

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
«Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской Академии Наук»**

на правах рукописи

Коваленко Ольга Васильевна

**Новые импрегнированные сорбенты на основе фосфорилподандов  
для селективного извлечения  $^{99}\text{Mo}$  и редкоземельных элементов**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель –  
доктор химических наук В.Е. Баулин

**Москва – 2017**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1 Химические структуры и особенности применения основных органических экстрагентов для концентрирования, выделения и очистки молибдена и промышленно значимых f-элементов. (Литературный обзор)</b>	
1.1. Введение .....	14
1.2 Монодентантные экстрагенты и сорбенты на их основе .....	17
1.2.1 Алкилсодержащие кислоты фосфора .....	17
1.2.2 Нейтральные монодентантные экстрагенты и сорбенты на их основе .....	22
1.2.2.1 Фосфорорганические нейтральные монодентантные экстрагенты .....	22
1.2.2.2 Амины и соли четвертичного аммония .....	27
1.3 Полидентантные экстрагенты и сорбенты на их основе .....	31
1.3.1. Нейтральные полидентантные экстрагенты и сорбенты на их основе .....	31
1.3.1.1 Карбамоилфосфиноксиды .....	32
1.3.1.2 Диоксиды дифосфинов .....	37
1.3.1.3 Амиды дикарбоновых кислот .....	40
1.3.1.4 Краун-эфиры .....	51
1.3.1.5. Фосфорилподанды нейтрального типа .....	58
1.3.2 Кислотные полидентантные экстрагенты и сорбенты на их основе .....	68
1.3.2.1 Дифосфоновые кислоты .....	69
1.3.2.2 Фосфорилроданды кислотного типа .....	72
1.4 Выводы .....	77
<b>ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	79
2.1. Синтез фосфорилподандов .....	79
2.2 Основные реактивы и растворы, используемые в работе .....	86
2.3 Экстракция Mo(VI). .....	87
2.4 Приготовление сорбентов .....	88
2.5 Основная аппаратура, используемая в работе .....	89
2.6 Получение фронтальных выходных кривых .....	91

2.7 Разделение металлов в динамическом режиме .....	93
<b>ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ</b>	
<b>ГЛАВА 3 СИНТЕЗ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ</b> .....	95
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	101
<b>ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ ИМПРЕГНИРОВАННОГО ТИПА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ Mo(VI) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ</b> .....	102
4.1 Введение .....	102
4.2 Исследование особенностей связывания молибдена синтезированными фосфорилподандами физико-химическими методами .....	105
4.3 Влияние строения фосфорилподандов на сорбцию Mo(VI) .....	110
4.4. Оптимизация состава сорбентов, и условий извлечения Mo(VI) разработанными сорбентами .....	114
4.4.1. Выбор материала носителя .....	114
4.4.2. Оптимизация количества экстрагента (фосфорилподанда) в сорбенте .....	115
4.5. Оптимизация условий извлечения Mo(VI) .....	118
4.6 Сравнение сорбции Mo(VI) на разработанном сорбенте и существующих аналогах .....	119
4.7 Апробация разработанного сорбента на ПО «Маяк» .....	120
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	124
<b>ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ ИМПРЕГНИРОВАННОГО ТИПА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РЗЭ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ</b>	
5.1 Введение .....	126
5.2 Разработка сорбентов импрегнированного типа для выделения редкоземельных элементов из азотнокислых растворов .....	128
5.3 Влияние состава элюирующего раствора на разделение La(III), Nd(III) и Sm(III) на разработанном сорбенте .....	138

5.4 Определение основных характеристик наиболее эффективного сорбента, их сравнение с известными аналогами .....	143
5.5 Практическая апробация разработанного сорбента для выделения $^{147}\text{Pm}$ на ПО «Маяк» .....	149
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	151
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	152
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	153

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы** Одним из условий развития научно-технического прогресса является создание безотходных, ресурсосберегающих производств, обеспечивающих безопасную утилизацию или вторичное использование ценных компонентов ( $^{99}\text{Mo}$ , РЗЭ, драгоценных металлов и др.), находящихся в отходах технологических процессов. В настоящее время экстракционная хроматография является перспективным методом для выделения ценных компонентов из растворов сложного солевого состава, для успешной реализации которого необходимо располагать эффективными экстракционно-хроматографическими материалами (сорбентами). На сегодняшний день такие материалы в России серийно не выпускаются, а стоимость аналогичной продукции зарубежных компаний достаточно высока, поэтому создание новых эффективных сорбентов и разработка методик их практического использования является актуальной задачей.

Среди известных сорбентов, наибольший интерес представляют комплексообразующие сорбенты импрегнированного типа, в которых в качестве активных компонентов неподвижной фазы используются органические соединения - экстрагенты, нековалентным образом закрепленные на поверхности макропористого носителя. В качестве таких экстрагентов традиционно применяются алкиловые эфиры фосфорной кислоты (ди-2-этилгексиловый эфир фосфорной кислоты - Д2ЭГФК), нейтральные фосфорорганические соединения (трибутилфосфат, алкилфосфонаты, окиси фосфинов) и производные ряда алифатических аминов (нитрат метилтриоктиламмония).

В настоящее время существенно усложнились задачи по выделению ценных компонентов из растворов техногенного происхождения (понижилось содержание извлекаемых элементов, увеличились требования к степени их очистки и т.д.) и известные экстрагенты уже не могут обеспечить их успешное решение. В то же время фундаментальное развитие органического синтеза

привело к получению целого ряда новых полидентатных органических соединений, обладающих высокой экстракционной способностью по отношению к широкому кругу химических элементов, в частности, фосфорилподандов – ациклических аналогов краун-эфиров. Однако эти соединения в качестве компонентов сорбентов импрегнированного типа практически не исследовались. Более того, методы получения и химические структуры новых экстрагентов не оптимизированы, как с точки зрения синтетической доступности, так и экстракционных и липофильно/гидрофильных свойств.

Диссертационная работа посвящена разработке физико-химических основ получения и практического применения новых инновационных материалов - импрегнированных сорбентов, для выделения  $^{99}\text{Mo}$  и ряда РЗЭ из многокомпонентных растворов техногенного происхождения. в которых в качестве экстрагентов используются фосфорилподанды кислотного типа. В процессе выполнения работы выявлены основные закономерности, связывающие строение поданда, природу носителя и состав техногенного раствора с сорбционными характеристиками сорбента по отношению к  $^{99}\text{Mo}$  и ряду РЗЭ. Показана возможность практического применения разработанных сорбентов для выделения  $^{99}\text{Mo}$  и ряда РЗЭ из технологических растворов на ФГУП ПО «Маяк».

Работа выполнена в Лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук в соответствии с планом по теме: «Физикохимия и технология высокоэффективных полифункциональных материалов на основе макроциклических соединений» (номер государственной регистрации 01201355854) при частичной поддержке грантов РФФИ (№11-03-509\_a, №11-03-589\_a, № 12-08-00978\_a, № 12-03-31846, № 12-03-31846, № 14-29-04069, № 15-03-02995, № 15-03-03058), неоднократно поддерживалась научными

программами Президиума РАН: «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» по направлению: «Развитие методологии органического синтеза и создание соединений с ценными прикладными свойствами», «Физико-химические проблемы поверхностных явлений» и Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов».

**Целью работы** является разработка физико-химических основ получения и практического применения новых инновационных материалов - сорбентов импрегнированного типа на основе фосфорилподандов для выделения  $^{99}\text{Mo}$  и РЗЭ из многокомпонентных растворов техногенного происхождения, выявлению основных закономерностей изменения сорбционных характеристик этих сорбентов в зависимости от строения и содержания экстрагента, природы материала носителя и состава раствора.

Достижение указанной цели потребовало решения следующих задач:

1. Разработать синтетически удобные методики получения малоизученных фосфорилподандов кислотного типа.

2. Исследовать закономерности экстракции  $^{99}\text{Mo}$  и РЗЭ синтезированными фосфорилподандами из растворов различного состава. Определить состав и строение комплексов извлекаемых элементов с фосфорилподандами кислотного типа.

3. Разработать и оптимизировать составы сорбентов импрегнированного типа (выбор структуры, оптимального количества экстрагента и материала носителя) и исследовать морфологию поверхности полученных сорбентов.

4. Изучить сорбционные характеристики полученных сорбентов в динамическом режиме по отношению к  $^{99}\text{Mo}$  и к ряду РЗЭ, включая оценку ресурса работы и воспроизводимость физико-химических свойств этих сорбентов (емкость, фактор разделения, радиационная стойкость и др.).

5. Провести оценку возможностей практического использования разработанных сорбентов для выделения  $^{99}\text{Mo}$  и РЗЭ из технологических проб ФГУП ПО «Маяк».

### **Научная новизна диссертации**

1. Впервые осуществлен синтез ряда малоизученных экстрагентов - фосфорилподандов, различающихся длиной полиэфирной цепи и заместителями при фосфорильной группе, изучены основные закономерности между их структурой и эффективностью связывания  $\text{Mo(VI)}$  и РЗЭ.

2. Методом ИК-спектроскопии показано участие фосфорильной группы 1,5-бис[(2-оксиэтоксифосфорил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентана в комплексообразовании с  $\text{Mo(VI)}$ . Методом жидкостной экстракции определен стехиометрический состав этого комплекса, который в дальнейшем подтвержден MALDI TOF спектрометрией.

3. Впервые разработаны составы новых сорбентов импрегнированного типа и получены данные по влиянию химической структуры и количества экстрагента, природы материала носителя, состава элюирующего раствора на экстракционно-хроматографическое выделение  $\text{Mo(VI)}$  и ряда РЗЭ из растворов сложного состава. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности сорбентов импрегнированного типа с различным процентным содержанием экстрагента. Получены данные по радиационной стойкости разработанных сорбентов.

4. Предложены и запатентованы оптимизированные составы сорбентов для выделения  $^{99}\text{Mo}$  из растворов, полученных при переработке облученного уранового топлива и  $^{147}\text{Pm}$  из азотнокислых растворов. Обоснован выбор оптимального процентного содержания экстрагента в импрегнированном сорбенте, обеспечивающего максимальную емкость сорбента по  $\text{Mo(VI)}$  и наибольшую селективность выделения  $^{147}\text{Pm}$ .

5. Показана возможность практического применения сорбента оптимального состава для выделения  $^{99}\text{Mo}$  и  $^{147}\text{Pm}$  из проб технологических растворов, полученных при переработке облученного уранового топлива.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Результаты диссертационного исследования вносят теоретический вклад в разработку научных основ создания сорбционных материалов с заданными свойствами, поскольку позволяют дополнить данные о взаимосвязи между химической структурой и количеством экстрагента, природой материала носителя, составом элюирующего раствора и особенностями экстракционно-хроматографического выделения  $\text{Mo(VI)}$ , и ряда РЗЭ из растворов сложного состава. Практическая значимость работы заключается в разработке составов ряда новых сорбентов импрегнированного типа на основе синтетически доступных фосфорилподандов кислотного типа для селективного выделения  $^{99}\text{Mo}$  и  $^{147}\text{Pm}$ , эффективность применения которых доказана результатами апробации на ФГУП ПО «Маяк».

**Достоверность научных выводов, положений и рекомендаций** подтверждается наличием большого объема экспериментального материала, воспроизведением результатов экспериментов и апробацией результатов исследований на ФГУП ПО «Маяк».

**Личный вклад автора** В совокупности исследований, составляющих диссертационную работу, личный вклад автора заключается в общей постановке целей и задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке выводов.

Синтез металлокомплексов фосфорилподандов, запись и интерпретация ИК-спектров выполнены совместно с сотрудниками ИОНХ РАН Е.Н. Пятовой и к.х.н. Ивановой И.С.

Экстракционные свойства фосфорилподандов изучены совместно с сотрудником ИФТТ РАН д.х.н. А.Н. Турановым и сотрудником ИПТМ РАН

РАН к.х.н. В.К. Карандашевым. Разработка составов сорбентов и исследование их характеристик проводилось при активном участии Д.В.Баулина (ИФХЭ РАН), И.П. Калашниковой (ИФАВ РАН).

Синтез металлокомплексов фосфорилподандов, запись и интерпретация ИК-спектров проведены совместно с сотрудниками ИОНХ РАН Е.Н. Пятовой и к.х.н. Ивановой И.С. и к.х.н. Деминой Л.Ю.

Экстракционные свойства фосфорилподандов изучались совместно с д.х.н. А.Н. Турановым (ИФГТ РАН), и к.х.н. В.К. Карандашевым (ИПТМ РАН). Разработка составов сорбентов и исследование их характеристик проводилось при активном участии Д.В.Баулина (ИФХЭ РАН), И.П. Калашниковой (ИФАВ РАН).

Структурные характеристики разработанных сорбентов (удельная поверхность, суммарный объем пор, распределение пор по размерам) изучены в лаборатории равновесной адсорбции ИФХЭ РАН под руководством д. ф.-м.н. Фомкина А.А.

Термогравиметрический анализ образцов выполнен в лаборатории физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН под руководством к.х.н. Киселева М.Р.

Структурно-морфологические исследования сорбентов выполнены в лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН под руководством д.х.н., проф. А.Е. Чалых.

Радиационная стойкость сорбционных материалов изучалась сотрудниками лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН д.х.н. Милютиным В.В. и к.х.н. Некрасовой Н.А.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов с технологическими пробами растворов ФГУП «ПО Маяк» технологам Н.Г. Яковлеву, Ю.А. Ворошилову и к.х.н. А.Н. Усолкину.

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

1. Оптимизированные методики синтеза малоизученных фосфорилподандов кислотного типа, различающихся длиной полиэфирной цепи и заместителями при фосфорильной группе.

2. Результаты исследования состава и строения комплекса наиболее эффективного экстрагента - 1,5-бис[(2-оксиэтоксифосфорил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентана с Mo(VI) с привлечением методов жидкостной экстракции, ИК-спектроскопии, MALDI TOF спектрометрии.

3. Исследование по влиянию химической структуры и количества экстрагента, природы материала носителя, состава элюирующего раствора на выделение Mo(VI) и ряда РЗЭ из растворов сложного состава на сорбентах импрегнированного типа.

4. Результаты исследования морфологии поверхности сорбентов с различным процентным содержанием фосфорилподандов кислотного типа.

5. Результаты изучения радиационной стойкости сорбента оптимального состава.

6. Результаты практического применения сорбентов для выделения  $^{99}\text{Mo}$  и  $^{147}\text{Pm}$  из технологических растворов, полученных при переработке облученного уранового топлива.

**Апробация работы** Основные результаты работы доложены и обсуждены на I всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011), VII Международном симпозиуме по технецию и рению «7<sup>th</sup> International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization» (Москва 2011), VII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ-2012 (Москва, 2012), Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология» (Екатеринбург, 2012), I Российской конференции по медицинской химии «MedChemRussia – 2013» (Москва, 2013), VIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ-2013 (Москва, 2013), IX конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ-2014 (Москва, 2014), III Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва 2014), XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых

ученых «Ломоносов - 2015» (Москва 2015), X Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2015» (Москва 2015), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. (Екатеринбург 2016).

**Публикации** По материалам диссертационной работы опубликовано 15 работ, в том числе 2 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и 11 тезисов докладов Всероссийских и международных конференций. Получено 2 патента на изобретение.

**Объем и структура работы** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованных библиографических источников, включающего 168 ссылок на отечественные и зарубежные работы. Материалы работы изложены на 175 страницах машинописного текста и содержат 7 таблиц и 76 рисунков.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

**В обзоре литературы** систематизирована информация о наиболее часто применяемых для выделения молибдена и ряда промышленно значимых f-элементов органических экстрагентах и импрегнированных сорбентах на их основе. В частности приведены структурные формулы, физико-химические свойства и условия применения рассмотренных экстрагентов и составы сорбентов для выделения молибдена и f-элементов из техногенных растворов. Рассмотрено влияние строения экстрагентов на коэффициенты распределения этих элементов. На основании сравнения физико-химических свойств и особенностей применения рассмотренных экстрагентов обоснован выбор фосфорилподандов кислотного типа для использования их в качестве компонентов импрегнированных сорбентов для выделения и разделения  $^{99}\text{Mo}$  и редкоземельных элементов из многокомпонентных растворов.

**В экспериментальной части** представлена информация об используемых реактивах, растворах, материалах, приборах. Описаны методики

синтеза фосфорилподандов, приведены данные элементного анализа и ЯМР-спектров, подтверждающих их чистоту и структуры синтезированных соединений. Приведены методики приготовления импрегнированных сорбентов, набивки колонок и изучения физико-химических характеристик данных сорбентов.

Приведены основные формулы расчета коэффициентов распределения и факторов разделения целевых металлов. Произведен расчет числа теоретических тарелок и высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) для наиболее эффективного сорбента, а также представлен алгоритм обработки фронтальных и элютивных выходных кривых.

Описано устройство и представлена схема модульной хроматографической установки, применяемой для изучения физико-химических характеристик сорбентов, в исследовательской лаборатории.

Раздел **«Обсуждение результатов»** состоит из трех подразделов, в которых изложены основные результаты работы.

# **ГЛАВА 1 Химические структуры и особенности применения основных органических экстрагентов для концентрирования, выделения и очистки молибдена и промышленно значимых f-элементов. (Литературный обзор)**

## **1.1. Введение**

Одним из широко используемых методов концентрирования, выделения и очистки ряда промышленно значимых элементов из мультикомпонентных растворов является экстракция - метод, основанный на распределении растворённого вещества между несмешивающимися фазами. Наибольшее распространение получили двухфазные экстракционные системы, в которых одной фазой является водный раствор, а второй - раствор экстрагента в органическом растворителе [1, 2]. Особенности экстракционных методов выделения и очистки  $^{99}\text{Mo}$  и ряда f-элементов интенсивно исследовались в середине прошлого столетия в связи с развитием ядерных технологий, что привело к выяснению механизма большинства экстракционных процессов [3]. В настоящее время экстракция является наиболее распространенной технологией для промышленного выделения элементов с близкими химическими свойствами, что в полной мере относится к РЗЭ и ряду радионуклидов. Эффективность экстракционных процессов, во многом определяются химической структурой экстрагента. Требования, предъявляемые к экстрагентам, достаточно жестки и во многом противоречивы: синтетическая доступность, высокая эффективность экстракции целевых элементов, химическая и радиационная устойчивость, возможность проведения экстракции без дополнительной обработки технологических растворов, простота реэкстракции, низкая токсичность и др.

В последнее время наметилась устойчивая тенденция по замене традиционных жидкостных экстракционных технологий на более эффективные экстракционно-хроматографические технологии с применением высокоселективных сорбционных материалов, среди которых большое распространение получили ионообменные смолы (катиониты и аниониты).

Катиониты содержат кислотные группы: сульфогруппу -  $\text{SO}_3\text{H}$ , остаток фосфоновой кислоты -  $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ , карбоксильную группу -  $\text{COOH}$  и др. Подвижный ион водорода кислотных групп способен обмениваться на другие катионы, находящиеся в растворе. Аниониты содержат в своей структуре группы основного характера. Наиболее распространены аниониты с группой четвертичного аммониевого основания  $\text{R}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  с хлорид или гидроксид анионом в качестве противоиона. Однако как катиониты, так и аниониты не отличаются высокой селективностью, степень извлечения РЗЭ невелика и, поэтому, возможности применения этих соединений для извлечения РЗЭ в настоящем обзоре не рассматриваются.

Более широкими возможностями по селективному разделению ряда элементов обладают сорбенты импрегнированного типа и твердые экстрагенты (ТВЭКСи), при этом и те и другие, как правило, изготавливаются на основе экстрагентов, уже хорошо себя зарекомендовавших в технологиях жидкостной экстракции. Импрегнированные сорбенты синтезируются путем нековалентного закрепления (импрегнированием) экстрагента в порах полимерного носителя [4], а ТВЭКСи - путем введения экстрагента в реакционную смесь на стадии получения полимерного носителя [5].

Следует отметить, что в существующих экстракционно и экстракционно-хроматографических технологиях извлечения ценных компонентов используются чаще всего моновалентные экстрагенты кислотного и нейтрального типа, прежде всего благодаря синтетической доступности. Однако в настоящее время задачи по выделению ценных компонентов из растворов техногенного происхождения существенно усложнились: повысились требования к степени очистки извлекаемых компонентов, усложнился состав исходных растворов, снизилось содержание целевых компонентов и известные моновалентные экстрагенты уже не могут обеспечить их успешное решение. В то же время фундаментальное развитие органического синтеза привело к получению целого ряда веществ, обладающих высокой

экстракционной способностью и избирательностью по отношению к ряду элементов. Тем не менее, по целому ряду причин экстракционные свойства этих соединений не оптимизированы, не существует технологий их промышленного получения и, как следствие, не определены возможности их практического применения в качестве компонентов сорбентов импрегнированного типа и ТВЭКСов.

В настоящем обзоре рассмотрены химические структуры и некоторые особенности применения как хорошо известных, так и ряда новых перспективных (с точки зрения эффективности извлечения целевых компонентов, синтетической доступности, радиационной стойкости и токсичности) экстрагентов, получивших широкое применение для концентрирования и разделения молибдена и ряда промышленно значимых f-элементов как в качестве компонентов жидкостных экстракционных систем, так и сорбентов импрегнированного типа и ТВЭКСов. Эти экстрагенты разделены по типу координации с извлекаемым элементом на моно-, ди- и полидентатные соединения, которые, в свою очередь подразделяются на соединения кислотного и нейтрального типа.

## 1.2 Монодентантные экстрагенты и сорбенты на их основе

### 1.2.1 Алкилсодержащие кислоты фосфора

Среди соединений этого класса наиболее эффективными экстрагентами f-элементов являются ди-2(этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), O'-2-этилгексил-2-этилгексилфосфорная кислота (ЕНЕНРА, НЕНЕНР, P507, PC88A), ди-2-этилгексилфосфиновая кислота (P229) и ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота (Cyanex 272) (Рис.1).

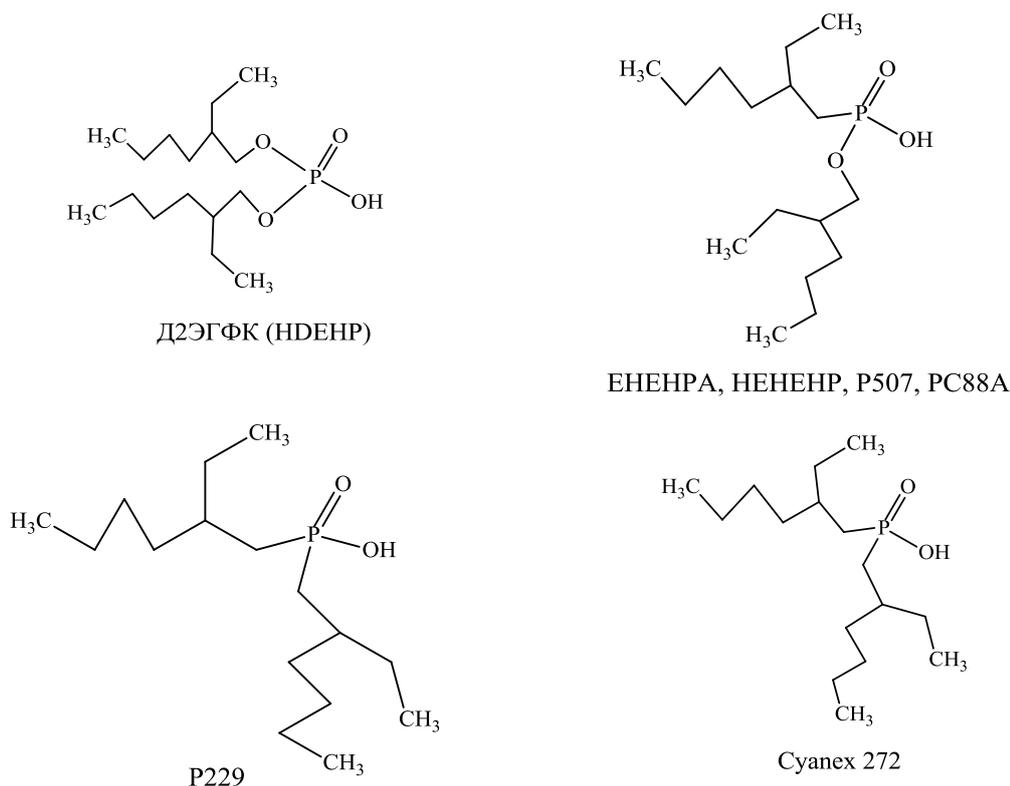


Рис. 1. Алкилсодержащие кислоты фосфора

Механизм извлечения металлов этими экстрагентами описывается следующим уравнением:



где HB – кислый экстрагент;  $MB_z$  – комплексное соединение металла с экстрагентом; и  $M^{z+}$  – извлекаемый катион, который может быть также представлен катионным комплексом, образованным металлом в водной фазе [6].

Эфиры кислот фосфора относятся к числу первых экстрагентов, использованных для выделения и разделения РЗЭ. В 1960-х годах был разработан TALSPEAK – процесс (Trivalent Actinides Lanthanides Separation Process from Aqueous Solution) [7], в котором для экстракции лантанидов из слабокислого раствора (рН~3,5), содержащего молочную кислоту в качестве буфера и ДТПА в качестве комплексона, использовали раствор ди-2(этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в н-додекане. Составы образующихся комплексов и особенности механизма Talspeak процесса подробно рассмотрены в обзоре [8]. В работе [9] подробно изучены особенности проведения этого процесса в режиме экстракционной хроматографии, при этом использовались сорбенты импрегнированного типа на основе бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (HDEHP) и эфира моно-2-этилгексил 2-этилгексил фосфоновой кислоты (HEH[ENP]), нанесенных на полимерный носитель Amberchrom CG71. Установлено, что замена HDEHP на O'-2-этилгексилфосфоновую кислоту (HEH[ENP]) позволяет расширить область оптимального значения рН для разделения лантанидов и актинидов, а использование триэтилтетраамин-N',N',N'',N'',N''',N'''-гексауксусной кислоты (ТТНА) в качестве комплексона вместо ДТПА повышает селективность TALSPEAK процесса. Осуществлено эффективное разделение РЗЭ на сорбенте, импрегнированном Д2ЭГФК, при использовании в качестве элюента раствора  $\alpha$ -гидрокси изо-масляной кислоты (ИВА) (рН~3,5). Отмечено изменение последовательности элюирования РЗЭ в данных условиях [10]. Как правило, при экстракционном и экстракционно хроматографическом выделении РЗЭ из растворов минеральных кислот фосфорорганическими экстрагентами кислотного типа коэффициенты распределения РЗЭ увеличиваются от La(III) к Lu(III) [11, 12]. Эффективное разделение легких РЗЭ описано в работе [13] с применением сорбента, изготовленного путем импрегнирования полимерного носителя Amberlite XAD-1 Д2ЭГФК. Эксперименты по разделению проводили в статическом режиме при рН=2,5. Факторы разделения Ce(III)/La(III) и

Pr(III)/Ce(III) и Nd(III)/Pr(III) в этих условиях составили 5,47, 3,03 и 5,46 соответственно. Методом сканирующей электронной микроскопии изучены особенности строения поверхности сорбентов с различным процентным содержанием Д2ЭГФК и исследована кинетика процесса разделения La(III), Pr(III) и Nd(III) этими сорбентами.

