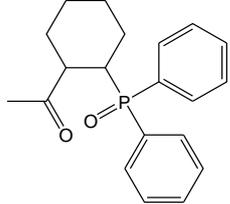
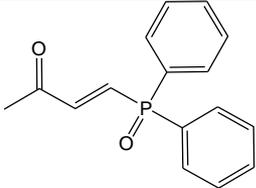
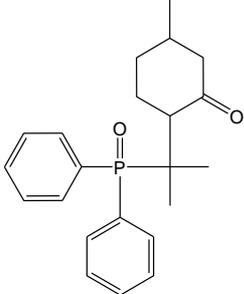
21	N-(Этокси)фенилфосфорил-N'- <i>n</i> -октилмочевина	
22	N-(Фенокси)фенилфосфорил-N'- <i>n</i> -октилмочевина	
23	N-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-1,2-дигидропиразол-4-ил)-P,P-дифениламидофосфинат	
24	1,2-Бис[N'- (дифенилфосфорил)- уреидо]циклогексан	
25	Фенилфосфорилбис- <i>n</i> -октил- мочевина	
26	N-Дифенилфосфорил-N'-[3-(имидазол-1- ил)пропил]мочевина	

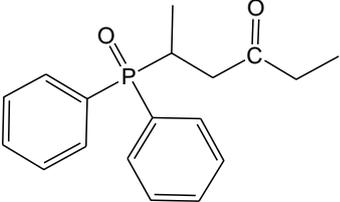
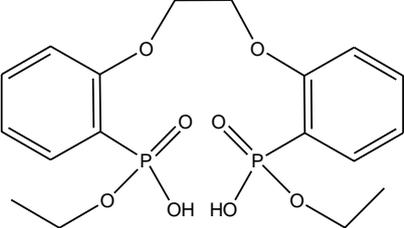
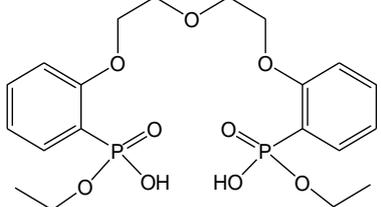
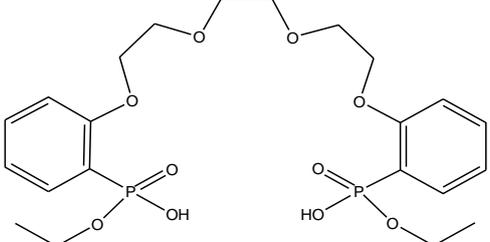
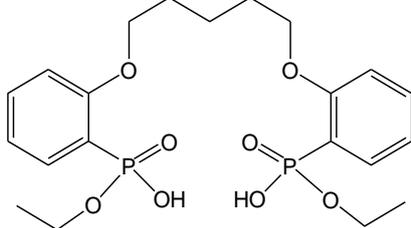
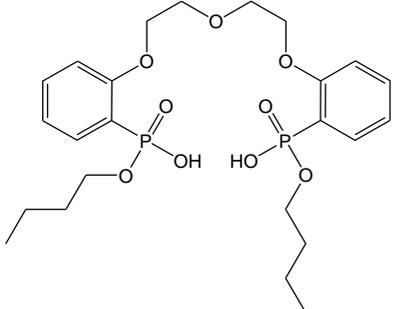
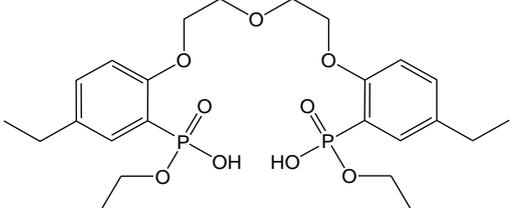
27	N-Дифенилфосфорил-N'-(3-диэтиламинопропил)-мочевина	
28	N-Дифенилфосфорил-N'-(3-(пирид-2-ил)пропил]мочевина	
29	N-Дифенилфосфорил-N'-(3-(2-оксопирролидино)-пропил]мочевина	
30	N-Дифенилфосфорил-N'-(3-н-бутоксипропил)мочевина	
31	N-Дифенилфосфорил-N'-(2-метилтетрагидрофуран-2-ил)метил]мочевина	
32	N-Дифенилфосфорил-N'-[(тетрагидрофуран-2-ил)метил]мочевина	