Еще большей способностью извлекать РЗЭ обладают синергетические смеси экстрагентов, изготовленные на основе алкилсодержащих кислот фосфора различного строения. В частности использование смеси экстрагентов НЕНЕНР и Суанех 272 привело к увеличению степени извлечения Yb(III) из солянокислых сред, в то время как в экстракционной системе О'-2-этилгексил-2-этилгексилфосфорная кислота (НЕНЕНР) – бис(2,4,4-триметилпентил)-дитиофосфиновая кислота (Суанех 301) степень выделения Yb(III) уменьшилась по сравнению с чистой НЕНЕНР. Использование этой синергетической смеси экстрагентов повышает факторы разделения тяжелых РЗЭ по сравнению с индивидуальными алкилсодержащими кислотами фосфора [11].

Описана экстракция Nd(III) и Sm(III) синергетической смесью из сернокислых растворов смесью Д2ЭГФК и О'-2-этилгексил-2-этилгексилфосфоновой кислоты, при этом определены значения коэффициентов распределения Nd(III) и Sm(III), состав комплексов и термодинамические параметры экстракционного процесса [14]. Эта же синергетическая смесь экстрагентов использовалась для экстракционного выделения La(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III) из сернокислых растворов. При этом значения коэффициентов синергетических эффектов для La(III), Nd(III), Sm(III) и Gd(III) при pH 2.0 составили 1,96, 3,52, 5,96 и 5,71 соответственно [15]. Известен пример синергетической экстракции Ce(IV) этой же экстракционной системой из сернокислых сред [16]. Смесью Д2ЭГФК и Суанех 272 также оказалась весьма эффективной для выделения РЗЭ из сернокислых растворов, полученных при переработке никель-металл-гидридных источников тока [17].

Описано применение алкилсодержащих кислот фосфора для выделения  $^{99}\text{Mo}$ , при этом наиболее широкое распространение получили ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) и эфир моно (2-этилгексил) 2-этилгексил фосфоновой кислоты (РС-88А). В частности, в [18] изучена экстракция  $^{99}\text{Mo}$  растворами Д2ЭГФК в бензоле из растворов минеральных кислот. Установлено, что значения коэффициентов распределения  $^{99}\text{Mo}$  возрастают в направлении  $\text{HNO}_3 < \text{HBr} < \text{HCl}$ . При этом наилучшее разделение  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  было достигнуто при экстракции 20% раствором Д2ЭГФК в бензоле при концентрации  $\text{HBr}$  и  $\text{HCl}$ , равной 0,49 моль/л. Значения факторов разделения  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  в этих условиях составляют  $12,9 \cdot 10^5$  и  $7,6 \cdot 10^5$  для  $\text{HBr}$  и  $\text{HCl}$ , соответственно. Известен пример эффективной очистки  $^{99}\text{Mo}$  от продуктов деления урана ( $^{131}\text{I}$  и  $^{132}\text{Te}$ ) экстракцией 20% раствором Д2ЭГФК в гексане из серноокислых сред.  $^{99}\text{Mo}$  рекстрагировали 1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При этом чистота конечного продукта  $^{99}\text{Mo}$  составила более 99%.  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , образовавшийся в органической фазе из  $^{99}\text{Mo}$ , был количественно рекстрагирован 0,9%  $\text{NaCl}$  [151]. В этой же работе описан пример использования импрегнированного сорбента на основе Д2ЭГФК (10% Д2ЭГФК; носитель – гизельгур) для экстракционного хроматографического разделения  $^{99}\text{Mo}$  и  $^{131}\text{I}$ .  $^{131}\text{I}$  количественно элюировали 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а оставшийся на сорбенте  $^{99}\text{Mo}$  десорбировали смесью 0,5 М  $\text{HCl}$  и 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Подробно исследовано влияние различных факторов на экстракцию  $\text{Mo(VI)}$  из азотнокислых сред растворами экстрагента РС-88А. Установлено, что экстракция  $\text{Mo(VI)}$  увеличивается при повышении концентрации РС-88А в органической фазе до 0,15 моль/л и затем остается постоянным. При этом наиболее подходящими разбавителями для экстракции  $\text{Mo(VI)}$  растворами РС-88А являются керосин и н-додекан. Значения коэффициента распределения  $\text{Mo(VI)}$  убывают с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$  независимо от вида применяемого разбавителя. Наибольшая степень экстракции  $\text{Mo(VI)}$  (98%) была достигнута при использовании 0,15 М раствора РС-88А в н-додекане при

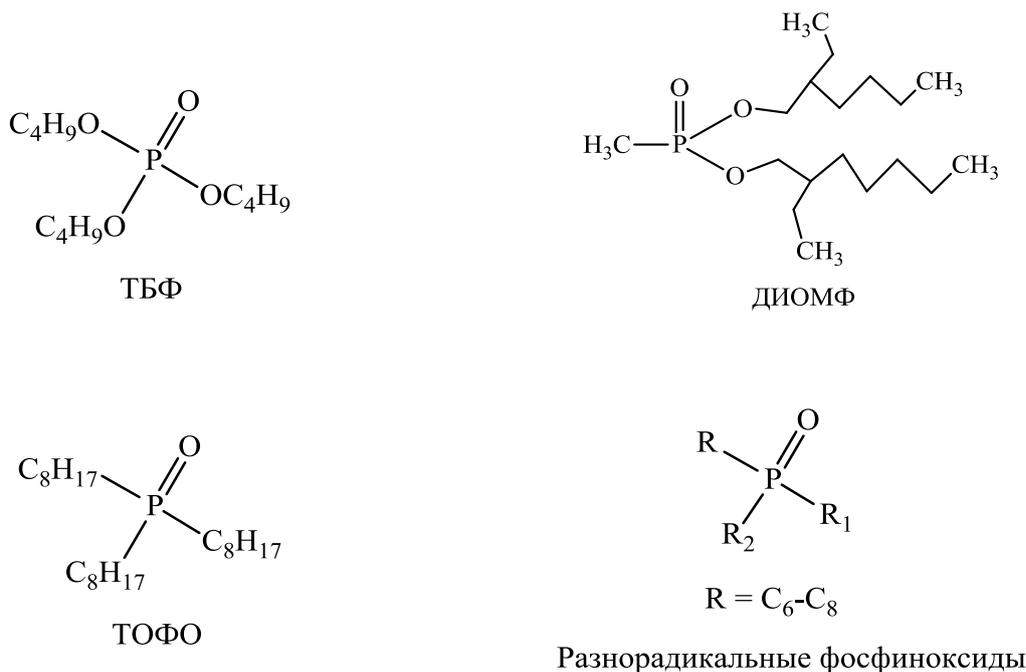
концентрации  $\text{HNO}_3$ , равной 2 моль/л. В этих условиях степень выделения  $\text{Mo(VI)}$  из разбавленного высокоактивного технологического раствора составила 98% [19].

Таким образом, алкилсодержащие кислоты фосфора, являются весьма эффективными экстрагентами  $^{99}\text{Mo}$  и РЗЭ и могут использоваться в качестве компонентов импрегнированных сорбентов для выделения и разделения РЗЭ только в слабокислых растворах. При этом применение для этих целей синергетических смесей данных экстрагентов способствует повышению факторов разделения РЗЭ.

## 1.2.2 Нейтральные монодентантные экстрагенты и сорбенты на их основе

### 1.2.2.1 Фосфорорганические нейтральные монодентантные экстрагенты

Среди соединений этого класса наиболее часто для извлечения РЗЭ применяются такие экстрагенты, как трибутилфосфат (ТБФ), O,O'-диизооктилметилфосфонат (ДИОМФ), триоктилфосфиноксид (ТОФО) и разнорадикальные фосфиноксиды (Рис.2).



**Рис. 2 Структуры нейтральных монодентантных фосфорорганических экстрагентов**

Установлено, что эффективность этих экстрагентов возрастает при увеличении числа радикалов непосредственно связанных атомом фосфора, т. е. при переходе от фосфатов к фосфиноксидам:  $(RO)_3PO < (RO)_2RPO < (RO)R_2PO < R_3PO$  [20].

Извлечение металлов нейтральными монодентантными фосфорорганическими экстрагентами является результатом конкурентного взаимодействия экстрагента, воды, анионов или других лигандов, изначально присутствующих в водном растворе, с катионом извлекаемого металла [21].

Механизм экстракции нейтральными фосфорорганическими соединениями может быть описан следующими уравнениями:



или



В этих уравнениях  $\text{A}^{-}$  - анионные лиганды, присутствующие в водной фазе.

Важнейшим представителем этого типа экстрагентов является ТБФ, который с момента внедрения в гидрометаллургические производства (50-е годы XX века) и до настоящего времени является основным реагентом для извлечения f-элементов из технологических растворов в большинстве стран, включая Россию [22].

Несомненными достоинствами ТБФ являются его дешевизна, возможность проведения реэкстракции лишь путем изменения кислотности раствора и температуры в отсутствие других химических реагентов, а также отработанность всех технологических стадий его использования. Недостатки ТБФ хорошо известны, это сравнительно невысокая экстракционная способность, плохая растворимость сольватов ТБФ с некоторыми элементами в углеводородных разбавителях, что приводит иногда к возникновению второй органической фазы и нарушению технологического процесса; высокая растворимость в воде (0.4 г/л), приводящая к потере экстрагента и загрязнению извлекаемых металлов фосфором; низкая гидро- и радиолитическая стабильность. Тем не менее, ТБФ нашел применение в качестве компонента сорбентов импрегнированного типа для выделения U(VI), Th(IV) и РЗЭ из растворов различного состава [23, 24, 25 26]. Описан и метод извлечения Mo(VI) из растворов, полученных в процессе переработки облученного уранового топлива, с помощью ТБФ, нанесенного на гидрофобизированный кизельгур [27]. Промывка сорбента 3 М HCl позволяет селективно отмыть такие продукты деления как Cs(I), Ce(III), Ru(III), Zr(IV), Nb(III) и Sr(II), . Mo(VI) элюируют 3 М HNO<sub>3</sub>. При этом

фактор очистки Mo(VI) от  $\alpha$ -излучателей составляет  $\sim 10^4$ . Особенности экстракции Mo(VI) растворами ТБФ из азотнокислых сред, включая и составы образующихся комплексов подробно рассмотрены в [28]. В [29] изучено влияние различных факторов (концентрация экстрагентов, pH водной фазы, время контакта, соотношение объемов водной и органической фаз, природы разбавителя и концентрация металла в водной фазе) на экстракцию Mo(VI) из солянокислых растворов смесью триоктамина (ТОА) и ТБФ. Установлено, что Mo(VI) экстрагируется на 99,9% смесью 4 % об. ТОА и 12% об. ТБФ при pH водной фазы равной 1, и времени контакта фаз 600 секунд. Из органической фазы Mo(VI) количественно реэкстрагировали 1 М NH<sub>4</sub>OH.

В значительной степени недостатков, свойственных ТБФ, лишены триалкилфосфаты с более длинными углеводородными радикалами (RO)<sub>3</sub>P(O), где R=C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>. При их использовании в экстракции вторая органическая фаза практически не образуется, они в 20-40 раз хуже растворимы в воде, чем ТБФ и гораздо более устойчивы (особенно фосфаты с разветвленными радикалами) к гидролизу и радиолизу. Значения коэффициентов распределения РЗЭ для высших фосфатов практически не отличаются от таковых для ТБФ.

Хорошими экстракционными свойствами, значительно превосходящими свойства ТБФ, обладают полные эфиры алкилфосфоновых кислот R'P(O)(OR)<sub>2</sub> – фосфонаты [30, 31]. Однако наиболее эффективными экстрагентами среди монодентатных фосфорорганических соединений являются фосфиноксиды R<sub>3</sub>PO, например (n-Oct)<sub>3</sub>PO [32]. Применение этого экстрагента для выделения Mo(VI) из солянокислых сред рассмотрено в [33]. Однако из-за высокой электронной плотности на кислороде P=O группы, фосфиноксиды очень легко протонируются в кислых средах и перестают выполнять функцию экстрагентов. Практически их можно использовать лишь до концентрации кислоты 0.3 моль/л, т.е. при экстракции требуется предварительная нейтрализация растворов. Серьезным недостатком фосфиноксидов является и сложность их синтеза и, следовательно, высокая цена. Комплексы, образуемые

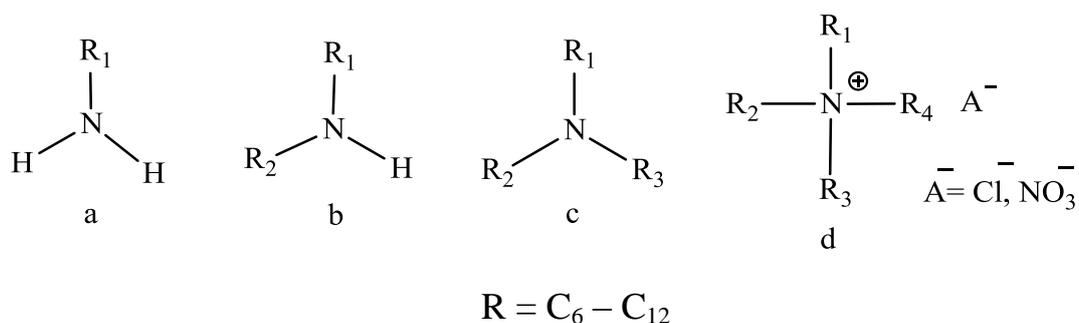
фосфиноксидами с извлекаемыми металлами, весьма прочны, поэтому возникают трудности при регенерации этих экстрагентов. Впрочем, фосфиноксиды, несмотря на указанные недостатки, все же могут применяться для выделения и разделения актинидов и лантанидов [34]. По-видимому, высокая экстракционная способность триалкилфосфиноксидов обусловлена повышенными координирующими свойствами атома кислорода фосфорильной группы, причем зависимость структура - экстракционная способность хорошо коррелирует с константами Тафта для заместителей при атоме фосфора [35]. Особенности экстракции РЗЭ фосфиноксидами и состав образующихся комплексов, подробно разбираются в работе [36]. На основе квантово-химических расчетов Г. Випфф и др. [37] пришли к выводу, что при комплексообразовании лантаноидов в ряду  $R_3P=O > R_2(R^1O)P=O > R(R^1O)_2P=O > (R^1O)_3P=O$  стерический эффект оказывает существенно большее влияние на координацию с металлом, чем понижение основности неподеленной пары кислорода фосфорильной группы при последовательной замене алкила на алкоксильную группу. Тем не менее, показано, что раствор Суанех 923 (смесь разнорадикальных фосфиноксидов) в гептане применялась для экстракции Yb(III) из растворов серной кислоты. При этом было установлено, что экстракция Yb(III) возрастает с повышением pH, концентрации сульфат иона и концентрации экстрагента [38]. Авторы [39] использовали этот экстрагент для разделения Mo(VI) и W(VI) в солянокислых средах. Mo(VI) и W(VI) количественно экстрагировали раствором Суанех 923 в толуоле из 5 М HCl. После чего Mo(VI) был выделен в водную фазу 3 М HNO<sub>3</sub>, а W(VI) реэкстрагировали 1 М NaOH. Показано, что степень экстракции этих металлов возрастает с повышением концентрации HCl до 5 моль/л и остается постоянной при дальнейшем увеличении концентрации HCl. При этом присутствие в водной фазе ЭДТА, ионов осмия и тартрата натрия подавляет экстракцию Mo(VI). Применение смеси Суанех 923 и бис(2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислотой (Суанех 301) не только увеличивает эффективность экстракции РЗЭ из растворов нитрата натрия (pH~3), но и значительно повышает

селективность данного процесса особенно при разделении Y(III) и тяжелых РЗЭ [40]. Изучена синергетическая экстракция La(III) и Nd(III) смесью триоктилфосфиноксида (ТОРО) и разнорадикального триалкилфосфиноксида (TRPO) из азотнокислых растворов. Показано, что максимальная экстракция этих РЗЭ достигается при использовании смеси этих экстрагентов в соотношении 25% ТОРО и 75% TRPO из 1 М HNO<sub>3</sub>. При этом коэффициенты распределения La(III), Nd(III) и Y(III) возрастают с повышением концентрации экстрагентов и высаливающих нитрат ионов, что соответствует основным закономерностям экстракции металлов нейтральными экстрагентами [41].

Таким образом, нейтральные монодентатные экстрагенты находят практическое применение в технологиях концентрирования и выделения Mo(VI) и РЗЭ. Тем не менее, следует отметить, что в целом они оказались малоселективными экстрагентами и не всегда пригодны для решения существующих технологических задач. Возможности структурной модификации данного класса экстрагентов практически исчерпаны, и повышение эффективности разделения РЗЭ достигается в основном при использовании синергетических смесей этих экстрагентов.

### 1.2.3 Амины и соли четвертичного аммония в экстракционном и сорбционном извлечении РЗЭ

Экстрагенты этого класса извлекают из водных растворов металлы в виде комплексных анионов различного строения. На практике нашли применение первичные, вторичные, третичные амины и четвертичных аммониевые основания, структурные формулы которых приведены на рисунке 3:



**Рис. 3 Структурные формулы первичных (а), вторичных (b) третичных (с) аминов и четвертичных аммониевых оснований (d).**

Экстракционная способность аминов связана с их льюисовской основностью, обусловленной наличием у атома азота этих соединений неподеленной пары электронов, способной образовывать координационные связи с молекулами других соединений. При этом экстракционная способность аминов возрастает в ряду: первичные < вторичные < третичные ~ четвертичные аммониевые основания. В рамках каждого класса данных соединений их растворимость в воде уменьшается с увеличением длины алкильного радикала, поэтому в экстракции используются амины с длиной радикала C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub> [6].

Экстракция аминами неорганических соединений из водных растворов в органическую фазу описывается, двухфазной анионообменной реакцией



где R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>A<sup>-</sup> - исходная соль третичного амина R<sub>3</sub>N; A<sup>-</sup> и X<sup>n-</sup> - анионные формы, в том числе и металлсодержащие, в водной фазе; (R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>)<sub>n</sub>X<sup>n-</sup> - соль амина, в

результате образования которой простые или комплексные анионы  $X^n$  извлекаются в органическую фазу.

По-видимому, при экстракции аминами, последние выступают в роли поставщиков объемных органических катионов, поэтому независимо от их класса или структуры амины очень близки по селективности, что существенно ограничивает их применение в процессах селективной экстракции и экстракционной хроматографии [42]. Для повышения селективности экстракционных систем на основе аминов, в экстракционные системы дополнительно вводят как органические комплексоны, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) [43], 2-гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота (HEDTA) [44], диэтиленetriаминпентауксусная кислота (DTPA), 1,2-диаминциклогексантетрауксусная кислота (CDTA), нитрилотриуксусная кислота (NTA) и другие [45], так и неорганические комплексоны, например, фосфованадат калия ( $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ ) [46, 47].

Исследован процесс извлечения  $^{99}Mo$  и  $^{99m}Tc$  растворами триоктиламина (ТОА) из солянокислых сред. Показано, что зависимости степени экстракции  $^{99}Mo$  и  $^{99m}Tc$  0,1 М раствором ТОА в циклогексане от концентрации HCl имеют экстремальный характер. Наибольшее значение фактора разделения  $^{99m}Tc/^{99}Mo$  ( $2,1 \cdot 10^8$ ) достигнуто при экстракции этих радионуклидов 0,5 М раствором ТОА в циклогексане из  $10^{-5}$  М HCl [48]. Влияние природы разбавителя и состав комплексов, образующихся при экстракции Mo(VI) растворами триизооктиламина из солянокислых сред подробно рассмотрены в [49]. Установлено, что добавление в водную фазу LiCl улучшает экстракцию Mo(VI) растворами n-октиламина из солянокислых сред. При этом степень экстракции Mo(VI) возрастает с повышением концентрации LiCl в водной фазе [50]. Авторы работы [51] сравнили эффективность экстракции Mo(VI) растворами ТОА и соли четвертичного аммониевого основания (трикаприлметиламмоний хлорид) в бензоле из различных сред. Показано, что зависимости значений

коэффициентов распределения Mo(VI) от концентрации минеральных кислот для этих экстрагентов имеют похожий характер. При этом значения коэффициентов распределения Mo(VI) возрастают в последовательности  $\text{HNO}_3 < \text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4$  при его экстракции каждым из этих экстрагентов. На основе *n*-октиламина и силикагеля разработан сорбент импрегнированного типа, который был использован для выделения Mo(VI) из растворов, полученных при переработке сталей. Показано, что Mo(VI) наиболее эффективно выделяется данным сорбентом из 1,25 М HCl и количественно десорбируется дистиллированной водой [52].

Проведена математическая оценка влияния структуры третичных аминов на разделение Ce(III) и Nd(III) в азотнокислых средах. Установлено, что основное влияние на изменение механизма экстракции РЗЭ третичными аминами оказывают стерические факторы [53]. Показано, что для экстракции трехвалентных актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов могут весьма эффективно применяться первичные амины с углеводородными радикалами C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, дальнейшее увеличение длины углеводородного радикала приводит к снижению коэффициентов распределения извлекаемых металлов [54]. Такая же зависимость наблюдалась при экстракции РЗЭ первичными аминами из солянокислых растворов [47]. Более эффективными экстракционными системами для извлечения РЗЭ оказались синергетические смеси аминов и фосфорорганических кислот таких как диалкилфосфорная, диалкилфосфсфиновая, диалкилмоноотиофосфиновая, диалкилдитиофосфсфиновая и др. [55]. Влияние различных факторов (концентрация экстрагента, температура, концентрация хлорид ионов, разбавителя) на экстракцию Nd(III) из солянокислых сред смесью триизооктил амина и моноотиофосфиновой кислоты подробно рассмотрено в работе [56]. Обнаружен синергетический эффект при экстракции La(III), Pr(III) и Nd(III) из солянокислых растворов смесью бис(2,4,4-триметилпентил)фосфсфиновой кислоты (Cyanex 272) и триоктил/дециламино амином (Alamine 336). Факторы

разделения пар Pr(III)/Nd(III) и Nd(III)/La(III) в данной экстракционной системе составили 35,9 и 73,8 соответственно, при этом процент экстракции РЗЭ возрастает в направлении La(III)<Pr(III)<Nd(III) [57]. Для этой же смеси экстрагентов определен состав комплексов с Pr(III) и Nd(III) при экстракции из солянокислых растворов. Синергетические коэффициенты извлечения Pr(III) и Nd(III) в системе бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота(Cyanrx 272) – Alamine 336 составили 14,2 и 12,2 соответственно. [58].

Таким образом, ввиду низкой селективности по отношению к извлекаемым металлам экстракционные системы на основе индивидуальных аминов не нашли широкого применения для разделения РЗЭ. При этом экстракционные системы на основе первичных и третичных аминов оказались весьма эффективными для выделения Mo(VI) из растворов различного состава. Синергетические экстракционные системы, состоящие из аминов и фосфорорганических кислот различного строения, показали высокую эффективность при разделении ряда РЗЭ.

### **1.3. Полидентантные экстрагенты и сорбенты на их основе**

#### **1.3.1. Нейтральные полидентантные экстрагенты**

Полидентантные комплексообразующие соединения содержат в своей структуре несколько функциональных групп, которые обеспечивают повышение устойчивости комплексов данных соединений с различными металлами. Благодаря широким возможностям модификации полидентантных лигандов они привлекают достаточно большое внимание исследователей для использования их как в качестве экстрагентов, так и качестве компонентов сорбентов импрегнированного типа. К данному классу соединений относятся карбомоилфосфиноксиды, диоксиды дифосфинов, амиды дикарбоновых кислот, краун-эфир и их ациклические аналоги – поданды.

### 1.3.1.1 Карбамоилфосфиноксиды

Карбамоилфосфиноксиды нашли широкое применение в качестве экстрагентов для выделения актинидов и лантанидов из кислых сред [59, 60, 61 62]. Строение карбамоилфосфиноксидов оказывает существенное влияние на выделение и разделение РЗЭ этими экстрагентами. Так, Horwitz с сотрудниками изучили влияние строения фосфонатов, фосфинатов и фосфиноксидов, содержащих карбамоильную группу, на селективность выделения Am(III) из азотнокислых растворов. Установлено, что коэффициенты распределения Am(III) в ряду карбамоилсодержащих экстрагентов возрастают при переходе от фосфонатов к фосфиноксидам, в то время как селективность выделения Am(III) этими экстрагентами в присутствии различных продуктов деления меняется в противоположном направлении [63]. Замена октильных заместителей на фенильные при фосфорильной группе карбамоилфосфиноксидов (Рис. 4) приводит к повышению коэффициентов распределения Am(III) при экстракции растворами этих соединений в 1,2-дихлорэтаноле при концентрации HNO<sub>3</sub> 0,1 до 10 моль/л, в то время как при использовании в качестве разбавителя тетрахлорэтилена при концентрации HNO<sub>3</sub> от 0,1 до 2 моль/л наблюдается противоположная тенденция. Это явление было объяснено конкуренцией Am<sup>3+</sup> и HNO<sub>3</sub> за донорный атом кислорода фосфорильной группы, а также сольватирующим действием разбавителей [64].

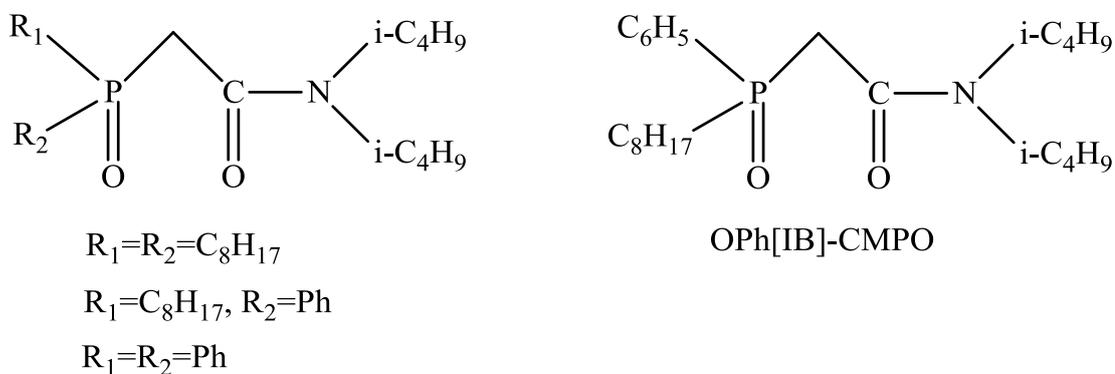
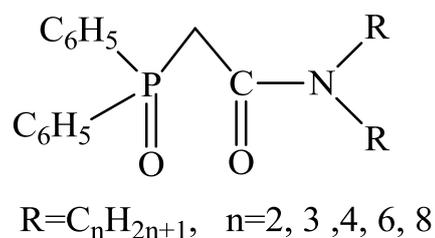


Рис. 4 Структуры карбамоилфосфиноксидов

Более высокая экстракционная способность арилкарбамоилфосфиноксидов по отношению к f-элементам по сравнению с алкилзамещенными представителями этого класса связана с проявлением эффекта «арильного упрочнения», обусловленного делокализацией электронной плотности фениленовой группы в металл связывающем цикле и повышением конформационной жесткости фенилзамещенных карбамоилфосфиноксидов [64].

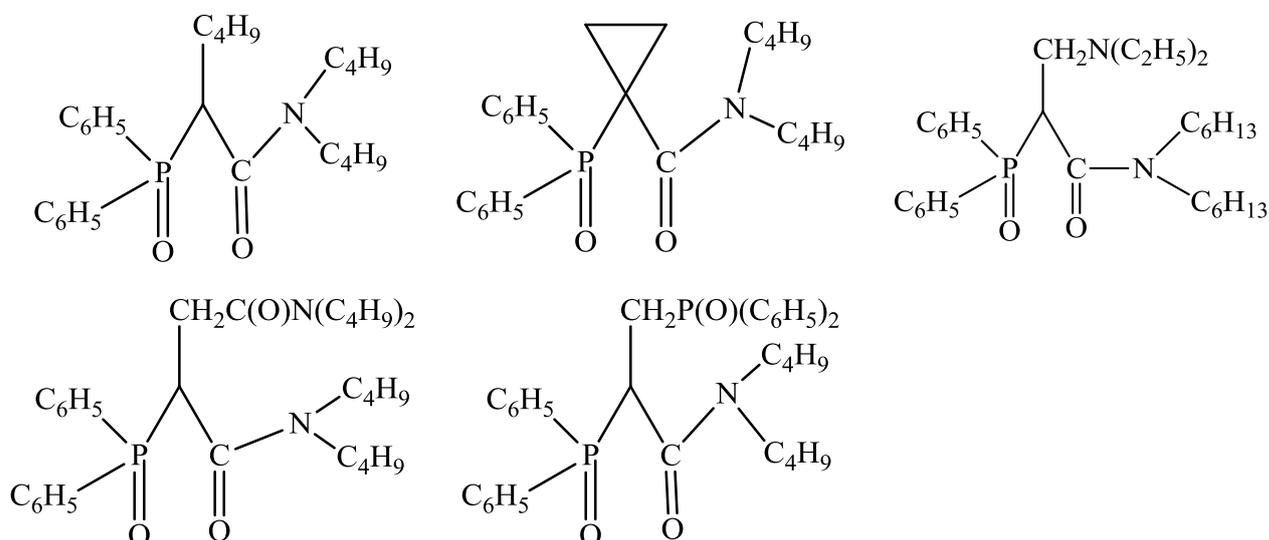
В работе [65] изучена экстракция Mo(VI) растворами октил(фенил)-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфсфиноксида (OPh[IB]-CMPO) (Рис.4) в n-додекане в условиях TRUEX и PUREX процессов. Установлено, что значения коэффициентов распределения Mo(VI) в условиях TRUEX процесса возрастают с повышением концентрации HNO<sub>3</sub>, в то время как для условий PUREX процесса наблюдается противоположная зависимость. При этом добавление щавелевой кислоты при экстракции Mo(VI) раствором OPh[IB]-CMPO в условиях TRUEX процесса значительно ухудшает его экстракцию. Сорбент на основе кремнеполимерного носителя, импрегнированного OPh[IB]-CMPO, был использован для разделения 13 элементов из высокоактивного технологического раствора. Установлено, что при элюировании данного сорбента раствором 0,5 М щавеливой кислоты или 0,05 М раствором диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (ДТПА) Mo(VI) полностью отделяется от минорных актинидов и тяжелых РЗЭ [66].

Оценена возможность использования карбамоилфосфиноксидов в качестве компонентов импрегнированных сорбентов для выделения РЗЭ [67]. В качестве носителя для приготовления сорбентов использовали сополимер стирола с дивинилбензолом марки Wofatit EP-60 (Bitterfeld, Germany). Значения коэффициентов распределения РЗЭ определяли в статических условиях на модельных азотнокислых растворах.



**Рис. 5 Карбамоилфосфиноксиды с различными заместителями при атоме азота**

Установлено, что в случае сорбентов, импрегнированных карбамоилфосфиноксидами с различными заместителями при атоме азота (Рис. 5) коэффициенты распределения РЗЭ возрастают с увеличением длины углеводородного радикала и достигают наибольшего значения для соединения с октильными заместителями, что, по мнению авторов, связано с повышением липофильности данных карбамоилфосфиноксидов и действием стерических факторов. В этой же работе на примере ряда карбамоилфосфиноксидов (Рис. 6) изучено влияние строения мостика, соединяющего фосфорильную и карбонильную группы.

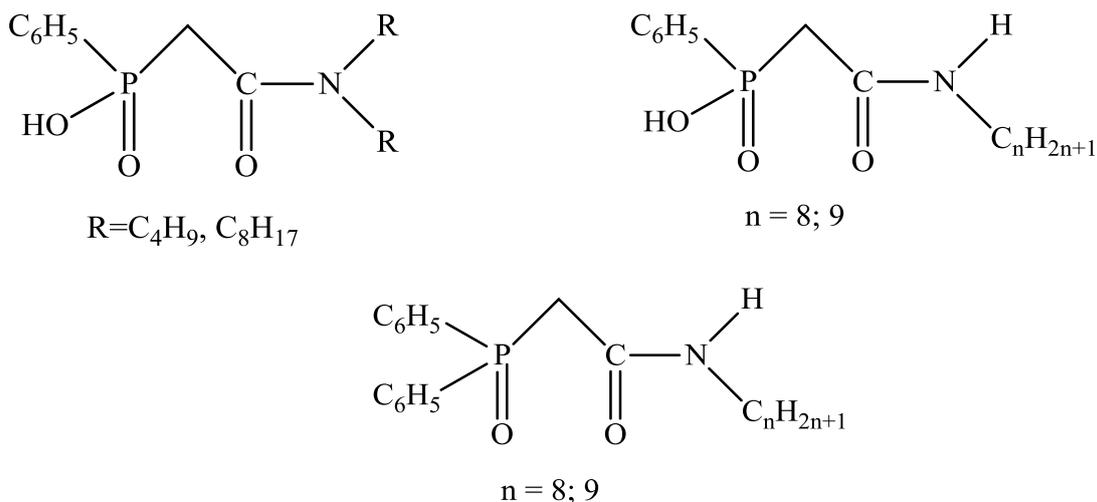


**Рис. 6 Карбамоилфосфиноксиды, различающиеся строением мостика, соединяющего фосфорильную и карбоамильную группы**

Показано, что введение дополнительных заместителей в метиленовый фрагмент, как правило, приводит к ухудшению извлечения РЗЭ сорбентами,

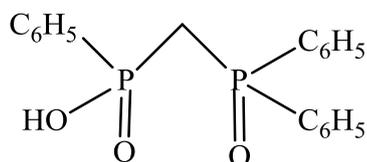
импрегнированными данными карбамоилфосфиноксидами, из 3 М HNO<sub>3</sub>. По мнению авторов [67] эта тенденция обусловлена стерическими и электронными эффектами.

Установлено, что карбамоилфосфиноксиды кислотного типа – производные фосфиновых кислот (Рис.7) по своей способности экстрагировать РЗЭ из 3 М HNO<sub>3</sub> существенно превосходят карбамоилфосфиноксиды нейтрального типа.



**Рис. 7 Структуры карбамоилфосфиноксидов кислотного типа и дифенилфосфинилметилфенилфосфиновой кислоты**

Однако карбамоилсодержащие экстрагенты кислотного типа значительно хуже извлекают РЗЭ из умеренно кислых растворов, чем моноосновная (дифенилфосфинилметил)фенилфосфиновая кислота (Рис.8), что обусловлено более высокой координирующей способностью фосфорильной группы по сравнению с карбамоильной группой [68].



**Рис. 8 Структурная формула (дифенилфосфинилметилфенил)фосфиновой кислоты**

Таким образом, карбамоилфосфиноксиды являются достаточно эффективными соединениями для использования в качестве экстрагентов и компонентов сорбентов импрегнированного типа для выделения и разделения f-элементов и Mo(VI) благодаря возможности изменять их комплексообразующую способность, варьируя структуру мостика, соединяющего карбонильную и фосфорильную группы, и строение заместителей при фосфорильной группе и атоме азота. Экстракционная способность карбамоилфосфиноксидов по отношению к f-элементам повышается при замене алкильных заместителей на фенильные при фосфорильной группе и с увеличением длины углеводородного радикала при атоме азота.

### 1.3.1.2 Диоксиды дифосфинов

Среди фосфорорганических экстрагентов наиболее детально изучены экстракционные свойства диоксидов метилendifосфинов [35]. В литературе описаны примеры применения этих соединений для выделения РЗЭ. Например, в работе [69] бидентатная диокись тетрафенилметилendifосфина использовалась в качестве активного компонента импрегнированного сорбента при определении ряда РЗЭ в сталях в присутствии большого избытка железа.

Детально изучено влияние строения диоксидов дифосфинов на экстракцию РЗЭ из азотнокислых растворов. Установлено, что с увеличением числа фенильных заместителей в молекулах диоксидов дифосфинов (Рис. 9) коэффициенты распределения РЗЭ возрастают [70]. Это явление связано с проявлением эффекта «арильного упрочнения», причины возникновения которого подробно обсуждались в [35, 71].

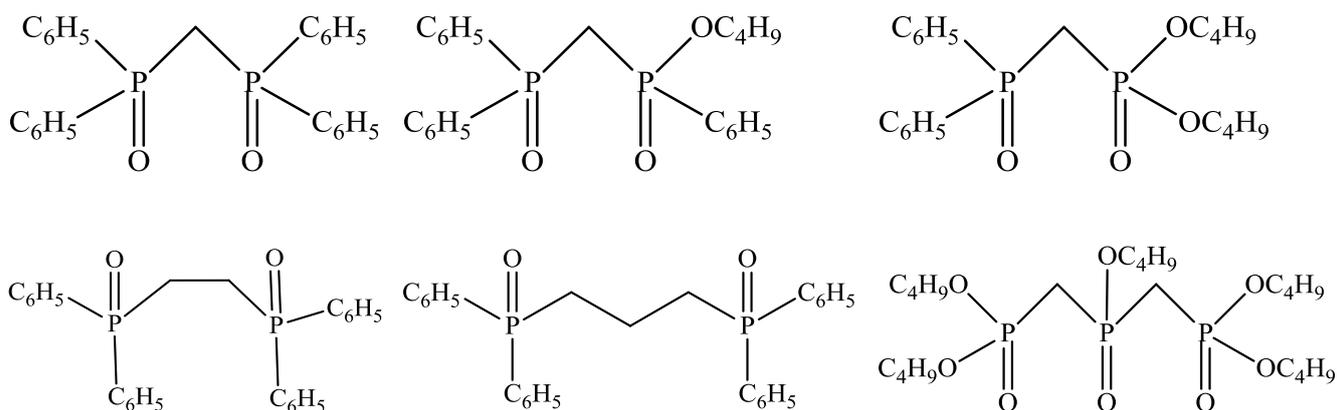


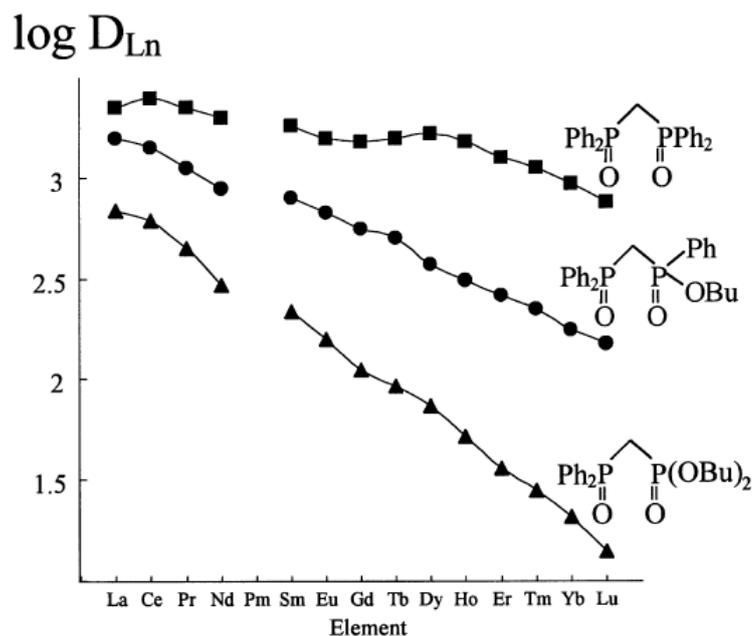
Рис. 9 Структуры диоксидов дифосфинов

Эти же авторы показали, что увеличение длины углеводородного мостика между фосфорильными группами приводит к понижению коэффициентов распределения РЗЭ и факторов разделения La(III)/Lu(III). Экстракционная способность диоксидов дифосфинов по отношению к РЗЭ значительно увеличивается при использовании в качестве разбавителя ионных жидкостей [72]. В то же время экстракция РЗЭ ухудшается при наличии трех P=O в структуре диоксида дифосфина [73]. В этой же работе показано, что замена в

структурах диоксидов дифосфинов фенильных заместителей на алкильные приводит к снижению коэффициентов распределения РЗЭ и повышению фактора разделения La(III)/Lu(III).

Установлено, что диоксиды дифосфинов с арильными заместителями экстрагируют РЗЭ из азотнокислых растворов в виде дисольватов в независимости от строения экстрагентов. При этом зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации  $\text{HNO}_3$  при экстракции диоксидами дифосфинов проходит через максимум, положение которого зависит от основности экстрагента. Это явление было объяснено конкуренцией между высаливающим эффектом нитрат ионов и экстракцией  $\text{HNO}_3$  [70]. Кроме того в [74] показано, что коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции диоксидами дифосфинов убывают в направлении от La(III) к Lu(III). Эта тенденция была объяснена увеличением энергии гидратации ионов  $\text{Ln}^{3+}$  с повышением их порядкового номера и способностью рассматриваемых экстрагентов дегидратировать  $\text{Ln}^{3+}$  при экстракции.

Оценена возможность использования диоксидов дифосфинов в качестве компонентов сорбентов импрегнированного типа. Для приготовления сорбентов в качестве носителя использовали сополимер стирола с дивинилбензолом Wofatit EP-60 (Bitterfled, Germany), который пропитывали растворами диоксидов дифосфинов. Показано, что коэффициенты распределения РЗЭ при их выделении данными сорбентами из азотнокислых растворов возрастают с увеличением числа фенильных заместителей в молекулах диоксидов дифосфинов, увеличиваясь при переходе от Lu(III) к La(III) [74] (Рис. 10)

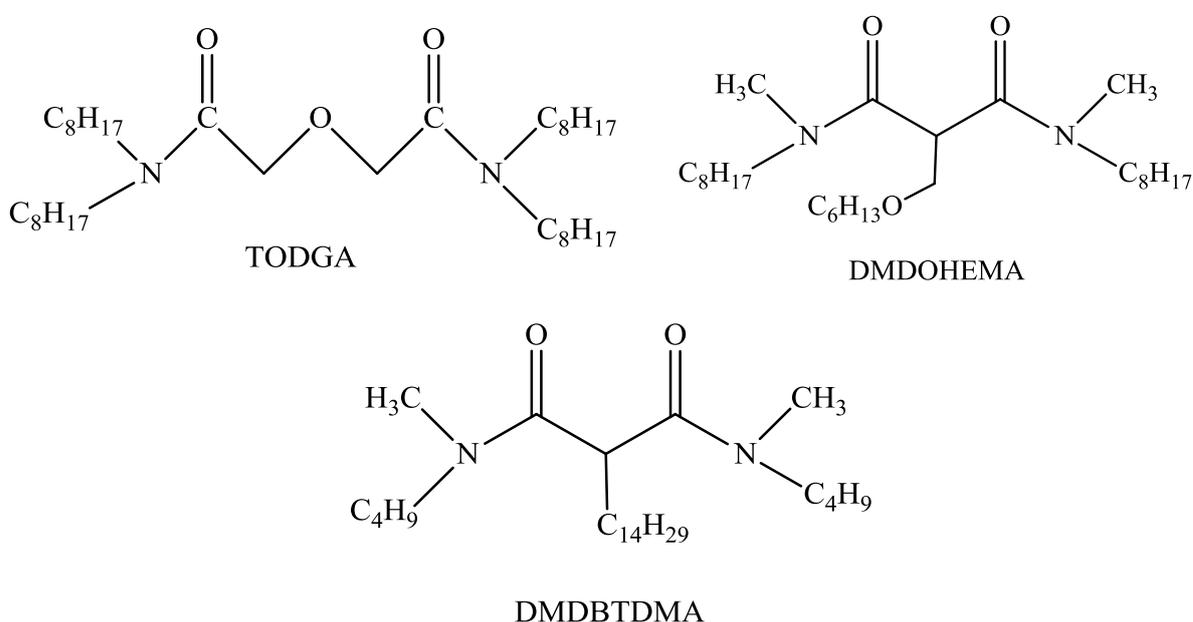


**Рис. 10** Статические коэффициенты распределения РЗЭ, полученные при использовании сорбентов, импрегнированных диоксидами дифосфинов различного строения

Таким образом, структура мостика, соединяющего фосфорильные группы в молекуле диоксидов дифосфинов, и строение заместителей, связанных с этими группами, оказывают существенное влияние на их экстракционную способность. Благодаря синтетической доступности и достаточной селективности по отношению к индивидуальным РЗЭ диоксиды дифосфинов обладают значительным потенциалом для использования в качестве экстрагентов и компонентов импрегнированных сорбентов для выделения и разделения РЗЭ.

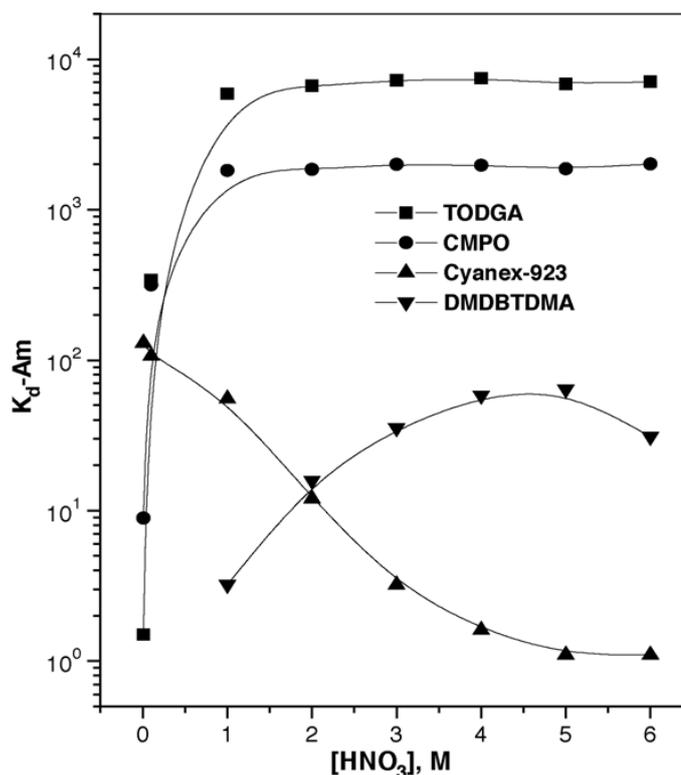
### 1.3.1.3 Амиды дикарбоновых кислот

Эти соединения не содержат фосфора - состоят только из углерода, азота и кислорода, что считается их несомненным достоинством с точки зрения дальнейшей переработки и утилизации высокорadioактивных растворов. Среди экстрагентов этого класса наиболее полно изучен N,N,N',N'-тетраоктил-3-оксапентандиамид (TODGA) (Рис.11), который является весьма эффективным экстрагентом и компонентом импрегнированных сорбентов, применяемых для извлечения f-элементов [75, 76, 77].



**Рис. 11 Структурные формулы N,N,N',N'-тетраоктил-3-оксапентандиамида (TODGA), 2-(2-гексилокси-этил)-N,N'-диоктилмалонамида (DMDONEMA) и N,N'-диметил-N,N'-дибутилтетрадецилмалонамида (DMDVTDMA)**

Сорбент, импрегнированный этим экстрагентом, успешно применялся для селективного выделения трехвалентных актинидов и лантанидов из растворов HCl в присутствии большого избытка Fe(III) [78]. ТОДГА, нанесенный на носитель – Chromosorb W, был использован для выделения U(VI), Pu(IV), Am(III), Eu(III), Fe(III), Sr(II) и Cs(I) из азотнокислых растворов и модельного раствора высокоактивного отхода.



**Рис. 12 Зависимость коэффициентов распределения Am(III) от концентрации HNO<sub>3</sub> для сорбентов, импрегнированных различными экстрагентами**

Установлено, что по эффективности выделения Am(III) из азотнокислых растворов данный сорбент значительно превосходит сорбенты, импрегнированные другими экстрагентами, такими как N,N-диизобутилкарбамоилметил фосфин оксид (CMPO), Cyanex-923 (смесь фосфиноксидов различного строения) и N,N',N,N'-диметилдibuтилтетрадецилмалонамид (DMDBTDMA) (Рис.12) [79].

Проведено разделение РЗЭ и Mo(VI) в динамических условиях на сорбенте, импрегнированном ТОДГА, из растворов полученных при переработке горных пород. Установлено, что при элюировании сорбента 3 М HNO<sub>3</sub> Mo(VI) вымывается с сорбента, а РЗЭ в этих условиях остаются на сорбенте. РЗЭ десорбируются при промывании сорбента 0,5 и 0,05 М HCl [76].

Сравнение эффективности сорбентов на основе ТОДГА и 2-(2-гексилокси-этил)-N,N'-диоктилмалонамида (DMDOHEMA) (Рис. 11) для выделения U(VI), Th(IV), Am(III) и Eu(III) из модельных азотнокислых

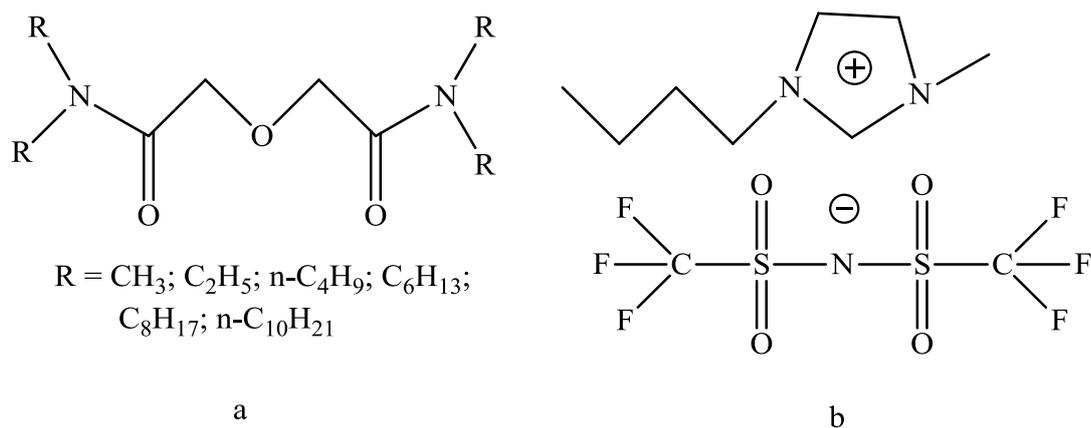
растворов низкоактивных отходов показало, что для обоих сорбентов коэффициенты распределения выбранных металлов возрастают с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$ . При этом выделение металлов на этих сорбентах может быть описано уравнением:



где  $\text{M}^{3+}$  - ион актинида или лантанида, L – малонамид или дигликольамид.

Установлено, что для разделения и концентрирования выбранных элементов сорбент на основе ТОДГА оказался более эффективным по сравнению с сорбентом, импрегированным DMDOHEMA [80]. В этой же работе продемонстрирована потенциальная возможность отделения Mo(VI) от U(VI), Th(IV), La(III) и Pr(III) в динамическом режиме на сорбенте, импрегнированном DMDOHEMA, при элюировании данного сорбента 0,5 M  $\text{HNO}_3$ .

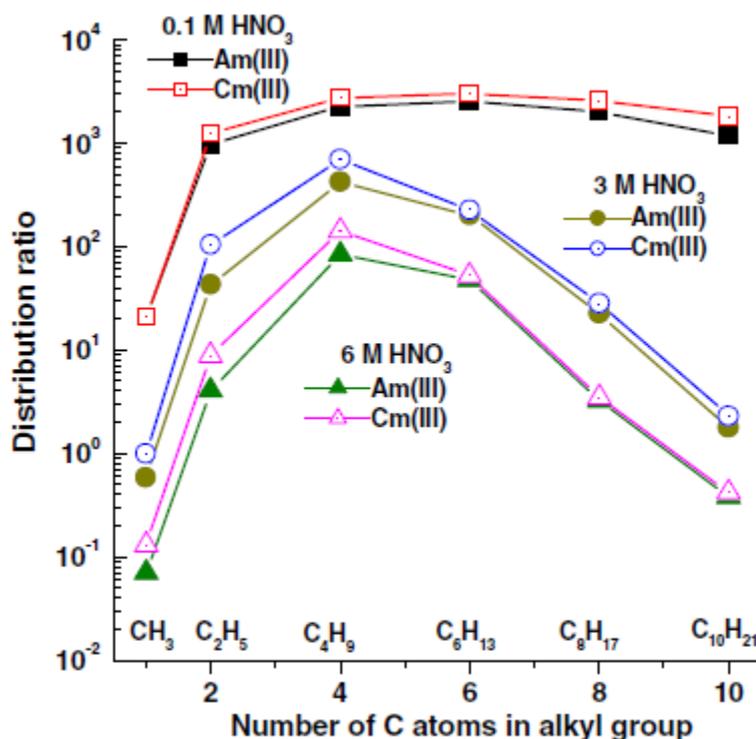
Изучено влияние строения дигликольамидов на эффективность экстракционно-хроматографического разделения Am(III) и Cm(III) в азотнокислых растворах при использовании новых весьма перспективных и экологически безопасных разбавителей - ионных жидкостей (Рис. 13).