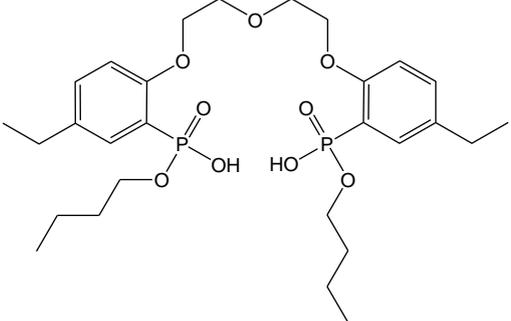
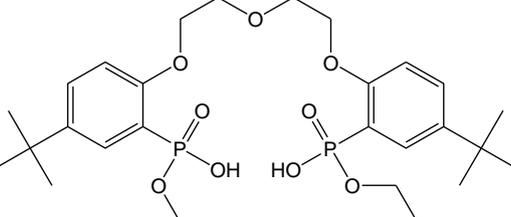
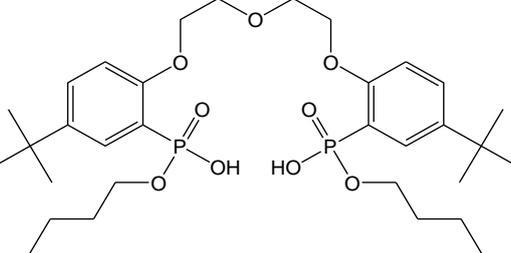
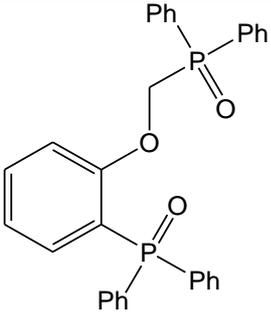
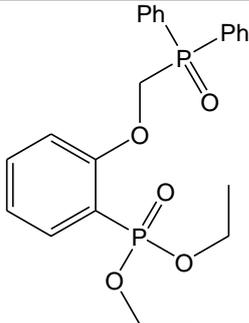
33	N-Дифенилфосфорил-N'-[2-(тетрагидрофуран-2-ил)этил]мочевина	
34	2-[2-(Дифенилфосфорил)-этил]-1,8-нафтиридин	
35	2-(Дифенилфосфорил-амидо)-5,7-диметил-1,8-нафтиридин	
36	Триоктилфосфиноксид	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$
37	Трибутилфосфат	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{O} \end{array}$
38	Дифенилфосфорилпропан-2-он	
39	4-Дифенилфосфорилбутан-2-он	

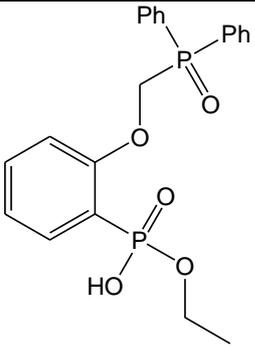
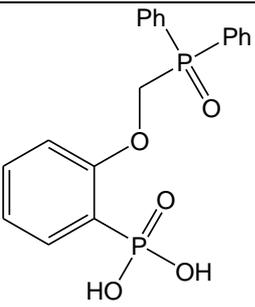
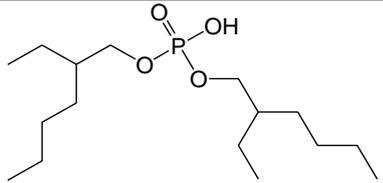
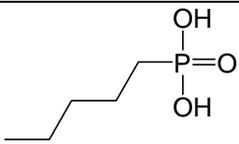
40	4-(Дифенилфосфорил)нонан-2-он	
41	4-(Дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он	
42	4-(Дифенилфосфорил)-4-(тиен-2-ил)бутан-2-он	
43	4-(Дифенилфосфорил)-4-(фур-2-ил)бутан-2-он	
44	4-(Дифенилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он	
45	Дифенил- <i>n</i> -бутилфосфиноксид	

46	4-(Ди- <i>изо</i> -пропилфосфорил)бутан-2-он	
47	4-(Ди- <i>трет</i> -бутилфосфорил)-бутан-2-он	
48	4-(Ди- <i>цикло</i> -гексилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он	
49	4-(Ди- <i>изо</i> -пропилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он	
50	1-(Дифенилфосфорил)пропан-2-ол	
51	4-(Дифенилфосфорил)бутан-2-ол	

52	4-(Дифенилфосфорил)-4-диметилбутан-2-ол	
53	3-Ацетил-4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он	
54	4,4-Бис(дифенилфосфорил)бутан-2-он	
55	Ацетил-2-(дифенилфосфорил)циклогексан	
56	4-(Дифенилфосфорил)бут-3-ен-2-он	
57	[1-(Дифенилфосфорил)-1-метилэтил]-5-метилциклогексанон	

58	5-(Дифенилфосфорил)гексан-3-он	
59	1,2-Бис[<i>o</i> -(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]этан	
60	1,5-Бис[<i>o</i> -(гидроксиэтоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентан	
61	1,8-Бис[<i>o</i> -(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]-3,6-оксаоктан	
62	1,5-Бис[<i>o</i> -(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]пентан	
63	1,5-Бис[<i>o</i> -[гидрокси(<i>n</i> -бутокси)фосфорил]-фенокси]-3-оксапентан	
64	1,5-Бис[<i>o</i> -(гидроксиэтоксифосфорил)- <i>p</i> -этилфенокси]-3-оксапентан	

65	1,5-Бис[<i>o</i> -[гидрокси(<i>n</i> -бутокси)фосфорил]- <i>p</i> -этилфенокси]-3-оксапентан	
66	1,5-Бис[<i>o</i> -(гидроксиэтоксифосфорил)- <i>p</i> - <i>tert</i> -бутилфенокси]-3-оксапентан	
67	1,5-Бис[<i>o</i> -[гидрокси(<i>n</i> -бутокси)фосфорил]- <i>p</i> - <i>tert</i> -бутилфенокси]-3-оксапентан	
68	Дифенил[2-[(дифенилфосфорил)метокси]фенил]фосфиноксид	
69	<i>O,O</i> -Диэтил[2-[(дифенилфосфорил)метокси]фенил]фосфонат	

70	O-Этил[2-[(дифенилфосфорил)метокси]-фенил]фосфонат	
71	2-[(Дифенилфосфорил)-метокси]фенилфосфоная кислота	
72	Бис(2-этилгексил)фосфорная кислота	
73	n-Амилфосфоная кислота	
74	Дифенилфосфиновая кислота	