**Рис. 13 Структурные формулы а – дигликольамидов; б – ионная жидкость ([C<sub>4</sub>min][Tf<sub>2</sub>N])**

Обнаружено, что для всех лигандов коэффициенты распределения Am(III) и Cm(III) уменьшаются с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$ . При любой данной

кислотности коэффициенты распределения выбранных актинидов возрастают с увеличением длины алкильного радикала в молекулах дигликольамидов до бутила и уменьшаются при дальнейшем увеличении числа атомов углерода до децила (Рис. 14)



**Рис. 14** Влияние длины углеводородного радикала в молекулах дигликольамидов на коэффициенты распределения Am(III) и Cm(III)

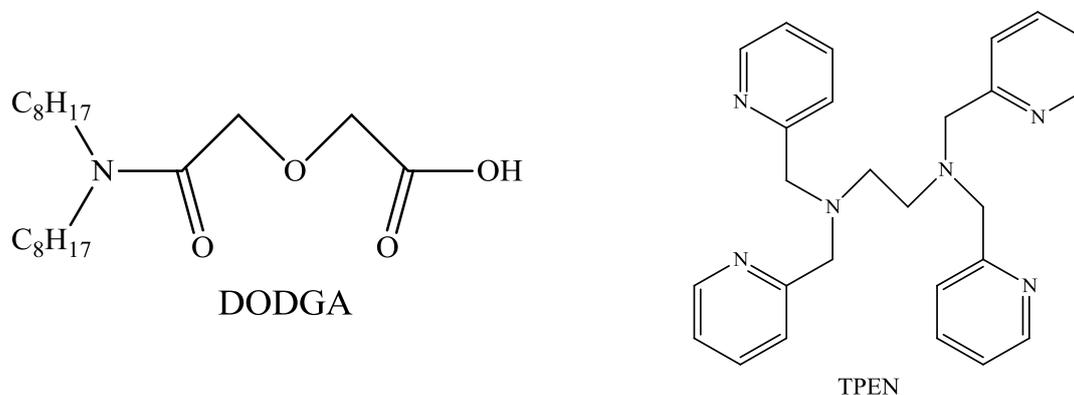
При этом наибольший фактор разделения Cm(III)/Am(III), равный 2,4, был получен для тетраэтилдигликольамида в присутствии 3 М HNO<sub>3</sub> [81].

Механизм извлечения трехвалентных актинидов дигликольамидами в присутствии ионных жидкостей подробно рассмотрен в работе [82]. Влияние строения ионных жидкостей на экстракцию U(VI), Pu(IV) и Am(III) ТОДГА из азотнокислых растворов подробно изучено в [75].

Стоит отметить, что выделение РЗЭ с помощью сорбентов на основе ТОДГА проводят в основном из умеренно кислых растворов (концентрация минеральной кислоты 2-4 моль/л) [76], а для извлечения РЗЭ из слабокислых

растворов (pH ~ 2) используют производные дигликольамидов, например N,N,-диоктиламид дигликолевую кислоту (DODGA) (Рис. 15) [83].

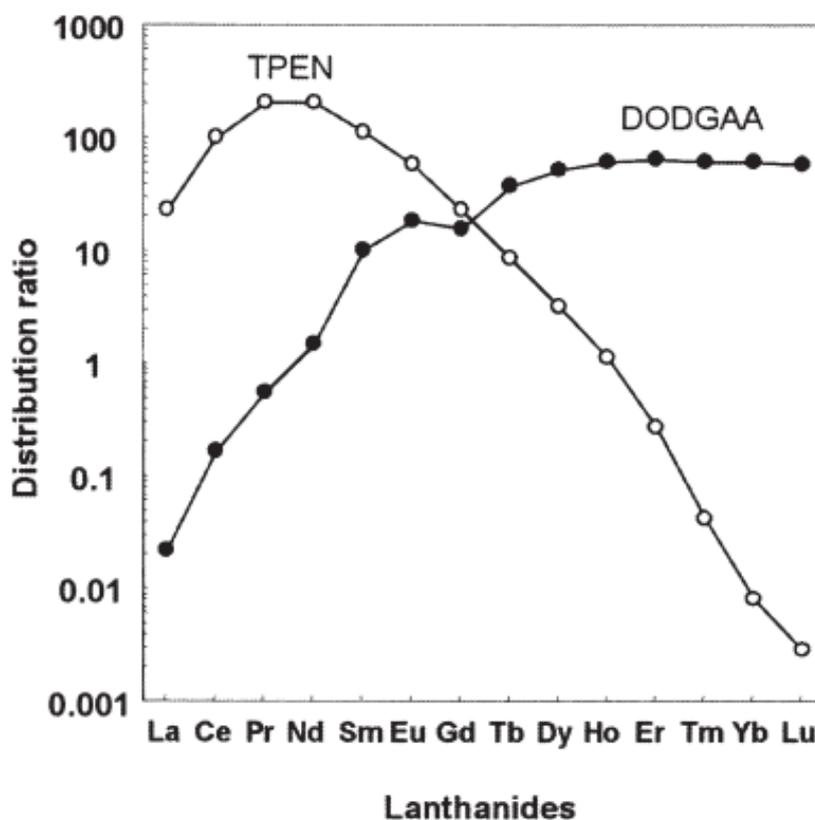
Проведено сравнение экстракционной способности DODGAA и N,N,N',N' - тетракис(2-пиридилметил)этилендиамин (TPEN) (Рис. 15) по отношению к РЗЭ в азотнокислых растворах.



**Рис. 15 Структурные формулы N,N,-диоктиламида дигликолевой кислоты (DODGAA) и N,N,N',N' - тетракис(2-пиридилметил)этилендиамин (TPEN)**

Установлено, что коэффициентов распределения РЗЭ с повышением порядкового номера возрастают в случае DODGA и убывают в случае TPEN. (Рис. 16). Такое различие в поведении РЗЭ в этих экстракционных системах позволило существенно упростило выделение индивидуальных РЗЭ: на первой стадии при экстракции раствором TPEN в нитробензоле в органическую фазу переходят легкие и средние РЗЭ, а тяжелые РЗЭ остаются в водной фазе. После реэкстракции легких и средних РЗЭ разбавленной HNO<sub>3</sub> (pH~1,5) проводят их разделение экстракцией раствором DODGA в изооктане. Эта методика была успешно применена для разделения La(III), Eu(III) и Lu(III) [84]. Несмотря на то, что дигликольамиды хорошо зарекомендовали себя в качестве эффективных экстрагентов для разделения трехвалентных актинидов и выделения РЗЭ, они имеют некоторые недостатки. При использовании этих экстрагентов для выделения РЗЭ наиболее существенными являются следующие моменты: а)

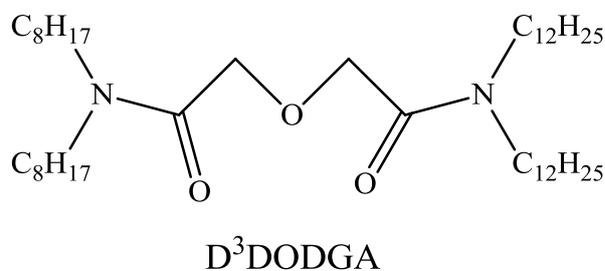
образование третьей фазы при экстракции актинидов и РЗЭ; б) соэкстракция нежелательных продуктов деления, таких как Zr(IV), Y(III) и Pd(II).



**Рис. 16** Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от порядкового номера при экстракции растворами DODGAA и TPEN

Для предотвращения образования третьей фазы было предложено использовать модификаторы органической фазы, такие как трибутилфосфат (ТБФ) [85], N,N-дигексилотанамид (DHOA) [86] и длинноцепочечные алкильные спирты [87]. Однако добавление вышеперечисленных модификаторов органической фазы приводит к усилению экстракции нежелательных металлов, а продукты радиолитического разрушения модификаторов могут заметно ухудшить гидродинамику экстракционного процесса. Данную проблему можно решить, используя дигликольамид несимметричного строения, в частности, Р.К. Nayak с сотрудниками синтезировали несимметричный N,N-дидодецил-N', N'-

диоктил-дигликольамид ( $D^3DODGA$ ) (Рис. 17) и разработали на его основе процесс для выделения Am(III) из высокоактивных растворов [88]. В этой же работе показан пример использования 0,1 М раствор  $D^3DODGA$  в н-додекане для количественного разделения Mo(VI) и РЗЭ в высокоактивном технологическом растворе.

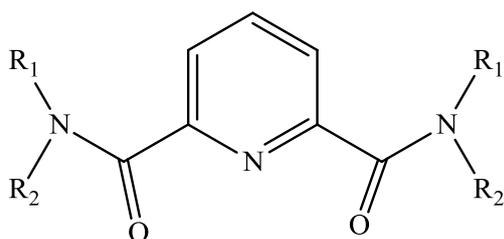


**Рис. 17 Структурная формула несимметричного дигликольамида**

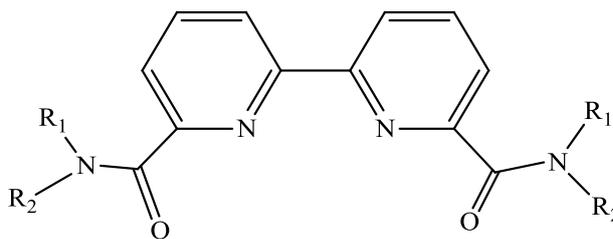
Наличие несимметрично расположенных додецильной и октильной групп в молекуле ( $D^3DODGA$ ) не только сохраняет превосходные экстракционные свойства TODGA, но и предотвращают образование третьей фазы при экстракции трехвалентных ионов металлов из 3-4 М  $HNO_3$  [89]. Проблема соэкстракции примесных металлов, например Zr(IV), Y(III) и Pd(II), при извлечении актинидов и лантанидов дигликольамидами успешно решается с помощью добавления в исходный раствор комплексообразователей таких как щавелевая кислота, транс-1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты и натриевой соли N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин-N,N',N'-триуксусной кислоты [88].

С целью повышения селективности амидов и диамидов дикарбоновых кислот при разделении f-элементов представляется весьма перспективным перейти к амидам и диамидам гетероциклических карбоновых кислот – соединениям, содержащим в своей структуре как «жесткие», так и «мягкие» координационные центры. Экстракционные свойства данных соединений определяются строением диамида и типом применяемого разбавителя, при этом наиболее эффективными экстрагентами для разделения актинидов и лантанидов оказались три- и тетрадентатные лиганды – диамиды

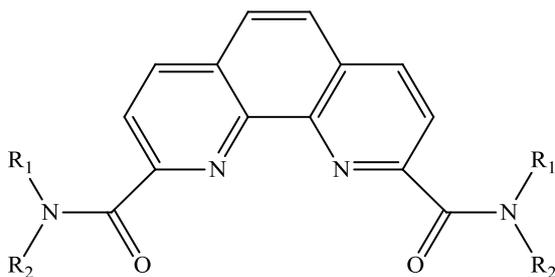
дипиколиновой, дипиридиндикарбоновой и 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислот (Рис. 18) [90]



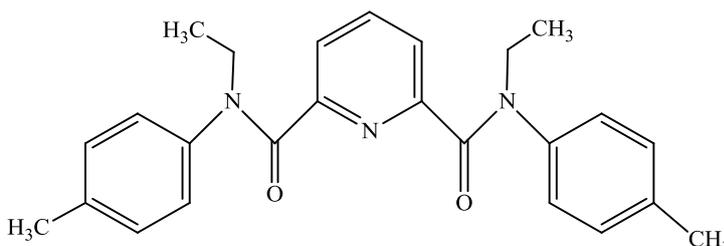
Диамиды дипиколиновой кислоты



Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты



Диамиды 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты



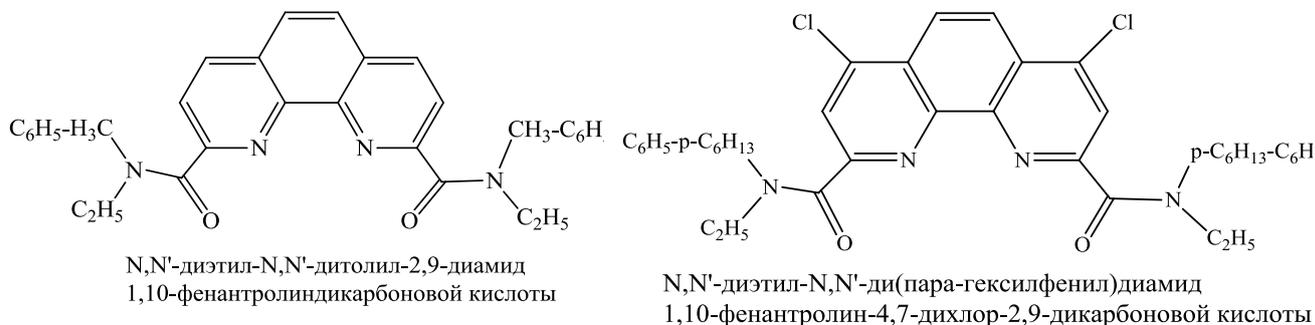
N,N'-диэтил-N,N'-дитолилдипиколинамид

### Рис. 18 Диамиды гетероциклических дикарбоновых кислот

В [91, 92, 93] показано, что диамиды гетероциклических карбоновых кислот, при экстракции f-элементов проявляют эффект «аномального арильного упрочнения», заключающийся в усилении экстракционной способности этих соединений при замещении алкильных заместителей на арильные. Установлено, что при экстракции Mo(VI) и Tc(VII) растворами N,N'-диэтил-N,N'-дитолилдипиколинамида (ETtDPA) (Рис. 18) из азотнокислых и солянокислых сред при концентрации HNO<sub>3</sub>, равной 1 моль/л мета- и пара-изомер ETtDPA экстрагируют Mo(VI) немного лучше, чем орто-изомер. При концентрации HNO<sub>3</sub> больше 2 моль/л Mo(VI) растворами ETtDPA не экстрагируется. В то же время значения коэффициентов распределения Mo(VI) при экстракции растворами ETtDPA возрастают с повышением концентрации HCl, что, по мнению авторов, связано с образованием в водной фазе устойчивых хорошо экстрагируемых хлоридных комплексов Mo(VI) [94].

В литературе описаны интересные примеры использования диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты (Рис. 19) для экстракционного разделения

f-элементов. Изучена экстракция актинидов (Th(IV), U(VI), Am(III)) и лантанидов (La(III), Eu(III), Yb(III)) 0,01 М раствором N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-2,9-диамида 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты (Рис. 19) в циклогексане.



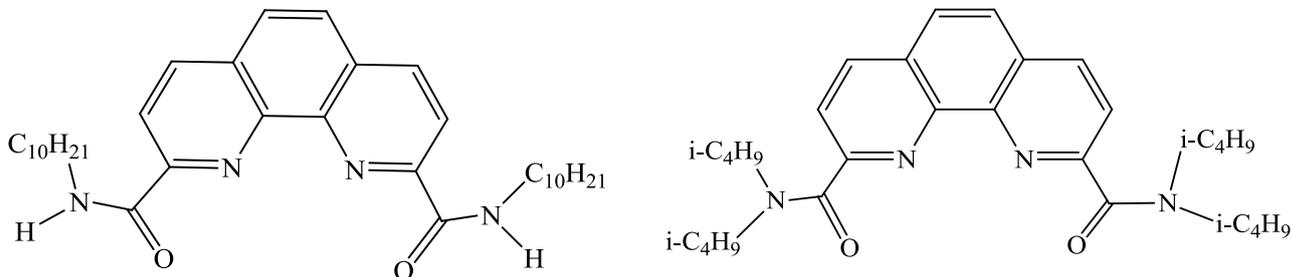
**Рис. 19 Структурные формулы диамидов 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты**

Изучена экстракция актинидов (Th(IV), U(VI), Am(III)) и лантанидов (La(III), Eu(III), Yb(III)) 0,01 М раствором N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-2,9-диамида 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты в циклогексане. Установлено, что фактор разделения пары Am(III)/Eu(III) при экстракции этим соединением в присутствии 1 М HNO<sub>3</sub> достигает значения 67. При этом экстракционная способность данного экстрагента по отношению к La(III) примерно на порядок меньше, чем к Am(III) [95].

В работе [96] была исследована экстракция лантанидов N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексилфенил)диамидом 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты (Рис. 19) в нитробензофторице. Показано, что экстракционная способность диамида по отношению к лантанидам монотонно снижается от La(III) к Lu(III). При этом происходит изменение состава экстрагируемого комплекса металл - лиганд с 1:2 для La(III) на 1:1 для Lu(III).

Влияние строения диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты на их экстракционную способность по отношению к Am(III) и РЗЭ подробно рассмотрено в [97].

Проведено квантово-химическое моделирование процесса извлечения Am(III) и Eu(III) ди- и тетраалкилдиамидами 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты (Рис. 20), с последующей экспериментальной валидацией результатов расчетов.



**Рис. 20** Алкилзамещенные диамиды 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты

При этом наибольший фактор разделения Am(III)/Eu(III), равный 51, был достигнут при экстракции из раствора 0,1 М HClO<sub>4</sub> + 2 М LiClO<sub>4</sub> 8·10<sup>-3</sup> М раствором 2,9-бис(N-дециламинокарбонил)-1,10-фенантролином в смеси n-додекан-n-октанол (5:1) [98].

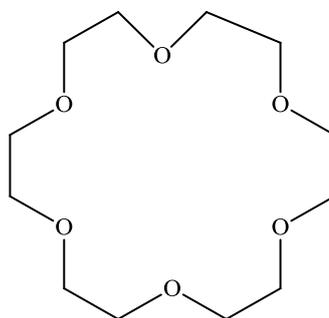
Таким образом, амиды и диамиды карбоновых кислот являются весьма эффективными экстрагентами и компонентами импрегнированных сорбентов, применяемых для выделения и разделения f-элементов и молибдена. Несомненными достоинствами соединений данного класса является синтетическая доступность и простота переработки этих экстрагентов при дальнейшей утилизации высокорadioактивных растворов. Экстракционная способность амидов и диамидов карбоновых кислот во многом определяется строением заместителей при атомах азота и видом используемого растворителя. При этом селективность разделения f-элементов заметно улучшается при переходе от диамидов карбоновых кислот к диамидам гетероциклических карбоновых кислот. Следует отметить, что замена растворителей, традиционно применяемых в жидкостной, на ионные жидкости значительно улучшает разделение f-элементов и дает возможность эффективно

проводить это разделение в широком интервале концентраций минеральных кислот.

### 1.3.1.4. Краун-эфиры

Краун-эфиры впервые были получены Педерсеном в 1967 году в качестве побочного продукта при синтезе бис-[(2-о-гидрокси)фенокси]диэтилового эфира. Позднее он обнаружил, что краун-эфиры образуют устойчивые комплексы с солями щелочных и щелочноземельных металлов. Педерсон предположил, что образование комплексов может быть следствием ион-дипольного взаимодействия между катионами и атомами кислорода, симметрично расположенными в полиэфирном кольце. Исходя из этого, он предположил, что устойчивость этих комплексов зависит от соотношения величины ионного радиуса катиона и размера полости макроциклического полиэфира [99].

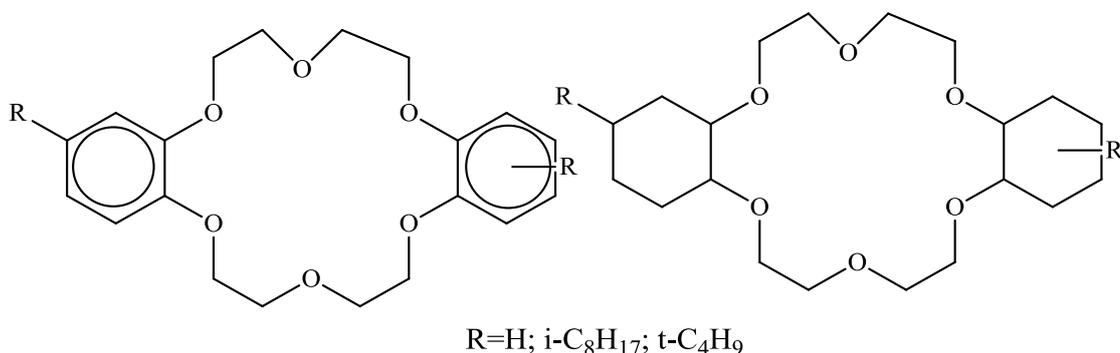
В случае легких лантанидов и трехвалентных актинидов оптимальный размер полости и устойчивость комплекса наблюдались для 1,4,7,10,13,16 – гексаоксоциклооктадекана (18-краун-6) (Рис. 21) [100]



**Рис. 21 Структурная формула 18-краун-6**

Однако в [101] показано, что только три из шести атомов кислорода 18-краун-6 прочно связаны с  $\text{Ln}^{3+}$ . Применение этого краун-эфира для разделения катионов металлов ограничено его значительной растворимостью в водных растворах. Поэтому в дальнейшем основные модификации структуры 18-краун-6 были направлены на понижение его растворимости и повышение устойчивости образующихся комплексов.

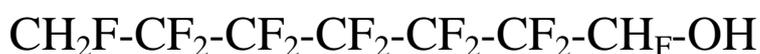
Проведено сравнение экстракционной способности алкилзамещенных краун-эфиров (ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6) (Рис. 22) по отношению к РЗЭ в азотнокислых растворах.



**Рис. 22 Структуры алкилзамещенных дибензо- и дициклогексано-18-краун-6**

Установлено, что данные краун-эфиры экстрагируют РЗЭ и Am(III) при концентрации HNO<sub>3</sub> менее 2 моль/л только в присутствии трихлоруксусной кислоты (ТХУК). В этих условиях дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6) и его алкильные производные экстрагируют РЗЭ и Am(III) гораздо лучше, чем дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и его производные с алкильными заместителями. При этом значения коэффициентов распределения РЗЭ церивой группы значительно превышают значения коэффициентов распределения РЗЭ иттриевой группы. Во всех случаях соотношение металл : краун-эфир в экстрагируемых комплексах равно 1:1 [102]. В этой же работе показано, что факторы разделения пары <sup>241</sup>Am/<sup>152-154</sup>Eu при экстракции 0,1 М растворами ДЦГ18К6 и его третбутильного производного в хлороформе в присутствии 1 М раствора трихлоруксусной кислоты достигают значений 40 и 59, соответственно.

Позднее эти же авторы продемонстрировали, что введение третбутильных заместителей в структуру ДЦГ18К6 значительно увеличивает коэффициенты распределения РЗЭ при их экстракции растворами данных краун-эфиров в 1,1,7- тригидрододекафторгептале (Рис. 23).



### Рис. 23 Структурная формула 1,1,7- тригидрододекафторгептала

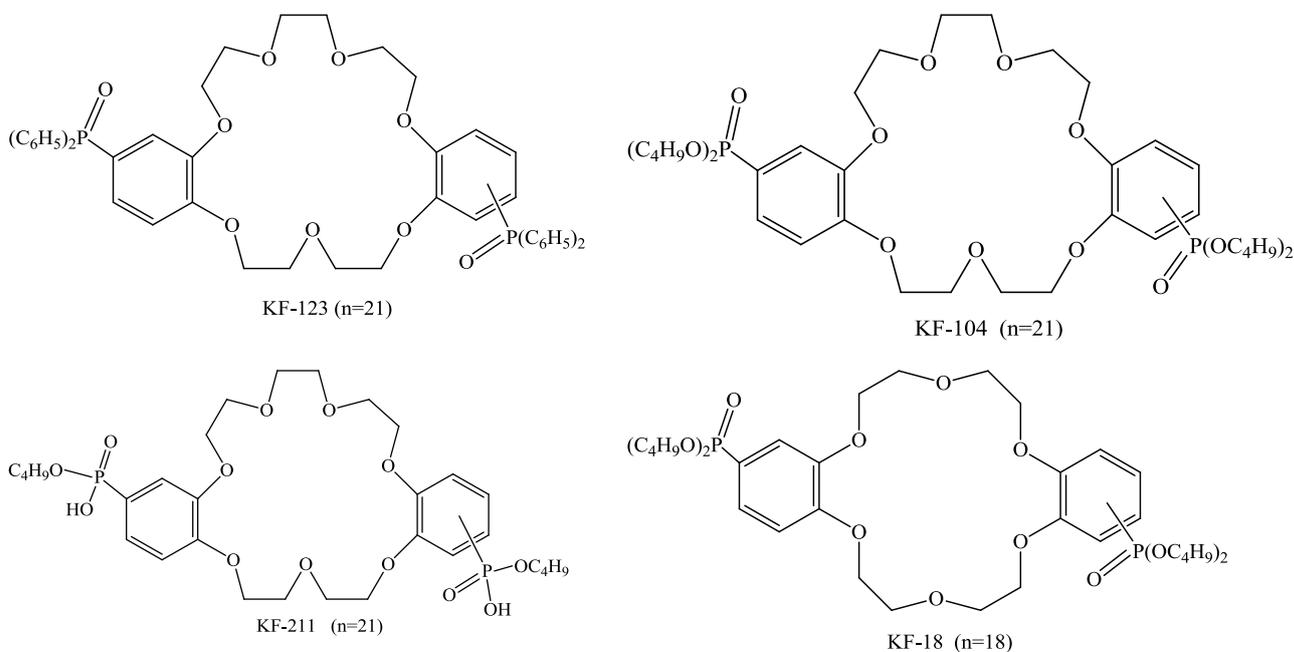
Кроме того необычно высокие значения факторов разделения (более 500) были получены для пар La(III)/Eu(III), Ce(III)/Eu и Nd(III)/Eu(III) при экстракции этих РЗЭ из 0,1 М HNO<sub>3</sub> 0,5 М раствором ДЦГ18К6 в 1,1,7- тригидрододекафторгептале в присутствии 2 М трифторуксусной кислоты (ТФУК). При добавлении ТФУК РЗЭ экстрагируются краун-эфирами значительно лучше, чем в присутствии ТХУК [103].

На основе ДЦГ18К6 и его алкилпроизводных получены сорбенты импрегнированного типа для выделения Am(III) из многокомпонентных растворов. В качестве носителя для приготовления сорбентов использовали полимерный носитель «Поролас-Т». Выделение Am(III) проводили в статических условиях. Установлено, при выделении Am(III) этими сорбентами из азотнокислых растворов сорбционное равновесие достигается за 5 часов. При этом наибольшее значение коэффициента распределения Am(III) было достигнуто при использовании сорбента, импрегнированного ДЦГ18К6 без алкильных заместителей, из 2 М HNO<sub>3</sub>. Факторы разделения пар Am(III)/Ce(III) и Am(III)/Nd(III) при их выделении из модельного технологического раствора сорбентом, импрегнированным ДЦГ18К6, составили 4,1 и 3,6, соответственно [104].

Известен пример использования раствора дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) в нитробензоле для экстрационного разделения <sup>99</sup>Mo и <sup>99m</sup>Tc. Значения коэффициентов распределения <sup>99</sup>Mo не зависят от pH водной в области pH=2,0-3,5 и концентрации краун-эфира в интервале от 2·10<sup>-3</sup> до 0,01 моль/л. Наибольшее значение фактора разделения <sup>99m</sup>Tc/<sup>99</sup>Mo, равное 2·10<sup>4</sup>, достигнуто при экстракции этих радионуклидов 0,18 М раствором ДБ18К6 в нитробензоле при pH=2,05 [105].

Стоит отметить, что из всех краун-эфиров, синтезированных к настоящему времени, для разделения и концентрирования различных металлов

практической применение нашли лишь некоторые представители данного класса полидентантных лигандов. Эта тенденция обусловлена высокой стоимостью краун-эфиров, их малой растворимостью в органических растворителях и необходимостью использования дополнительных реагентов для повышения их селективности по отношению к извлекаемым металлам. Для преодоления указанных недостатков авторы [106] предложили ввести в структуру краун-эфиров фосфорильные группы с различными заместителями при атоме фосфора. Так, академик Б.Ф. Мясоедов с сотрудниками изучили влияние строения фосфорилированных краун-эфиров (Рис. 24) на их экстракционную способность по отношению к U(VI), Pu(IV), Am(III) и Eu(III) в азотнокислых растворах.

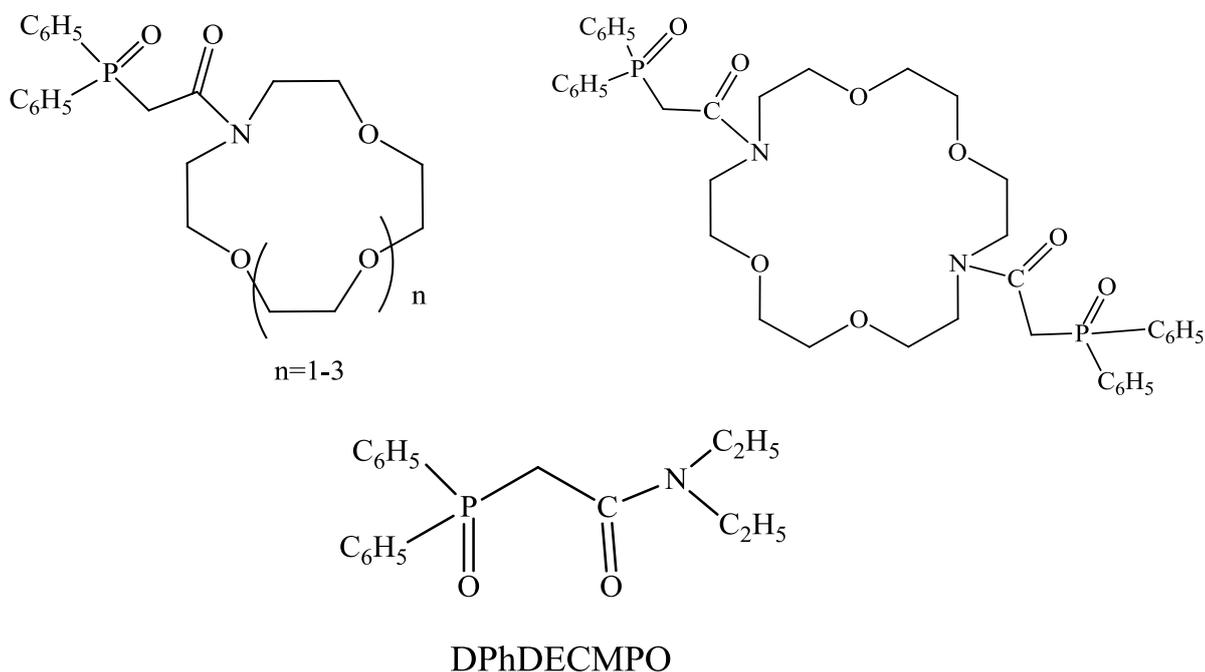


**Рис. 24 Структурные формулы фосфорилированных краун-эфиров**

Установлено, что размер макроцикла данных краун-эфиров оказывает существенное влияние на экстракцию Am(III) из 0,01-3 М HNO<sub>3</sub>. При этом наибольшие коэффициенты распределения Am(III) достигнуты для краун-эфиров с n=21 [107]. В этой же работе показано, что экстракция Am(III) растворами производных дибензо-21краун-7 с различными функциональными группами из 0,01-3 М HNO<sub>3</sub> ухудшается в направлении (BuO)(OH)P(O)- >>

$(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})-$  >  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ . Продемонстрировано успешное использование фосфорилированного краун-эфира KF-18 в качестве экстрагента для селективного разделения U(VI), Pu(IV) и Am(III) в широком интервале концентрации  $\text{HNO}_3$ .

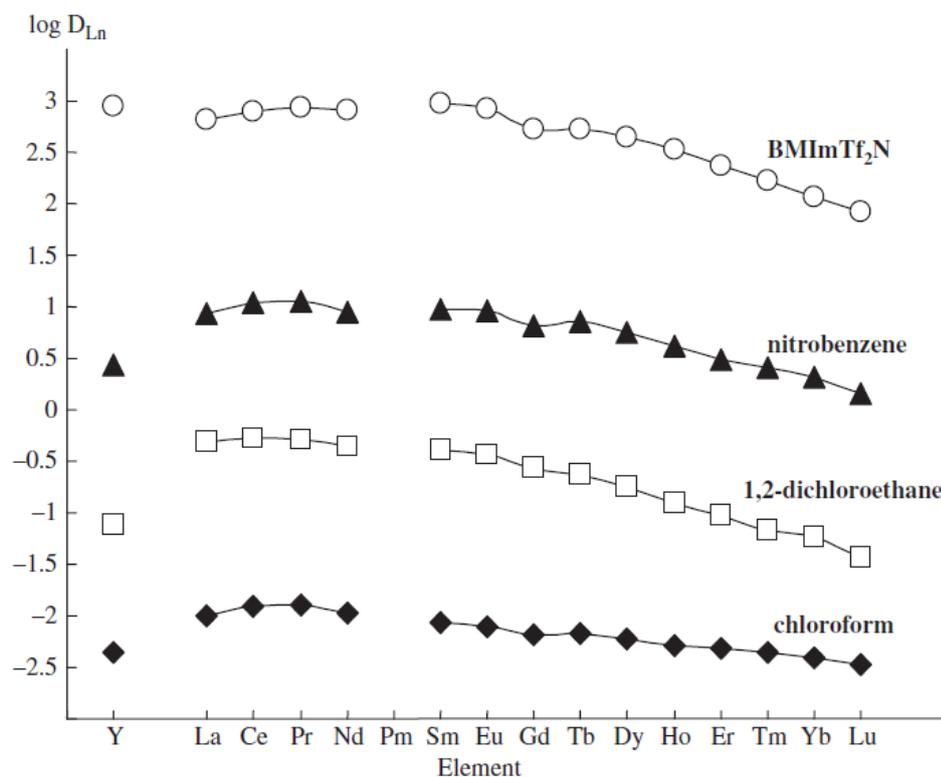
С целью совместить достоинства карбоимилфосфиноксидов и краун-эфиров были синтезированы фосфорилсодержащие аза- и диазакраун-эфиры лариатного типа (Рис.25). Изучена их экстракционная способность по отношению к ряду РЗЭ.



**Рис. 25 Структуры аза- и диазакраун-эфиры лариатного типа и дифенил-N,N-диэтилкарбоимилметил фосфин оксида (DPhDECMPO)**

Установлено, что экстракционная способность этих краун-эфиров по отношению к РЗЭ практически не отличается от карбоимилфосфиноксидов не содержащих фрагментов краун-эфиров. При этом среди изученных веществ фосфорилсодержащий диазакраун-эфир обладает максимальной экстракционной способностью по отношению к РЗЭ [108]. Добавление ионных жидкостей - бис(трифторметил)-сульфолимида 1-бутил-3-метилимидазолия ( $\text{BMImTf}_2\text{N}$ ) к фосфорилсодержащему диазакраун-эфир,

показанному на рисунке 25, существенно увеличивает коэффициенты распределения РЗЭ (Рис. 26).



**Рис. 26 Экстракция РЗЭ и Y(III) из 3 М HNO<sub>3</sub> 0,01 М раствором фосфорилсодержащего диаза-краун эфира в различных разбавителях**

На основе фосфорилсодержащих аза- и диазакраунэфиров, представленных на рисунке 25, разработан сорбент импрегнированного типа, который показал высокую эффективность при выделении РЗЭ в присутствии 3 М HNO<sub>3</sub> [109].

Другие экстракционные системы на основе краун-эфиров для выделения лантанидов и актининов подробно рассмотрены в обзоре [100].

Таким образом, среди всех синтезированных к настоящему времени краун-эфиров практическое применение для выделения и разделения f-элементов нашли лишь некоторые представители данного класса соединений, что связано с высокой стоимостью краун-эфиров, их малой растворимостью в органических растворителях и низкой селективностью по отношению к разделяемым f-элементам. По этим же причинам краун-эфиры не нашли

широкого применения для выделения молибдена. Введение в структуру краун-эфиров фосфорилных групп с различными заместителями при атоме фосфора позволяет значительно повысить селективность разделения f-элементов. Однако применение фосфорилированных краун-эфиров для выделения и разделения f-элементов весьма ограничено ввиду сложности синтеза этих лигандов. Аза- и диазакраун-эфиры, содержащие в своей структуре карбамоильный фрагменты, для разделения f-элементов не нашли широкого применения, так как способности экстрагировать эти элементы данные соединения ничем не отличаются от карбамоилфосфиноксидов, не содержащих фрагментов краун-эфиров.

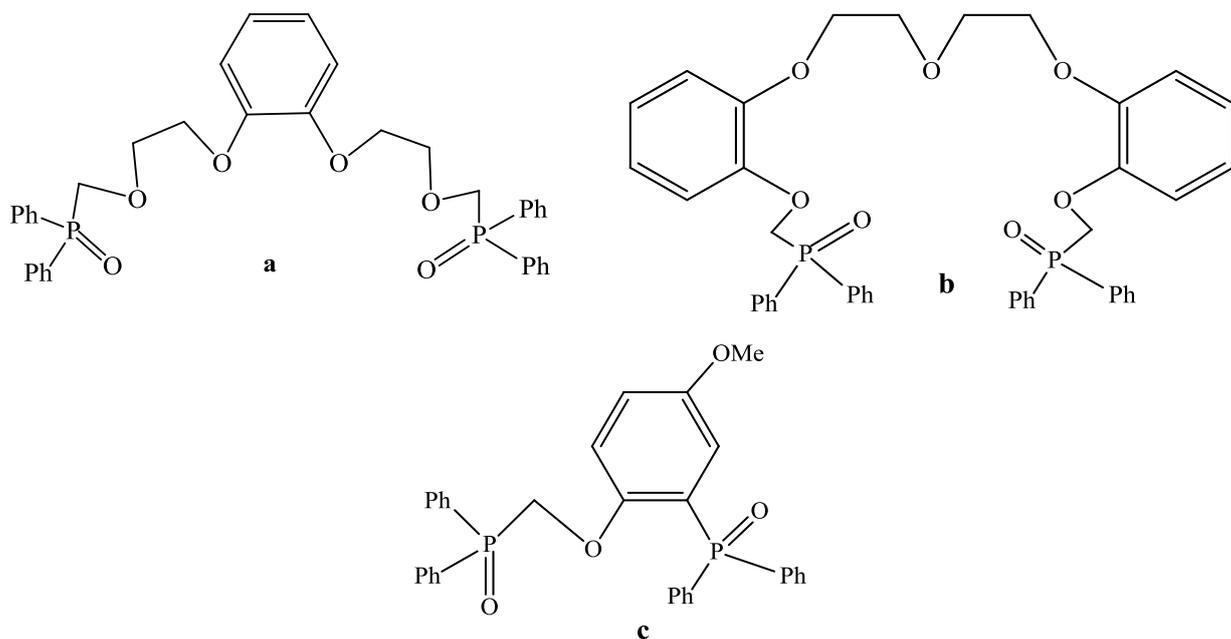
### 1.3.1.5. Фосфорилподанды нейтрального типа

Круг полидентантных реагентов, используемых для экстракционного и сорбционного выделения f-элементов из мультикомпонентных растворов, может быть расширен за счет фосфорилсодержащих подандов – соединений молекула, которых состоит двух или нескольких групп P=O, соединенных полиэфирной цепочкой различной длины. Термин «поданды» появился в химической литературе в конце семидесятых годов прошлого столетия [110]. Название происходит от греческого слова «podos» - нога.

Реагенты этого класса являются ациклическими аналогами краун-эфиров и обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к широкому кругу элементов [111, 112, 113, 114]. Ациклические поданды по эффективности связывания катионов металлов, как правило, уступают макроциклическим краун-эфирам (сказывается неблагоприятное влияние энтропийного фактора). Однако в присутствии комплементарных катионов поданды могут образовывать псевдомacroциклические структуры, в которых реализуется кооперативное взаимодействие координирующих центров с катионом металла, что существенно увеличивает их комплексообразующую способность. Кроме того высокая конформационная подвижность подандов позволяет реализовывать многоцентровое мостиковое и спиральное связывание катионов, которое не может быть реализовано в случае краун-эфиров, что приводит к проявлению подандами катион-селективных свойств [115]. Известно, что фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью [116], следовательно, фосфорилсодержащие поданды представляют интерес как с научной точки зрения изучения их комплексообразующей способности, так и ввиду возможности их практического применения. Их преимуществом, с одной стороны, является возможность изменять в широких пределах координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей при атоме фосфора, с другой стороны методы фосфорорганической химии позволяют конструировать

широкий набор фосфорилсодержащих концевых групп различного строения, что открывает широкие возможности для направленной модификации комплексообразующих свойств этих соединений.

Поскольку структура фосфорилсодержащих подандов содержит как фрагменты полиэтиленгликолевых эфиров - хорошо известных экстрагентов для катионов щелочных, щелочноземельных металлов и органических аминов (краун-эфиры, глимы и полиэтиленгликоли), так и фрагменты диоксидов дифосфинов - эффективных экстрагентов для лантанидов и актининов, изучение экстракционной способности фосфорилподандов различного строения по отношению к широкому кругу элементов представляет несомненный интерес. Тем не менее, сведения на эту тему в литературе весьма ограничены. Так в [117] была лишь отмечена высокая экстракционная способность подандов с фосфорилметильными концевыми группами (Рис. 27a,b) по отношению к Eu(III) и Am(III).

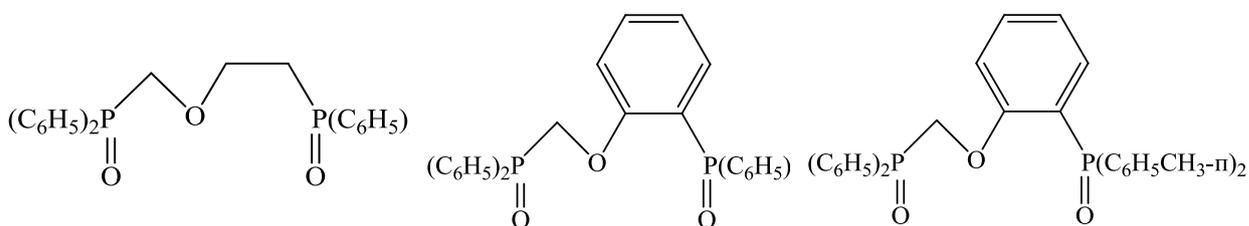


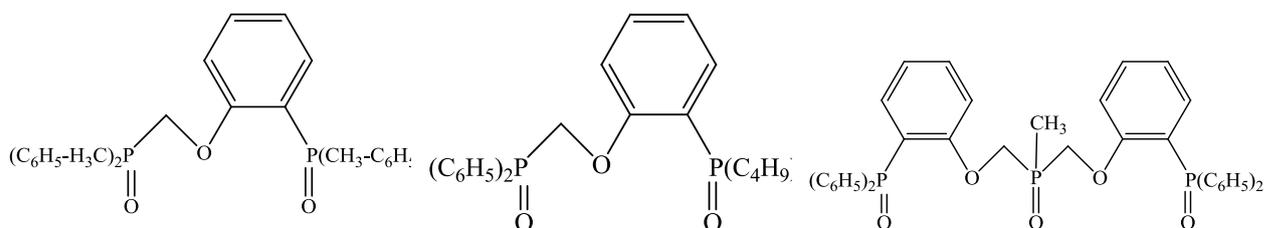
**Рис. 27 Структуры фосфорилподандов с фосфорилметильными концевыми группами**

Кроме того в литературе практически отсутствуют сведения об использовании фосфорилподандов нейтрального типа в качестве экстрагентов и компонентов

импрегнированных сорбентов для выделения Mo(VI). Известен лишь пример экстракционного извлечения Mo(VI) из модельного многокомпонентного азотнокислого раствора фосфорилподандом нейтрального типа (Рис. 27с). Установлено, что по эффективности извлечения Mo(VI) данный фосфорилподанд значительно превосходит дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид (ТОДГА) [118].

Известно, что конструирование эффективных и селективных экстрагентов является актуальной и достаточно сложной проблемой. Построить модель "структура - экстракционная способность" невозможно без понимания влияния различных факторов на устойчивость комплексов и на их гидрофобность. В случае фосфорилсодержащих подандов такими факторами являются электронодонорная способность атомов кислорода фосфорильных групп и полиэфирных цепочек, конформационное состояние и конформационная подвижность молекулы реагента, а также его липофильность. Поэтому изучение влияния различных структурных фрагментов молекулы фосфорилсодержащих подандов на их экстракционные свойства является важной задачей, решение которой позволит в определенной мере прогнозировать их экстракционную способность по отношению к различным элементам и создаст базу для целенаправленного синтеза новых соединений этого класса. Так, на примере фосфорилподандов, представленных на рисунке 28, изучено и влияние строения данных соединений на их экстракционную способность по отношению к РЗЭ в азотнокислых растворах [119].



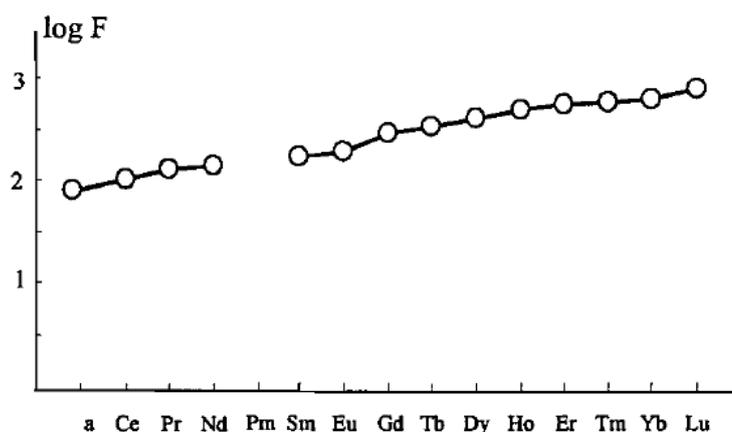


**Рис. 28 Структурные формулы фосфорилподандов**

Показано, что замена диметиленового мостика на о-фениленовый фрагмент в молекуле фосфорилподанда приводит к значительному повышению значений коэффициентов распределения РЗЭ. Кроме того, установлено, что арилзамещенные фосфорилподанды экстрагируют РЗЭ гораздо лучше, чем фосфорилподанд с бутильными заместителями, что свидетельствует о проявлении эффекта «аномального арильного упрочнения», причины возникновения которого подробно рассмотрены в [64]. Количественно данный эффект (F) оценивается как отношение констант экстракции подандов с арильными и алкильными заместителями [120], т.е:

$$F = K_{Ar}/K_{Alk} \quad (6)$$

При этом степень выраженности данного эффекта зависит от природы экстрагируемого металла (Рис. 29) и вида используемого растворителя [64].

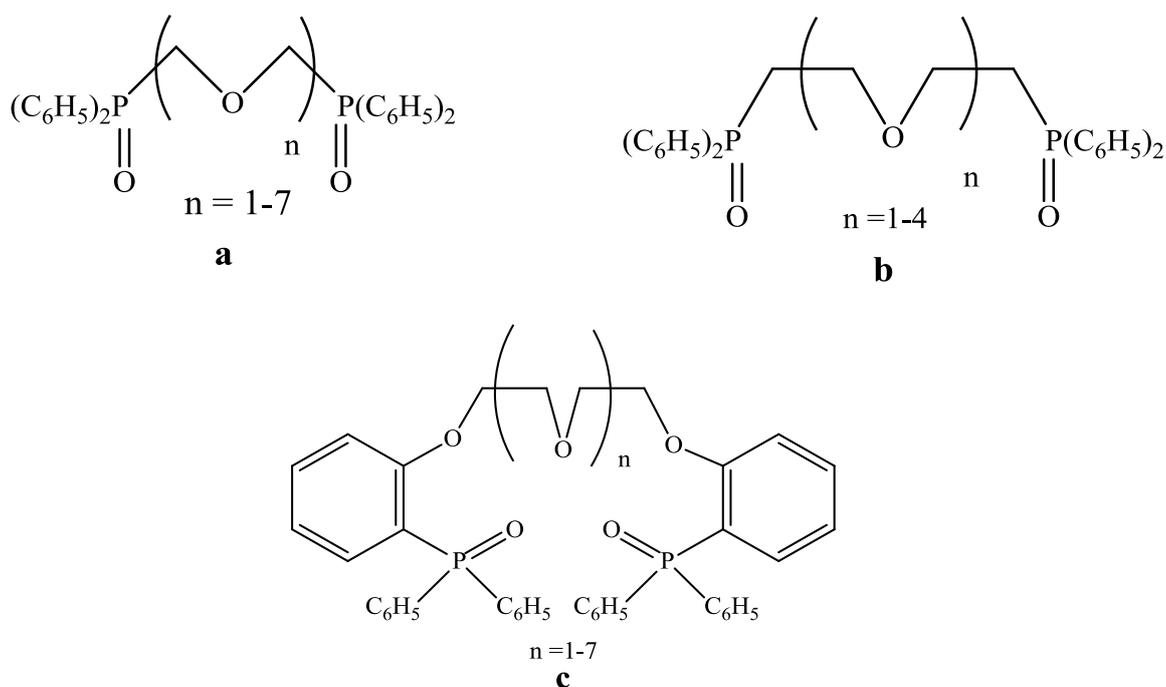


**Рис. 29 Эффект «аномального арильного упрочнения» для РЗЭ**

Установлено, что арилзамещенные фосфорилподанды, представленные на рисунке 28, экстрагируют РЗЭ и Y(III) из 2 М HNO<sub>3</sub> значительно лучше, чем N,N,N,N-тетраоктилдигликольамид (TODGA) [119], а поданд с тремя фосфорильными группами в данных условиях РЗЭ практически не экстрагирует [120].

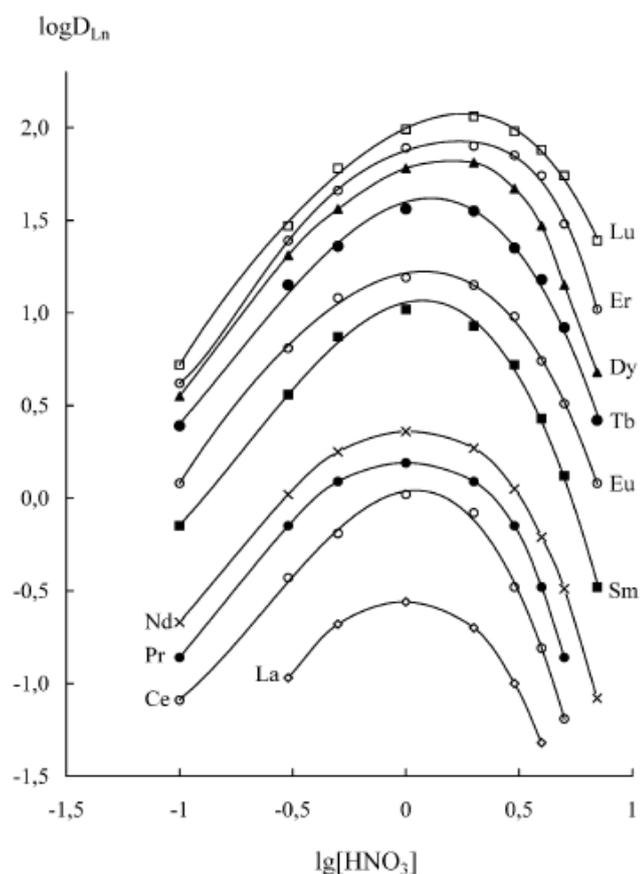
Показана возможность использования импрегнированного сорбента на основе фосфорилподанда с четырьмя толильными заместителями при фосфорильных группах (Рис. 28) для разделения РЗЭ в азотнокислых растворах. Установлено, что фактор разделения пары Lu(III)/La(III) при использовании данного сорбента возрастает с повышением концентрации HNO<sub>3</sub> [119]. Особенности экстракции РЗЭ нейтральными фосфорилподандами с о-фениленовыми фрагментами между фосфорильной группой и эфирным атомом кислорода, а также состав и строение комплексов образующихся комплексов подробно обсуждаются в [114, 121, 122].

Изучено влияние длины полиэфирной цепи, соединяющей фосфорильные группы в молекулах фосфорилподандов (Рис. 30), на их экстракционную способность по отношению к широкому кругу элементов.



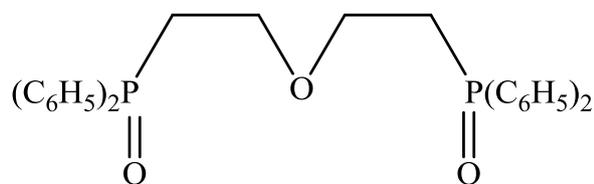
**Рис. 30** Фосфорилподанды с различной длиной полиэфирной цепи

Известно, что экстракция металлов фосфорилподандами нейтрального типа из растворов минеральных кислот, как и в случае других нейтральных полидентантных экстрагентов, сопровождается соэкстракцией этих кислот [6]. Авторы [123] установили, что степень экстракции  $\text{HNO}_3$  фосфорилподандами нейтрального типа (Рис. 30а) линейно возрастает с увеличением длины полиэфирной цепи, а в случае фосфорилподадов (Рис. 30с) она достигает максимального значения при  $n=3$ . В этой же работе показано, что с увеличением длины полиэфирной цепи коэффициенты распределения  $\text{La(III)}$  и  $\text{Eu(III)}$  при экстракции фосфорилподандами (Рис. 30с) монотонно убывают, в то время для соединений (Рис. 30b) эта зависимость проходит через максимум, который соответствует образованию наиболее устойчивого комплекса этих фосфорилподандов с  $\text{La(III)}$  и  $\text{Eu(III)}$ . Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации  $\text{HNO}_3$  для нейтральных фосфорилподандов типична для их экстракции по сольватному механизму, при этом коэффициенты распределения РЗЭ возрастают с повышением их порядкового номера (Рис. 31) [119].



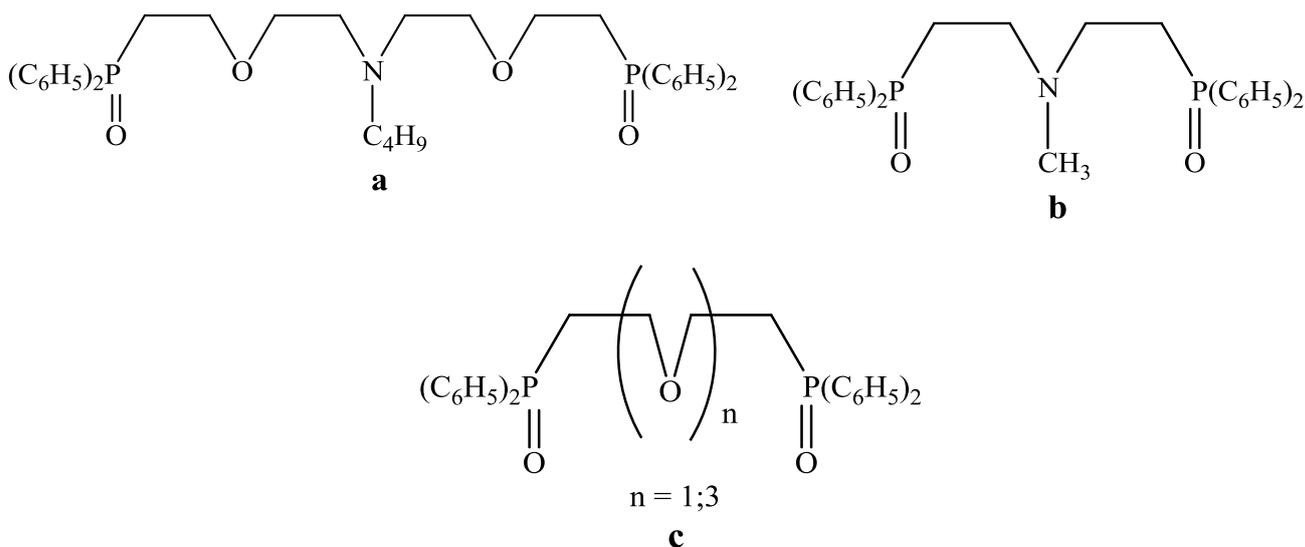
**Рис. 31** Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации  $HNO_3$  при экстракции 0,01 М раствором диоксида тетра-(*p*-толил)[(*o*-фенилен)оксиметилен]дифосфина (фосфорилподанда нейтрального типа) в 1,2-дихлорэтане

В этой же работе подробно изучено влияние строения углеводородного мостика, соединяющего фосфорильные группы в молекулах фосфорилподандов на их экстракционную способность по отношению к РЗЭ в азотнокислых растворах. Показано, что наилучшая экстракция РЗЭ наблюдается при использовании в качестве экстрагента 1,5-бис(дифенилфосфорил)-3-оксапентана (Рис. 32), при этом увеличение или уменьшение длины углеводородного мостика между  $P=O$  группой и эфирным атомом кислорода в этом соединении приводит к значительному ухудшению экстракции РЗЭ.



**Рис. 32 Структурная формула 1,5-бис(дифенилфосфорил)-3-оксапентана**

Попытка сочетать свойства третичных аминов и диоксидов дифосфинов дала начало синтезу и исследованию свойств новых полидентантных комплексообразующих соединений – азаподандов, которых полиэфирные атомы кислорода заменены азот-содержащими фрагментами (Рис. 33) А.Н. Туранов с сотрудниками исследовали экстракционные свойства аза- и фосфорилподандов (Рис. 33) при выделении Sc(III) и РЗЭ из растворов различного состава.

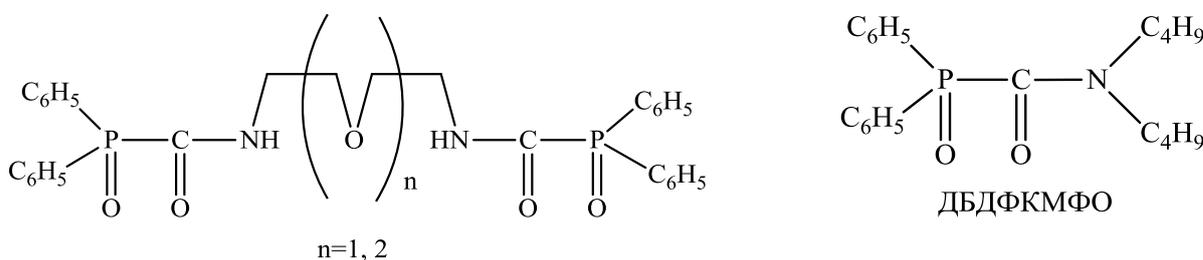


**Рис. 33 Структурные формулы азаподандов – а, b и фосфорилподандов - с**

Установлено, что данные азаподанды экстрагируют РЗЭ в виде трисольватов, при этом коэффициенты распределения РЗЭ возрастают при переходе от  $\text{NH}_4\text{Cl}$  к  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , то есть в направлении уменьшения энергии гидратации соответствующих анионов, увеличиваясь с ростом порядкового номера, как наблюдалось ранее при экстракции РЗЭ фосфорилиподандами из азотнокислых сред [124]. Показано, что по своей экстракционной способности по отношению

к РЗЭ в присутствии 4 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  азаподанд (Рис. 33а) значительно превосходит азаподанд (Рис. 33б) и фосфорилподанды нейтрального типа (Рис. 33с). В то же время азаподанд (Рис. 33б) в этих условиях экстрагирует РЗЭ немного хуже, чем фосфорилподанд аналогичного строения [125].

Эти же авторы предложили ввести в молекулу фосфорилподанда карбамоильные фрагменты и сравнили экстракционные свойства этих соединений (Рис. 34) с экстракционной способностью оксида (дибутилкарбамоилметил)дифенилфосфина (ДБДФКМФО) по отношению к РЗЭ и Sc(III).



**Рис. 34 Структурные формулы подандов с карбамоильными фрагментами и оксида (дибутилкарбамоилметил)дифенилфосфина (ДБДФКМФО)**

Установлено, что по своей способности экстрагировать РЗЭ из 5 М  $\text{HClO}_4$  поданды с карбамоильными фрагментами значительно превосходят ДБДФКМФО. При этом коэффициенты распределения РЗЭ убывают в направлении от La(III) к Lu(III) [109]. Аналогичные зависимости отмечались ранее при экстракции РЗЭ растворами КМФО из азотнокислых сред [59]. Показано, что удлинение полиэтиленгликолевой цепочки в молекуле поданда с карбамоильными фрагментами приводит к улучшению экстракции в присутствии 5 М  $\text{HClO}_4$  только по отношению к La(III) и Ce(III). Все другие РЗЭ в этих условиях эффективнее экстрагируются подандом с короткой полиэфирной цепочкой. Кроме того различие в экстракционной способности данных соединений в ряду РЗЭ возрастает с увеличением их порядкового номера [126]. В этой же работе показана возможность использования

фосфорилподандов с карбамоильными фрагментами в качестве компонентов импрегнированных сорбентов для выделения РЗЭ из перхлоратных сред.

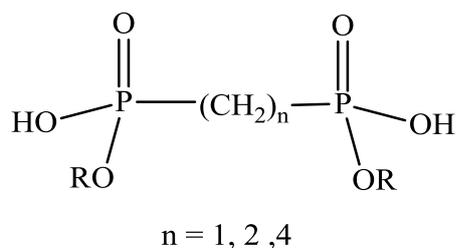
Таким образом, на экстракционную способность полидентантных нейтральных фосфорилподандов по отношению к различным ионам металлов влияют длина полиэфирной цепи, строение мостика, соединяющего полиэфирную цепочку и Р=О группы, и заместители при атоме фосфора. Данный класс соединений обладает большим потенциалом для использования в качестве экстрагентов и компонентов сорбентов импрегнированного типа, используемых для выделения и разделения Мо(VI) и РЗЭ, благодаря возможности изменять комплексообразующую способность фосфорилподандов за счет модификации их структуры.

### **1.3.2 Кислотные полидентантные экстрагенты и сорбенты на их основе**

В данном разделе рассматриваются экстракционные свойства дифосфоновых кислот различного строения и родственных им соединений – фосфорилподандов кислотного типа. Экстракционные свойства данных соединений во многом определяются их способностью к агрегации в органических средах, которая зависит от строения этих соединений.

### 1.3.2.1 Дифосфоновые кислоты

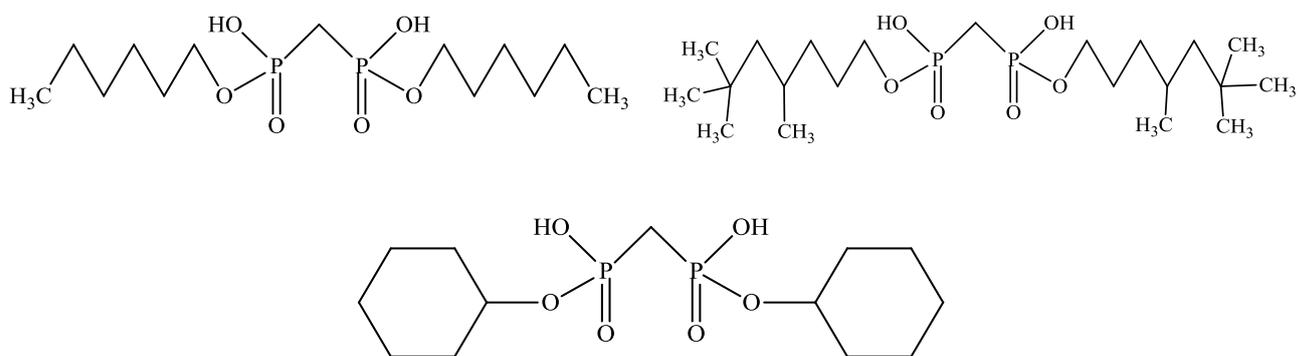
Благодаря высокому сродству к широкому кругу элементов дифосфоновые кислоты успешно зарекомендовали себя в качестве экстрагентов для их выделения [127, 128]. Важной особенностью дифосфоновых кислот является их выраженная способность к агрегации в органических растворителях, которая непосредственно определяется строением дифосфоновых кислот и природой растворителя [129, 130]. Агрегация дифосфоновых кислот оказывает существенное влияние на их экстракционную способность. Наиболее полно эта взаимосвязь изучена для метиленовой, этиленовой и бутиленовой производных ди(2-этилгексил)фосфоновой кислоты (Рис. 35).



$n=1$  (H<sub>2</sub>DEH[MDP]),  $n=2$  (H<sub>2</sub>DEH[EDP]),  $n=4$  (H<sub>2</sub>DEH[BuDP])  
R = 2-этилгексил

**Рис. 35 Структурные формулы дифосфоновых кислот**

Изучено влияние температуры на экстракцию Am(III) из азотнокислых растворов дифосфоновыми кислотами, представленными на рисунке 35. Установлено, что температура не оказывает существенного влияния на агрегацию данных экстрагентов и состав экстрагируемых комплексов [131]. Обнаружено, что коэффициенты распределения Am(III) при экстракции данными дифосфоновыми кислотами убывают при увеличении числа CH<sub>2</sub>-групп, соединяющих фосфорильные группы этих экстрагентов. Кроме того этот параметр оказывает наиболее существенное влияние на степень агрегации дифосфоновых кислот [129].



**Рис. 36 Дифосфоновые кислоты с различными заместителями при фосфорильной группе**

На примере дифосфоновых кислот, показанных на рисунке 36, изучено влияние стерических эффектов на экстракцию Am(III) и Sr(II). Установлено, что коэффициенты распределения этих металлов убывают с повышением степени разветвления углеводородных радикалов, что обусловлено стерическими требованиями эфирных групп данных соединений. [132].

На основе бис(2-этилгексил)метилендифосфоновой кислоты ( $H_2DEN[MDP]$ ) (Рис. 35), получен полимерный сорбент «DIPEX» для выделения и разделения трех-, четырех и шестивалентных актинидов в солянокислых средах. Для приготовления сорбента в качестве носителя использовали полимерный материал Amberchrom CG-71. Сорбцию изучали в статических условиях. Коэффициенты распределения Th(IV), Np(IV), Pu(IV) и U(VI) убывают при повышении концентрации HCl от 0,01 до 10 моль/л, а коэффициент распределения Am(III) достигает максимума в присутствии 0,1 М HCl [133]. Подобные зависимости коэффициентов распределения Am(III), Th(IV) и U(VI) от кислотности водной фазы наблюдались ранее при экстракции этих f-элементов из азотнокислых растворов 0,1 М раствором  $H_2DEN[MDP]$  в о-ксилоле [127]. Показано, что данный сорбент по эффективности разделения Am(III)/Al(III) и Am(III)/Fe(III) в солянокислых средах значительно превосходит аналогичный полимерный сорбент марки «DIPHONIX». Кроме того авторы продемонстрировали возможность использования сорбента марки

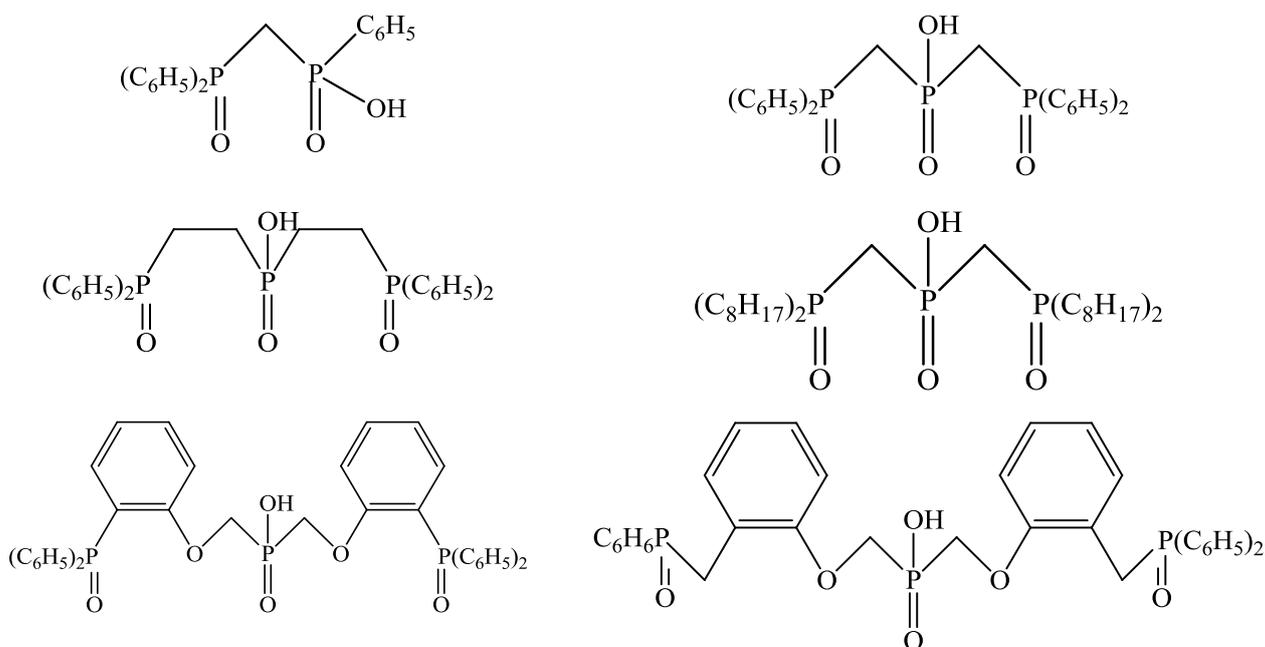
«DIPEX» для выделения Am(III) из речной воды. [133].

Таким образом, дифосфоновые кислоты являются весьма эффективными экстрагентами для выделения и разделения f-элементов. На экстракционные свойства дифосфоновых кислот существенное влияние оказывает их способность к агрегации в органических растворителях за счет образования межмолекулярных водородных связей, которая определяется строением заместителей при атоме фосфора и видом применяемого растворителя. На основе этих экстрагентов получен ряд полимерных сорбентов, которые нашли практическое применение для выделения и разделения f-элементов.

### 1.3.2.2 Фосфорилподанды кислотного типа

Фосфорилсодержащие поданды кислотного типа можно рассматривать как производные алкил(арил)замещенных дифосфоновых кислот [128, 131, 134], которые успешно использовались в качестве компонентов полимерных сорбентов разделения трех-, четырех- и шестивалентных актинидов [133]. Важной особенностью этих соединений является их способность прочно связывать актиниды в сильноокислых растворах [134]. Эти результаты дали начало синтезу новых модифицированных дифосфоновых кислот, а также стимулировали дальнейшее изучение экстракционных свойств ранее синтезированных соединений этого класса.

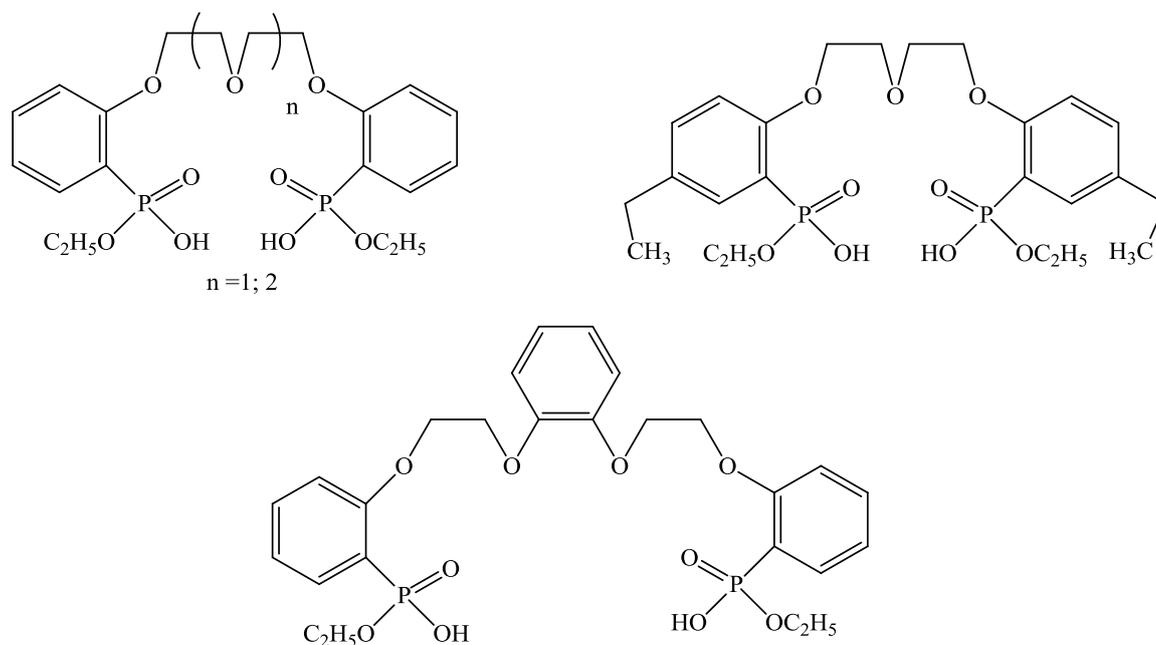
Несмотря на то, что первые фосфорилподанды кислотного типа синтезированы достаточно давно [135], сведения об их координационных свойствах весьма ограничены [136], а экстракционные свойства данных соединений начали изучать только в последнее время. При этом уже первые результаты наглядно продемонстрировали высокую эффективность некоторых из этих соединений для селективного выделения Th(IV) в присутствии U(VI) и La (III) из азотнокислых растворов [137]. Информация о влиянии строения кислотных фосфорилподандов на их экстракционную способность по отношению к РЗЭ в литературе практически отсутствуют. Описан пример изучения влияния строения моноосновных фосфорилподандов кислотного типа (Рис. 37) на их экстракционную способность по отношению к РЗЭ. Показано, что рассматриваемые соединения количественно экстрагируют РЗЭ из 3 М  $\text{HNO}_3$ , при этом соотношение металл : лиганд в экстрагируемых комплексах равно 1:2 и 1:3 для фосфорилподандов с тремя и двумя фосфорильными группами, соответственно. При этом по эффективности экстракции РЗЭ иттриевой группы тридентантный фосфорилподанд превосходит свой бидентантный аналог.



**Рис. 37** Monoосновные фосфорилподандыкислотного типа

Кроме того установлено, что увеличение длины углеводородного мостика, соединяющего фосфорильные группы, приводит к уменьшению коэффициентов распределения РЗЭ, что обусловлено снижением устойчивости образующихся комплексов. Эта же тенденция наблюдается при удлинении углеводородного мостика, связывающего бензойное кольцо и фосфорильную группу. Стоит также отметить, что замена октильных радикалов на фенильные в рассматриваемых фосфорилподандах приводит к значительному увеличению значений коэффициентов РЗЭ, что связано с проявлением эффекта арильного упрочнения [138].

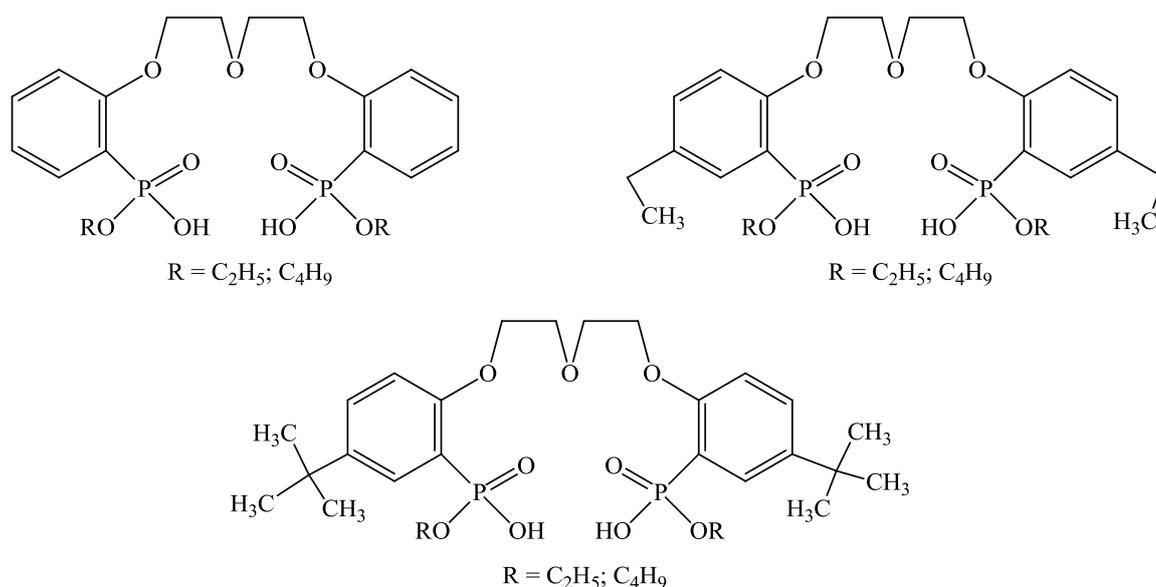
Проведено сравнение экстракционной способности ряда фосфорилподандов кислотного типа – полуэфиров дифосфоновых кислот (Рис.38) по отношению к U(VI), Th(IV) и РЗЭ в азотнокислых растворах. Установлено, что коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции данными фосфорилподандами убывают с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$  и увеличиваются при переходе от La(III) к Lu(III). Подобный характер зависимости  $\lg D-Z$  наблюдался при экстракции РЗЭ двухосновной ди(2-этилгексил)бутилендифосфоновой кислотой [139].



**Рис. 38 Структуры фосфорилподанды кислотного типа – полуэфиров дифосфоновых кислот**

Показано, что увеличение длины полиэфирной цепи в молекулах фосфорилподандов приводит к уменьшению коэффициентов распределения РЗЭ. Кроме того фосфорилподанд с боковыми этильными заместителями по своей способности экстрагировать РЗЭ церевой группы значительно превосходит свой незамещенный аналог за счет повышения липофильности экстрагируемых комплексов. При этом наибольшие значения коэффициентов распределения РЗЭ были достигнуты при экстракции из 0,01 М  $\text{HNO}_3$  раствором фосфорилподанда с фениленовым фрагментом в полиэфирной цепи в дихлорэтане [140].

Изучено влияние строения фосфорилподандов кислотного типа (Рис. 39) на селективность экстракции по отношению к U(VI) и Th(IV) в присутствии La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) в азотнокислых растворах



**Рис. 39 Структурные формулы кислотных подандов с различными заместителями**

Показано, что эти фосфорилподанды можно использовать для группового разделения лантанидов (La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III)) и актининов (Th(IV) и U(VI)). Однако коэффициенты распределения этих РЗЭ при экстракции фосфорилподандами, представленными на рисунке 39, очень малы ( $D < 0,8$ ) даже при экстракции из разбавленных растворов  $\text{HNO}_3$ , что не позволяет сделать конкретных выводов о влиянии строения этих соединений на экстракцию РЗЭ [141].

Подобно родственным алкилендифосфоновым кислотам фосфорилподанды кислотного типа и их комплексы с экстрагируемыми металлами в органической фазе имеют тенденцию к агрегации, которая зависит от строения фосфорилподанда и природы извлекаемого металла. Это обстоятельство оказывает существенное влияние на экстракционную способность соединений данного класса, что было продемонстрировано на примере экстракции Th(IV) фосфорилподандами кислотного типа, различающимися строением полиэфирной цепи [142]. Особенности извлечения f- элементов фосфорилподандов кислотного типа связывают с образованием мицелл в органической фазе [143].

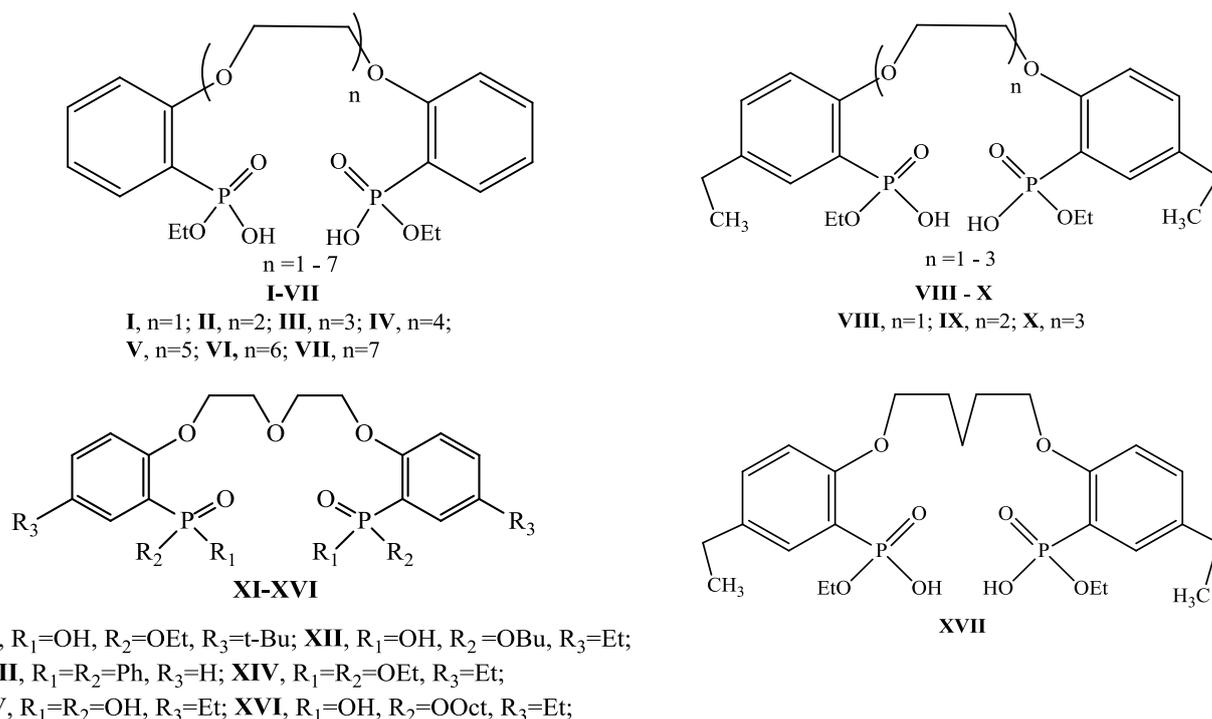
Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения об использовании как дифосфоновых кислот, так их производных – фосфорилподандов кислотного типа, в качестве экстрагентов и компонентов импрегнированных сорбентов для выделения  $\text{Mo(VI)}$  из растворов различного состава. Однако благодаря широким возможностям изменять комплексообразующую способность фосфорилподандов кислотного типа, варьируя строение полиэфирной цепи и заместителей при фосфорильной группе, исследование их экстракционной способности и возможности применения в качестве компонентов импрегнированных сорбентов, способных селективно извлекать  $\text{Mo(VI)}$  и РЗЭ из растворов различного состава представляет несомненный интерес.

## 1.4 Выводы

Из анализа литературных данных следует, что в настоящее время в технологиях извлечения молибдена и f-элементов из растворов различного состава широко используется экстракционный и экстракционно-хроматографические методы. В качестве экстрагентов, как правило, используются доступные алкилсодержащие кислоты фосфора, нейтральные фосфорорганические соединения (трибутилфосфат, алкилфосфонаты, окиси фосфинов), алифатические амины и соли четвертичного аммония, а также производные дигликолевой кислоты (дигликольамиды). Возможности дальнейшей структурной модификации монодентатных экстрагентов нейтрального и кислотного типа практически исчерпаны. В то же время существенно усложнились задачи по выделению ценных компонентов из растворов техногенного происхождения (увеличились требования к степени очистки извлекаемых компонентов, усложнился состав исходных растворов, понизилось содержание целевых компонентов и т.д.) и монодентатные экстрагенты уже не могут обеспечить их успешное решение.

За последние два десятилетия фундаментальное развитие органического синтеза привело к получению целого ряда полидентатных экстрагентов нейтрального и кислотного типа, которые во многих случаях по эффективности извлечения Mo(VI) и f-элементов превосходят монодентатные экстрагенты. В то же время возможности использования полидентатных экстрагентов для выделения, концентрирования и разделения этих элементов изучены не до конца. Структурные модификации полидентатных экстрагентов открывают широкие возможности для решения существующих проблем выделения ценных компонентов из техногенных растворов. Анализ литературных данных показывает, что наибольший интерес, с точки зрения эффективности и селективности связывания промышленно значимых элементов представляют малоизученные фосфорилподанды кислотного типа, концевые группы которых являются

конформационно жесткими фрагментами 2-оксифенилфосфоновой кислоты.



**Рис. 40 Структурные формулы исследованных экстрагентов – фосфорилподандов кислотного типа**

Варьирование строения концевой группы (замена заместителей при фосфорильной группе, введение дополнительных гидрофильных, липофильных заместителей) является эффективным подходом к получению фосфорилподандов с заданными экстракционными свойствами. Однако данные о применении этих соединений в качестве экстрагентов весьма ограничены, а примеры использования кислотных фосфорилподандов в качестве компонентов сорбентов импрегнированного типа практически отсутствуют. С целью выявления основных закономерностей между характеристиками сорбентов импрегнированного типа, в зависимости от строения и содержания экстрагента в процессах выделения  $^{99}\text{Mo}$  и РЗЭ из многокомпонентных растворов техногенного происхождения, в настоящей работе в качестве экстрагентов был исследован ряд фосфорилподандов кислотного типа, различающихся строением полиэфирной цепи и строением концевого фрагмента (рис.40).

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Синтез фосфорилподандов

Структуры и степень чистоты всех синтезированных соединений подтверждены данными ЯМР-спектров и элементного анализа.

Содержание С, Н, определяли по стандартным методикам на СНН-анализаторе Carlo Erba.

Спектры ЯМР регистрировали на приборах «Bruker-CXP-200» и «Bruker-DXP-200» (200 МГц), ПМР относительно тетраметилсилана, ЯМР  $^{31}\text{P}$  относительно 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Выход целевых соединений дан на продукт, температура плавления которого отличается от температуры плавления аналитического образца не более, чем на 5 °С. Температура плавления измерена укороченным термометром Аншутца. Поправка на выступающий столбик ртути не вводилась.

Контроль за протеканием реакций и степенью чистоты синтезируемых соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинах «Silufol». Проявление хроматограмм осуществляли парами иода.

Для колоночной хроматографии использовали силикагель L с размером частиц 100-160 мкм.

Соединения I-V получены по методу, описанному в работе [135].

**1,17-Бис[2-(оксиэтоксифосфорил)фенокси)]-3,6,9,12,15-пентаоксагексадекан VI.** К раствору 2.30 г (10.0 моль) 2-диэтоксифосфорилфенола в 25 мл сухого диоксана добавили 0,46 г (10.0 моль) 55 % суспензии NaH в вазелиновом масле. Полученную смесь перемешивали 0.5 часа, затем добавили раствор 2.9 г (5.00 моль) дитозилата гексаэтиленгликоля в 15 мл диоксана. Смесь нагрели до кипения и перемешивали 15 ч. После охлаждения смесь вылили в 75 мл воды, концентрированной HCl подкислили до pH=1 и экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (3 x 25 мл). Экстракт промыли водой (3 x 25 мл) и пропустили через слой силикагеля (элюент -  $\text{CHCl}_3$ ). Элюат упарили в вакууме. Остаток растворили в 25 мл  $\text{CHCl}_3$ , профильтовли через слой силикагеля,

который затем промыли 50 мл  $\text{CHCl}_3$  и упарили в вакууме. Остаток растворили в 5 мл этанола, добавили раствор 4.0 г (10.0 ммоль)  $\text{NaOH}$  в 10 мл воды. Смесь кипятили 6 часов, концентрированной  $\text{HCl}$  подкислили до  $\text{pH}=1$ . Смесь экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (2 x 15 мл) и экстракт тщательно упарили в вакууме. Выход **VI** составил 2.3 г (70%), стекло. Найдено, % : С 51.61, 51.57; Н 6.58, 6.91; Р 9.47, 9.82.  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_{13}\text{P}_2$ . Вычислено, % : С 51.69; Н 6.82, Р 9.52. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 1.33т(6H,  $^3\text{J}_{\text{H-H}}=7.0$ ,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.17м(4H,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 3.60-4.20 м (24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 6.98м(4H, Ar-H ), 7.49м(2H, Ar-H), 7.85м(2H, Ar-H); 18.99. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 19.21.

**1,20-Бис[2-(оксиэтоксифосфорил)фенокси)]-3,6,9,12,15,18-гексаокса-эйкозан VII.** Получен аналогично соединению **VI** из 2.30 г (10.0 моль) 2-диэтоксифосфорилфенола, 0,46 г (10.0 моль) 55 % суспензии  $\text{NaN}$  в вазелиновом масле и 3.17 г (5,00 моль) дитозилата гептаэтиленгликоля в 50 мл сухого диоксана. Время реакции 7 часов. Выход **VII** составил 2.63 г, стекло. Найдено, % : С 51.58, 51.72; Н 6.77, 6.94; Р 8.81, 8.67.  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_{14}\text{P}_2$ . Вычислено, %: С 51.87; Н 6.96, Р 8.92. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$ , м.д.): 1.34т(6H,  $^3\text{J}_{\text{H-H}}=7.0$ ,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.16-м(4H,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 3.63 - 4.22 м(24H), 6.99м(4H, Ar-H ); 7.44м(2H, Ar-H), 7. 80м(2H, Ar-H). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 19.30.

**1,2-Бис(2-оксиэтоксифосфорил-4-этилфенокси)этан VIII.** К раствору 7.10 г (27.5 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-этилфенола в 45 мл сухого диоксана порциями добавили 1.10 г (27.5 ммоль) мелкорастертого  $\text{NaOH}$ , перемешивали 0.5 ч. Затем добавили 5.09 г (13.7 ммоль) дитозилата этиленгликоля, нагрели до кипения, перемешивали 8 ч и вылили в 150 мл воды. Полученную смесь подкислили концентрированной  $\text{HCl}$  до  $\text{pH}=1$  и экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (3 x 25 мл). Экстракт промыли водой (3 x 25 мл), упарили хлороформ, остаток растворили в 10 мл этанола, добавили 10 мл 40% водного раствора  $\text{NaOH}$  и кипятили в течение 6 часов. После охлаждения разбавили водой, подкисляли 5%  $\text{HCl}$  до  $\text{pH}=1$ , образовавшийся осадок отфильтровали, промыли эфиром. Выход **VIII** составил 1.14 г (17%). Т. пл. 184-185 °С (этанол). Найдено, %: С

54.28, 54.56, Н 6.43, 6.61, Р 12.69, 12.78  $C_{22}H_{32}O_8P_2$ . Вычислено, %: С 54.32; Н 6.63; Р 12.74. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.22 т (6H,  $J=7.61$  Гц,  $2Ar-CH_2CH_3$ ); 1.51 т (6H,  $J=6.61$  Гц,  $2OCH_2CH_3$ ); 2.63 к (4H,  $J=7.62$  Гц,  $2Ar-CH_2CH_3$ ); 4.35 к (4H,  $J=7.21$  Гц,  $OCH_2OCH_3$ ); 4.42 с (4H,  $OCH_2CH_2O$ ); 6.40 уш. с (2H, OH); 6.99 т (2H,  $J=7.01$  Гц, Ar-H); 7.29-7.34 м (2H, Ar-H); 7.51 дд (2H,  $J=14.63$  Гц,  $J=1.60$  Гц, Ar-H). Спектр ЯМР  $^{31}P$ , ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 19.77с.

### **1,5-Бис[2-(оксиэтоксифосфорил)-4-(этил)фенокси-3-оксапентан**

**IX.** К раствору 4.00 г (17.4 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-этилфенола в 35 мл сухого диоксана порциями добавили 0.70 г (17.4 ммоль) мелкорастертого NaOH смесь перемешивали 0.5 ч. Затем добавили 3.60 г (8.7 ммоль) дитозилата диэтиленгликоля, нагрели до кипения, перемешивали 9 ч, вылили в 90 мл воды, подкислили концентрированной HCl до pH=1 и смесь экстрагировали  $CHCl_3$  (3 x 30 мл). Экстракт промыли водой (3 x 25 мл), упарили хлороформ, остаток растворили в 10 мл этанола, добавили 10 мл 40% водного раствора NaOH и кипятили в течение 6 часов. После охлаждения разбавили водой, подкисляли 5% HCl до pH=1, образовавшийся осадок отфильтровали, промыли эфиром. Выход технического **IX** составил 3.51 г (76%), после перекристаллизации из смеси  $H_2O - CH_3OH$  (1 : 1) получено 2.92 г, т. пл. 144-146 °С. Найдено, %: С 54.18, 54.56, Н 6.43, 6.61, Р 12.69, 12.78  $C_{24}H_{36}O_9P_2$ . Вычислено, %: С 54.34; Н 6.84; Р 11.68. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.16 т (6H,  $J=7.61$  Гц,  $2Ar-CH_2CH_3$ ); 1.37 т (6H,  $J=6.61$  Гц,  $2OCH_2CH_3$ ); 2.68 к (4H,  $J=7.62$  Гц,  $2OCH_2CH_3$ ); 4.13м (4H,  $OCH_2CH_3$ , + 8H,  $2OCH_2CH_2$ ); ); 4.66 уш. с (2H, OH); 6.84 м (2H, Ar-H); 7.26 м (2H, Ar-H); 7.58 м (2H, Ar-H). Спектр ЯМР  $^{31}P$ , ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 19.22 с

### **1,8-Бис[2-(оксиэтоксифосфорил)-4-(этил)фенокси]-3,6-диоксаоктан**

**X.** Получен аналогично соединению **IX** из 3.71 г (14.3 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-этилфенола, 0.57 г (14.3 ммоль) мелкорастертого NaOH и 3.25 г (7.1 ммоль) дитозилата триэтиленгликоля. Время реакции составило 10 ч. Выход **X** составил 2.40 г (58%), т. пл. 154-156 °С (этанол). Найдено, % С 54.28,

54,46, Н 6.96, 7.21, Р 10.67, 10.85  $C_{24}H_{36}O_9P_2$ . Вычислено, %: С 54.34; Н 6.84; Р 11.68. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.17 т (6H,  $J=7.41$  Гц, 2Ar- $CH_2CH_3$ ); 1.30 т (6H,  $J=6.81$  Гц, 2OCH $_2CH_3$ ); 2.57 к (4H,  $J=7.82$  Гц, 2OCH $_2CH_3$ ); 3.77 с (4H, OCH $_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$ ); 3.83-3.87 м (8H, OCH $_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$ ); 4.08 к (4H, OCH $_2OCH_3$ ,  $J=7.21$  Гц); 4.14-4.16 м (4H, OCH $_2CH_3$ ); 4.66 уш. с (2H, OH); 6.83 т (2H,  $J=7.62$  Гц, 2Ar- $H$ ); 7.23-7.28 м (2H, 2Ar- $H$ ); 7.59 дд (2H,  $J=15.41$  Гц,  $JJ=1.80$  Гц, 2Ar- $H$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ , ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 19.37с.

**1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфорил-4-(трет-бутил)фенокси]-3-оксапентан XI.** Получен аналогично соединению IX из 4.58 г (16.0 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-трет-бутилфенола, 0.64 г (16.0 ммоль) мелкорастертого NaOH и 3.31 г (8.0 ммоль) дитозилата диэтиленгликоля. Время реакции составило 10 ч. Выход XI составил 3.24 г (79%), т. пл. 163-165 °С (этанол-вода), (лит. т. пл. 163-165 °С [137]). Найдено, % С 57.0 57.3, , Н 7.23, 7.40, Р 11.48, 11.35.  $C_{29}H_{36}O_9P_2$ . Вычислено, %: С 54.34; Н 6.84; Р 11.68. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: ): 1.16 с (18H, 2( $CH_3$ ) $_3C$ ), 1.41 т ( $J=7.5$  Гц, 6H, 2OCH $_2CH_3$ ), 4.11 м (4H, 2OCH $_2CH_3$ ), 4.21 м (8H, 2OCH $_2CH_2O$ ), 4.61 уш. с (2H, 2OH). 6.82 т ( $J=8.0$  Гц, 2H, 2Ar- $H$ ), 7.49 д (1H,  $J=8.0$  Гц, Ar- $H$ ), 7.87 д ( $J=16.5$  Гц 1H, Ar- $H$ ), Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 19.38.

**1,5-Бис[(2-бутоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентан XII.** Получен аналогично соединению IX из 5.48 г (18.0 ммоль) 2-дибутоксифосфорилфенола, 0.72 г (18.0 ммоль) мелкорастертого NaOH и 3.72 г (9.0 ммоль) дитозилата диэтиленгликоля. Время реакции составило 10 ч. Выход XI составил 7.25 г (76%), т. пл. 118-120 °С (*изо*-пропанол). Найдено, % С 61.65, 61.89; Н 8.64, 8.47; Р 8.57, 8.67.  $C_{24}H_{36}O_9P_2$ . Вычислено, %: С 54.348, Н 6.84, Р 11.68. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.80 т (6H,  $J=7.5$  Гц, , 2OCH $_2CH_2CH_2CH_3$ ), 1.31 м (4H, 2OCH $_2CH_2CH_2CH_3$ ), 1.55 м (4H, 2OCH $_2CH_2CH_2CH_3$ ), 3.92 м (8H, 2OCH $_2CH_2CH_2CH_3$  + 2OCH $_2CH_2OAr$ ), 4.15 м (4H, 2OCH $_2CH_2OAr$ ), 6.92 м (4H,

Ar-H), 7.50 т (2H, J= 8.0 Гц, Ar-H), 7.70 м (2H, Ar-H). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 18.43.

**1,5-Бис[(2-дифенилфосфорил)фенокси]-3-оксапентан XIII** синтезирован по методике, описанной в [146].

**1,5-Бис[(2-диэтоксифосфорил)-4-этилфенокси]-3-оксапентан XIV (метод А).** К раствору 6.20 г (27.0 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-этилфенола в 35 мл сухого диоксана порциями добавили 1.2 г (27.0 ммоль) 55 %-ной суспензии NaH в вазелиновом масле, перемешивали 0.5 ч, затем добавили 5.0 г (13.5 ммоль) дитозилата диэтиленгликоля, смесь нагрели кипения и перемешивали 15 ч. После охлаждения смесь вылили в 150 мл воды, концентрированной HCl подкислили до pH=1 и экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (3 x 25 мл). Экстракт промыли водой (3 x 25 мл) и упарили растворитель в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент -  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CHCl}_3$ -i-Pr-OH (100:1). Выход XIV составил 5.30 г, 67 %, масло. Найдено, %: C 57.15, 57.06; H 7.64, 7.47; P 10.37, 10.47.  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_9\text{P}_2$ . Вычислено, %: C 57.33, H 7.56, P 10.56. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.18 т (12H, J= 7.5 Гц,  $4\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.39 т (J=7.5 Гц, 6H,  $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 2.61 м (4H,  $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.14 м (12H,  $4\text{OCH}_2\text{CH}_3 + 2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.84 м (2H, Ar-H), 7.27 д (2H, J= 7.5 Гц, Ar-H), 7.54 д (2H, J=16 Гц Ar-H). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 17.40.

**1,5-Бис[(2-диэтоксифосфорил)-4-этилфенокси]-3-оксапентан XIV (метод Б).** Суспензию 4.30 г (8.1 моль) IX в 15 мл свежеперегнанного триэтилортоформиата кипятили до полного растворения осадка (2-3 ч), одновременно отгоняя фракцию с т. кип. 75-120 °С. Реакционную смесь упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент -  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CHCl}_3$ -i-Pr-OH (100:1). Выход XIV составил 3.85 г (81%), при стоянии XIV кристаллизуется, т.пл. 38-41°С (в массе). Результаты элементного анализа и данные ЯМР спектров совпадают с образцом, полученным по методу А.

**1,5-бис[2-(диоксифосфорил)-4-этилфенокси]-3-оксапентан XV.** Смесь 2.00 г (3.8 ммоль) IX, 2.0 г (20.0 ммоль) безводного NaBr, 0.01 г (0.2 ммоль)

бромид тетрабутиламмония и 2.32 г (22.0 ммоль) триметилхлорсилана в 50 мл сухого ацетонитрила кипятили 5 ч. Осадок отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме. К остатку добавили 25 мл H<sub>2</sub>O и выдержали при 20 °С 12 ч. Осадок отфильтровали. Выход **XV** составил 1.16 г, 65 %, т.пл. 137-140 °С (этанол-H<sub>2</sub>O). Найдено, %: С 50.17, 50.37; Н 5.64, 5.48; Р 13.07, 12.97. C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 50.64, Н 5.95, Р 13.06. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 1.11 т(6H, J=7.6 Гц, 2CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Ar); 2.50м(4H, 2CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Ar); 3.87т(4H, =5.2 Гц, 2OCH<sub>2</sub>); 4.96т(4H, J=5.2 Гц, 2OCH<sub>2</sub>); 6.20 уш.с (8H, 4OH+2H<sub>2</sub>O); 6.97т(2H, J=6.4 Гц, 2Ar-H); 7.28м(2H, 2Ar-H); 6.97т(2H, J=14.8 Гц, 2Ar-H); Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 20.74.

**1,5-бис[2-(оксиоктилоксифосфорил)-4-этилфенокси]-3-оксапентан XVI** К смеси 4.74 г (10,0 моль) 1,5-бис[2-(диоксифосфорил)-4-этилфенокси]-3-оксапентана **XV** и 2.73 г (21.0 моль) октанола в 40 мл безводного тетрагидрофурана по каплям, в течение 2 ч, при перемешивании добавили раствор 4.32 г (21.0 моль) дициклогексилкарбодиимида при температуре 60 °С. Реакционную смесь перемешивали при кипении 24 ч и 2 ч при температуре 22 °С, затем отфильтровали осадок. Маточный раствор упарили на роторном испарителе, остаток выдержали в вакууме (2 ч, 1 мм. рт. ст., 150 ±5 °С). Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем марки L. Элюент: CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> : i-PrOH = 10 : 1. Выход **XVI** составил 8.53 г (63%). Вязкое масло. Найдено, % : С 64.29, 64.35; Н 9.04, 8.94; Р 9.00, 9.10. C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, % : С 64.84; Н 9.07; Р 9.29. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.87 т (6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.5 Гц, 2OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 1.18 -1.27 м (30H, 2Ar-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>+2OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 2.61 м (4H, 2Ar-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.10 - 4.17 м (12H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O+2OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 6.85 м (2H, Ar-H), 7.26 м (2H, Ar-H), 7.55 д (2H, J=16 Гц, Ar-H). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 18.89.

**1,5-Бис[(2-оксиэтоксифосфорил)фенокси]пентан XVII.** К раствору 9,00 г (34,8 ммоль) 2-диэтоксифосфорилфенола [135] в 50 мл сухого диоксана порциями добавили 1,375 г (34,8 ммоль) растертого NaOH, перемешивали 0,5 ч

и затем добавили 7.93 г (17.42 ммоль) 1.5-дибромпентана, нагрели до кипения и перемешивали 15 ч. После охлаждения смесь вылили в 150 мл воды, концентрированной HCl подкислили до pH=1 и экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (3 x 25 мл). Экстракт промыли водой (3 x 25 мл) и упарили растворитель в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент – CHCl<sub>3</sub>. Элюат упарили в вакууме. Остаток растворили в 5 мл этанола, добавили 3,48 г (87,00 ммоль) едкого натра в 20 мл 50% этанола. Смесь кипятили 6 часов, подкислили концентрированной HCl до pH=1. Смесь экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (2 x 15 мл) и экстракт тщательно упарили в вакууме. После упаривания хлороформа остаток превратился в стеклообразную массу. Выход **XVII** составил 6.68 г, 87%. Найдено, % С 56.55, 56.49; Н 7.14, 7.25; Р 11.48, 11.65. C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 56.81, Н 7.25, Р 11.72. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.13т (6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.0 Гц, 2CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Ar), 1.34т(6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.0 Гц, 2CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.83 м (6H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 2.55м(4H, 2Ar-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.19м(8H, 2ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>+2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.82м(2Ar-H), 7.29 м(2Ar-H), 7.60 м(2Ar-H). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 20.47.

## 2.2 Основные реактивы и растворы, используемые в работе

Рабочие растворы Mo(VI), La(III), Nd(III), Sm(III),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  готовили из соответствующих солей, квалификации х.ч. или чда растворением точной навески в растворе  $\text{HNO}_3$  соответствующей концентрации.

Концентрацию молибдена в азотнокислых растворах определяли фотометрической реакцией с сульфохлорфенолом С [144]. Концентрацию РЗЭ в азотнокислых растворах определяли фотометрической реакцией с арсеназо М. [144]. В обоих случаях использовали спектрофотометр марки «Cary 100 Scan» с красным светофильтром ( $\lambda=650$  нм) с кюветой с толщиной оптического слоя 10 мм.

Растворы  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  готовили путем разбавления соответствующих концентрированных кислот (х.ч.) дистиллированной водой. Концентрацию разбавленных растворов кислот определяли титрованием стандартным раствором  $\text{NaOH}$  с фенолфталеином [145].

### 2.3. Экстракция Mo(VI)

Распределение микроколичеств Mo(VI) изучали в экстракционных системах на модельных растворах HNO<sub>3</sub> переменной концентрации. В качестве органической фазы использовали дихлорэтан. Исходная концентрация Mo(VI) составляла  $2 \cdot 10^{-5}$  М. Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре  $20 \pm 2$  °С и соотношении объемов водной и органической фаз 1:1. Контакт фаз осуществляли на аппарате для перемешивания со скоростью вращения 60 об/мин в течении 1 ч, что достаточно для установления равновесия.

## 2.4. Приготовление сорбентов.

Навеску комплексобразующего соединения растворяли в хлороформе, затем прибавляли к суспензии макропористого носителя в хлороформе. Смесь перемешивали в течение 1 часа и оставляли медленно сушиться на воздухе до постоянного веса. В качестве матрицы использовались сферический гранулированный сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 производства ООО «Техносорбент» (размер частиц 100-150 мкм, удельная поверхность 570,6 м<sup>2</sup>/г), углеродный наноматериал «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр», а также образец силикагеля марки «Эксклюзив» (99.5%) полученный в ИФАВ РАН, контролируемым сжиганием рисовой шелухи и силикагель для хроматографии «Acros Organics».

Для проведения экспериментов в варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии использовали пластиковые колонки с внутренним диаметром 4 мм, длиной от 8 до 18 см, снабженные защитными фриттами и ферулами. Колонки набивали сорбентом «сухим» способом [6]. Для этого в предварительно высушенную колонку небольшими порциями засыпали сорбент, постукивая дном колонки о горизонтальную поверхность и уплотняя его стеклянной палочкой.

## 2.5 Основная аппаратура, используемая в работе

Взвешивание проводили с использованием лабораторных весов 1-го класса точности марки «ЛВ 210А» с пределом абсолютной допускаемой погрешности весов не более 0,0003 г и наибольшим пределом взвешивания 200 г.

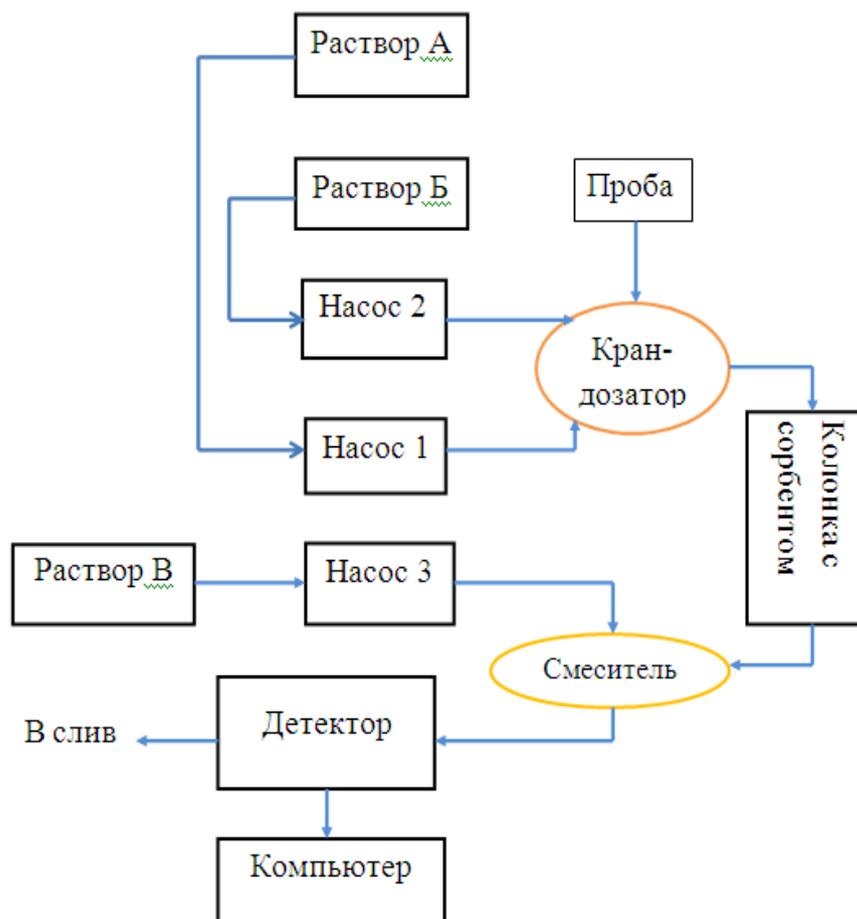
ИК-спектры регистрировали в интервале 4000-550 см<sup>-1</sup> методом НПВО на ИК-Фурье спектрометре фирмы NICOLET (Канада) с использованием приставки MIRacle фирмы PIKE Technologies (США) с алмазным кристаллом.

Спектры MALDI/TOF записаны на масс-спектрометре «Ultraflex» («Bruker», Германия) в лаборатории масс-спектроскопии ИФХЭ РАН.

Морфологию поверхности сорбентов изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-US («JEOL» Япония), снабженного приставкой для цифрового сканирования и рентгеновским спектрометром с энергетической дисперсией фирмы GETAK (Германия) в лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН.

Термогравиметрический анализ образцов проводили в лаборатории физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН на термоанализаторе SDTQ600 («INTERTECH Corporation», США).

Сорбцию выбранных элементов изучали в динамических условиях на автоматизированной хроматографической установке фирмы «Clarity Chrome», состоящей из трех насосов высокого давления, крана-дозатора, хроматографической колонки и спектрофотометрического детектора (Рис. 41). Эксперименты с изотопами <sup>99</sup>Mo, <sup>99m</sup>Tc и <sup>147</sup>Pm проводили в лаборатории цеха №3 на ФГУП ПО «МАЯК» на идентичной хроматографической установке, установленной в горячей камере. Концентрацию <sup>99</sup>Mo, <sup>99m</sup>Tc, <sup>140</sup>La, <sup>141</sup>Ce, <sup>103</sup>Ru, <sup>132</sup>Te и <sup>132</sup>I в элюатах определяли с помощью β- и γ-спектрометров.



**Рис. 41** Блок-схема хроматографической установки

1,2,3 – насосы высокого давления; растворы А и Б – растворы элюентов;  
 раствор В – раствор фотометрического реагента

## 2.6 Получение фронтальных выходных кривых

Фронтальные выходные кривые получали в автоматическом режиме на хроматографической установке фирмы «Clarity Chrom». Для этого колонку, набитую сорбентом, с помощью насоса 1 промывали раствором  $\text{HNO}_3$  до полного удаления из нее воздуха. Затем через колонку, используя насос 2, непрерывно пропускали раствор исследуемого металла определенной концентрации в  $\text{HNO}_3$  той же концентрации, что и в промывочном растворе, до полного насыщения сорбента исследуемым металлом. Концентрацию металла в растворе, вытекающем из колонки, определяли фотометрически: пропуская раствор фотометрического реагента с помощью насоса 3 через смеситель и детектор. Обработку фронтальных выходных кривых проводили с использованием персонального компьютера (Рис. 42).

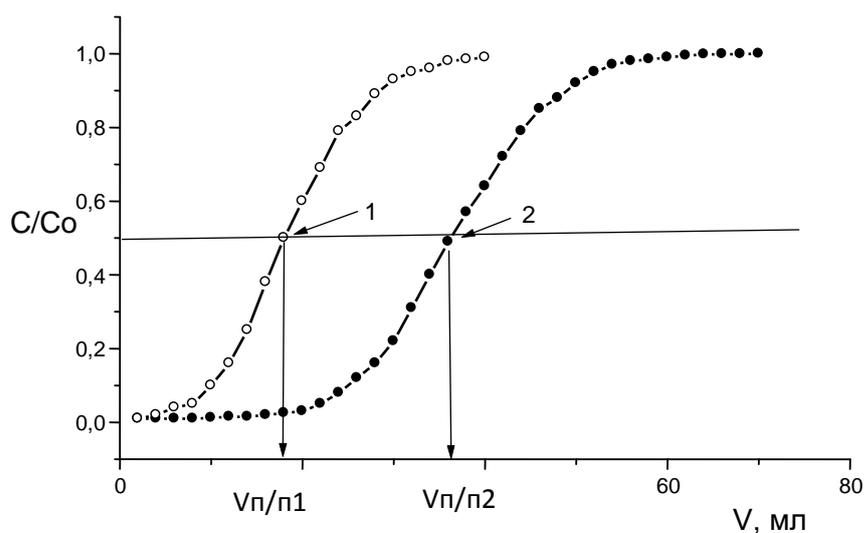


Рис. 42 Принцип обработки фронтальных выходных кривых

Динамические коэффициенты распределения ( $K_d$ ) рассчитывали по формуле (7) [6]:

$$K_d = V_{п/п}/m_3, \quad (7)$$

где  $V_{п/п}$  – объем раствора до половинного проскока, мл;  $m_3$  – экстрагента в сорбенте, г.

Факторы разделения металлов ( $\beta$ ) рассчитывали как отношение коэффициентов распределения разделяемых металлов:

$$\beta = Kd_2/Kd_1 \quad (8)$$

## 2.7 Разделение металлов в динамическом режиме

Хроматографическую колонку, набитую «сухим» способом с помощью насоса 1 промывали раствором  $\text{HNO}_3$ , выбранной концентрации до полного удаления воздуха. Затем в колонку с помощью крана-дозатора вводили пробу анализируемого раствора и снова, используя насос 1, промывали колонку раствором  $\text{HNO}_3$  такой же концентрации, что и в анализируемой пробе. Концентрацию разделяемых металлов в растворе, вытекающем из колонки, определяли фотометрически: пропуская раствор фотометрического реагента с помощью насоса 3 через смеситель и детектор. Обработку полученных элютивных кривых проводили с помощью персонального компьютера, как показано на рисунке 43.

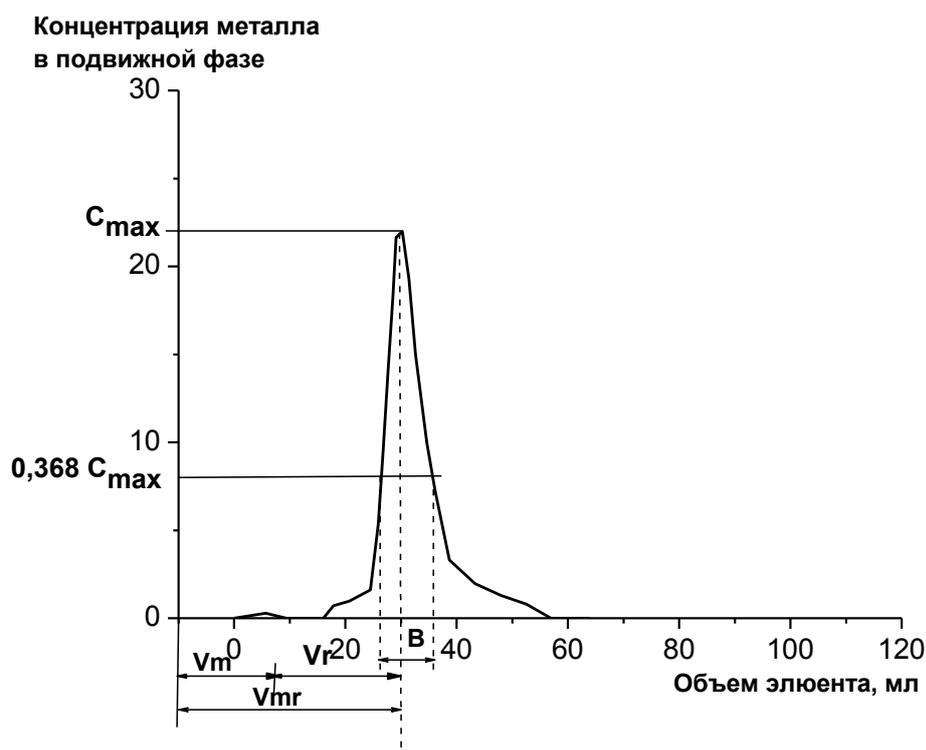


Рис. 43 Принцип обработки элютивных кривых

При обработке элютивных кривых динамические коэффициенты распределения ( $K_d$ ) рассчитываются по формуле (9):

$$K_d = (V_{mr} - V_m)/V_s = V_r/V_s \quad (9),$$

где  $V_m$  – объем подвижной фазы, мл;  $V_s$  – объем неподвижной фазы, мл;  $V_{mr} = V_r + V_m$  – общий удерживаемый объем, мл;  $V_r$  – удерживаемый объем, мл [6].

Число теоретических тарелок ( $N$ ) рассчитано по уравнению (10):

$$N = 8(V_{mr}/B)^2 \quad (10),$$

где  $B$  – ширина пика при  $C = 0,368C_{max}$  [6]

Исходя из числа теоретических тарелок, высоту эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) можно вычислить по формуле (11):

$$\text{ВЭТТ} = \frac{L}{N} \quad (11),$$

где  $L$  – высота слоя сорбента в хроматографической колонке, мм;  $N$  – число теоретических тарелок

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

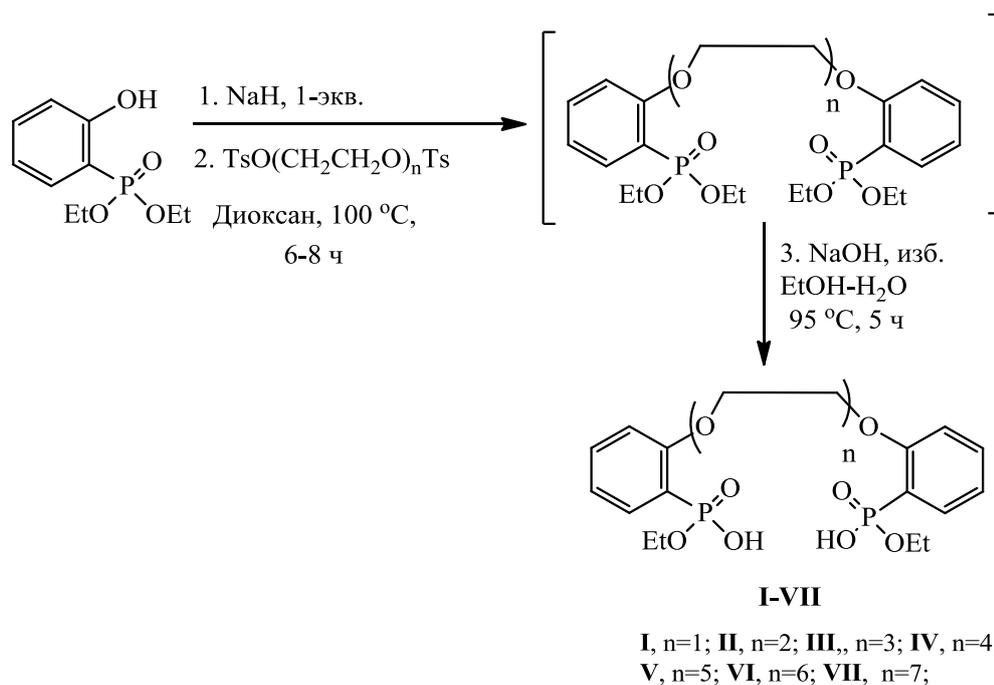
### ГЛАВА 3 СИНТЕЗ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ

В настоящее время поиск и исследование физико-химических свойств новых органических комплексообразующих соединений, способных избирательно связывать катионы различных металлов является традиционным фундаментальным направлением научных исследований в области химии.

Синтетически доступные фосфорилсодержащие ациклические аналоги краун-эфиров - поданды являются весьма перспективным классом комплексообразующих соединений и экстракционно-хроматографических сорбционных материалов.

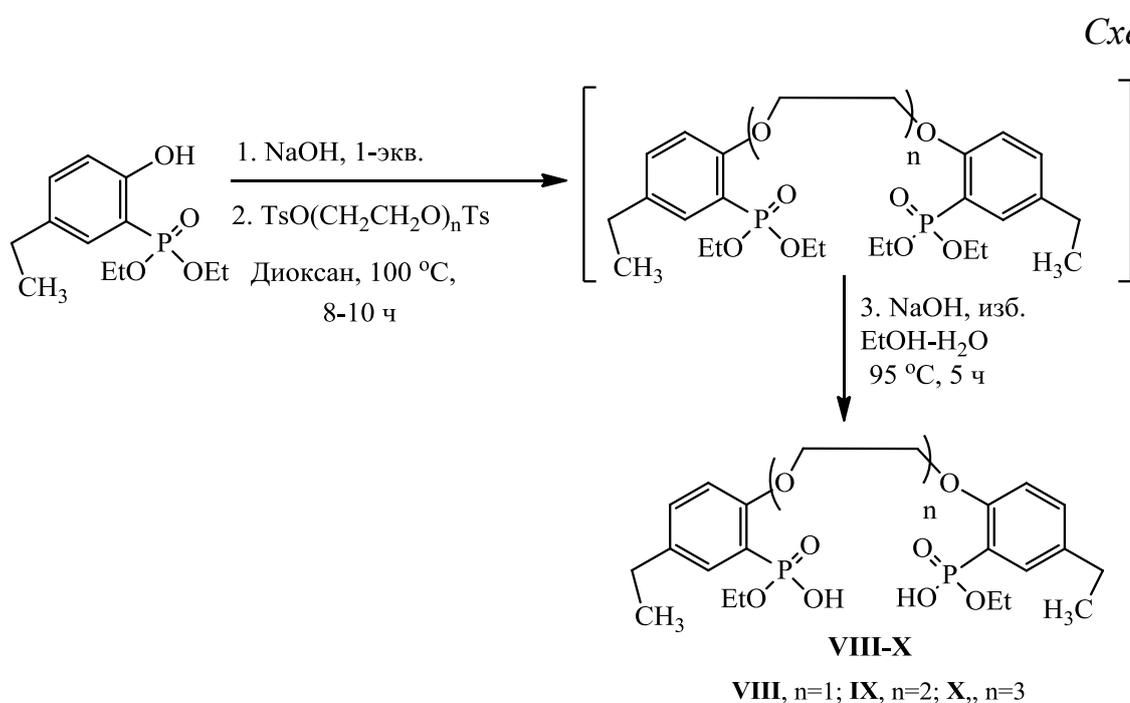
С целью поиска эффективных экстрагентов для применения в качестве компонентов сорбентов импрегнированного типа на первом этапе настоящей работе синтезированы фосфорилподанды кислотного типа **I-VII**, различающиеся длиной полиэфирной цепи. Синтез осуществлен взаимодействием *O,O'*-диэтил-2-оксифенилфосфоната с дитозилатами соответствующих гликолей в присутствии гидроксида натрия в качестве основания в кипящем диоксане (реакция Вильямсона).

Схема 1



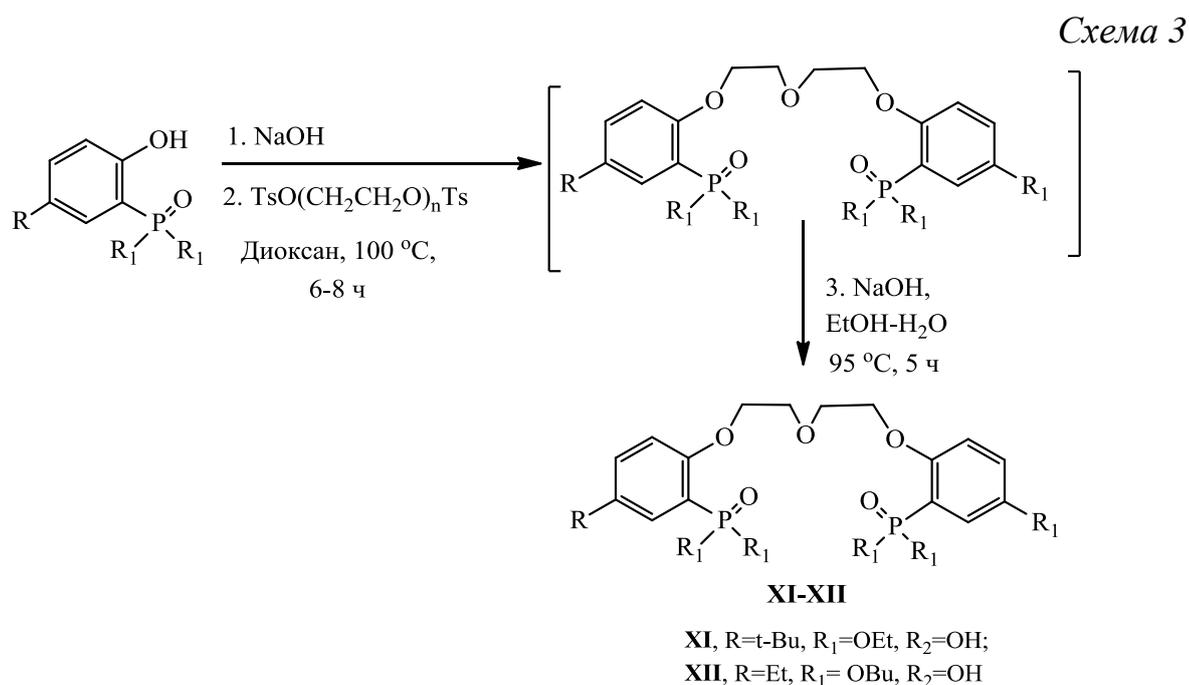
Процесс проводили с применением NaH в качестве основания и, не выделяя промежуточно образующиеся полные эфиры дифосфоновых кислот, которые кипячением в спиртовой щелочи гидролизовали до полуэфиров дифосфоновых кислот **I-VII** (Схема.1).

Предварительные исследования этих соединений показали, что они мало растворимы в органических растворителях, поэтому, исходя из O,O'-диэтил-2-оксифенил-4-этилфосфоната, были полученные соединения **VIII-X** с липофильным этильным заместителем в бензольном кольце, при этом в качестве основания применялся доступный мелкорастертый едкий натр. При этом установлено, что добавление бромида тетрабутиламмония в качестве катализатора межфазного переноса практически не сказывается на выходе соединений **VIII-X**. Еще одним достоинством данной схемы получения **VIII-X** является отказ от промежуточной стадии очистки и идентификации полных эфиров дифосфоновых кислот, которые не выделяя, подвергали щелочному гидролизу путем кипячения в водно-спиртовом растворе едкого натра (Схема.2).



Применение твердого NaOH и проведение синтеза без выделения и идентификации промежуточных полных диэтиловых эфиров дифосфоновых кислот **VIII-X**, методом «one pot», позволило существенно упростить процедуру получения этих соединений, выход которых составил 70-87%.

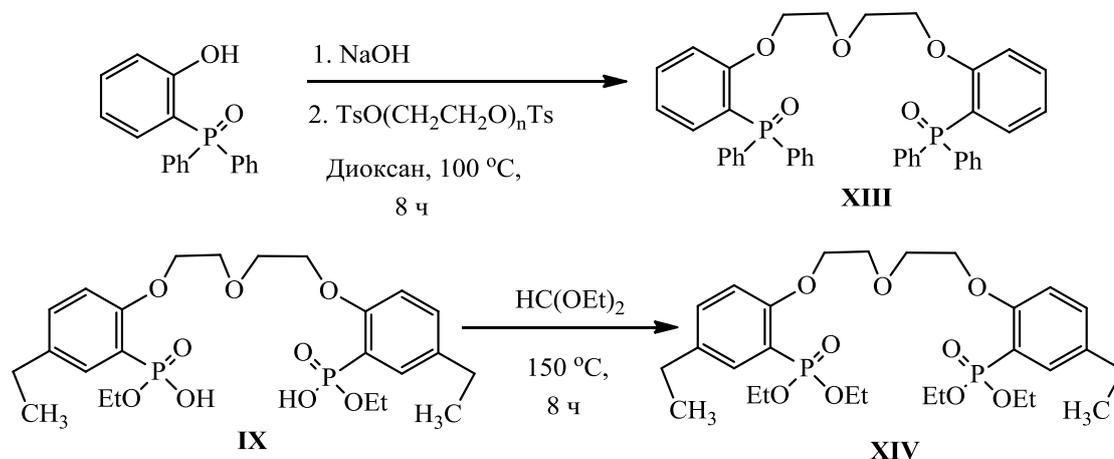
С целью изучения влияния заместителей при фосфорильной группе и в бензольном кольце на свойства фосфорилподандов кислотного типа получены производные диэтиленгликоля – фосфорилподанды кислотного типа **XI-XII** в условиях, аналогичных синтезу соединения **IX**. При этом, в качестве исходных соединений соответственно использовались *O,O'*-диэтил-2-оксифенил-4-трет-бутилфосфонат и *O,O'*-бутил-2-оксифенил-4-этилфосфонат (Схема 3).



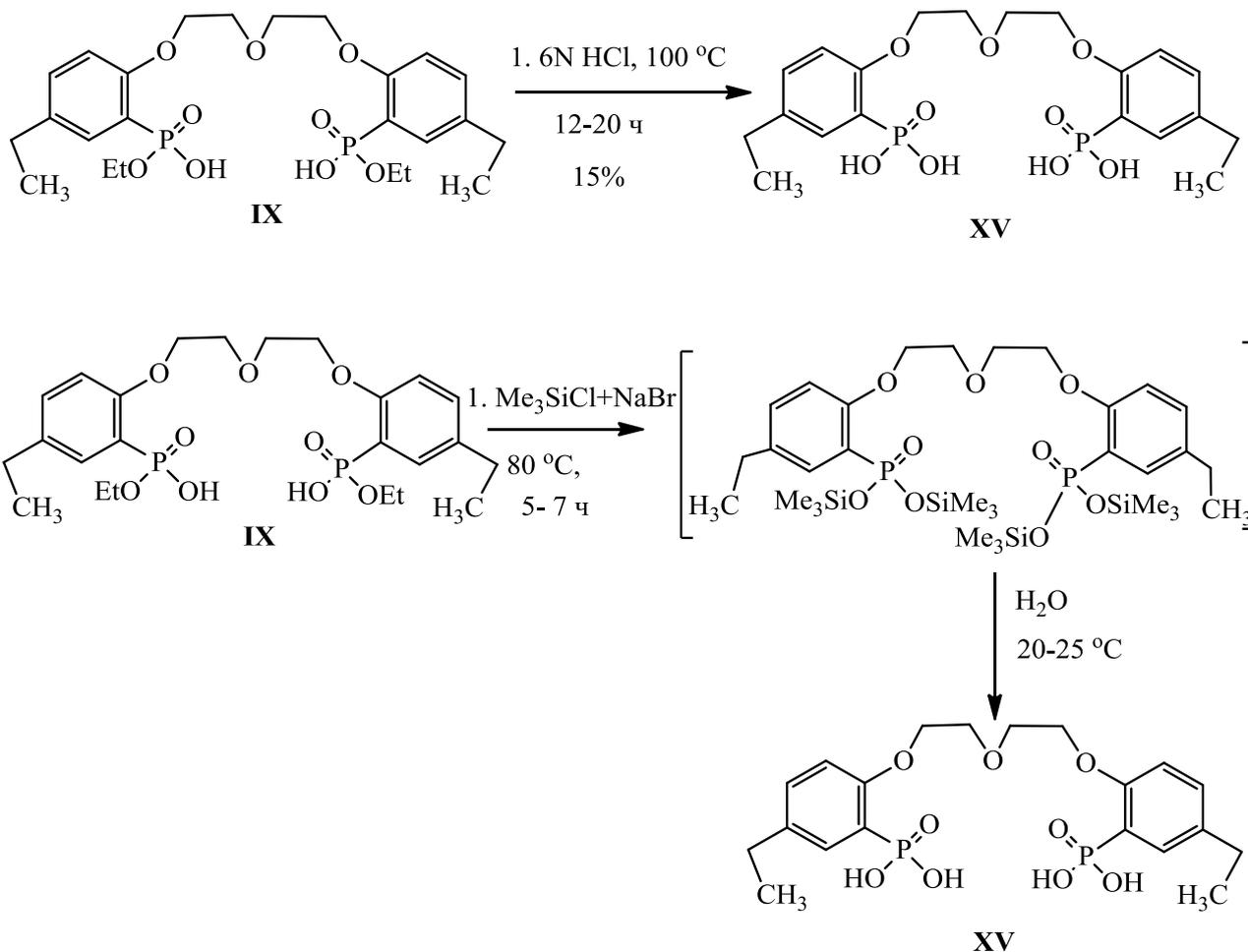
Для сравнения свойств фосфорилподандов нейтрального и кислотного типа алкилированием 2-дифенилфосфорилфенола дитозилатом диэтиленгликоля в диоксане при 100 °С синтезирован 1,5-бис[(2-дифенилфосфорил)фенокси]-3-оксапентан - соединение **XIII** (Схема 4), Взаимодействием полуэфира дифосфоновой кислоты **IX** с

триэтилортоформиатом, с одновременной отгонкой этанола и этилформиата получен фосфорилподанд нейтрального типа **XIV** (Схема 4).

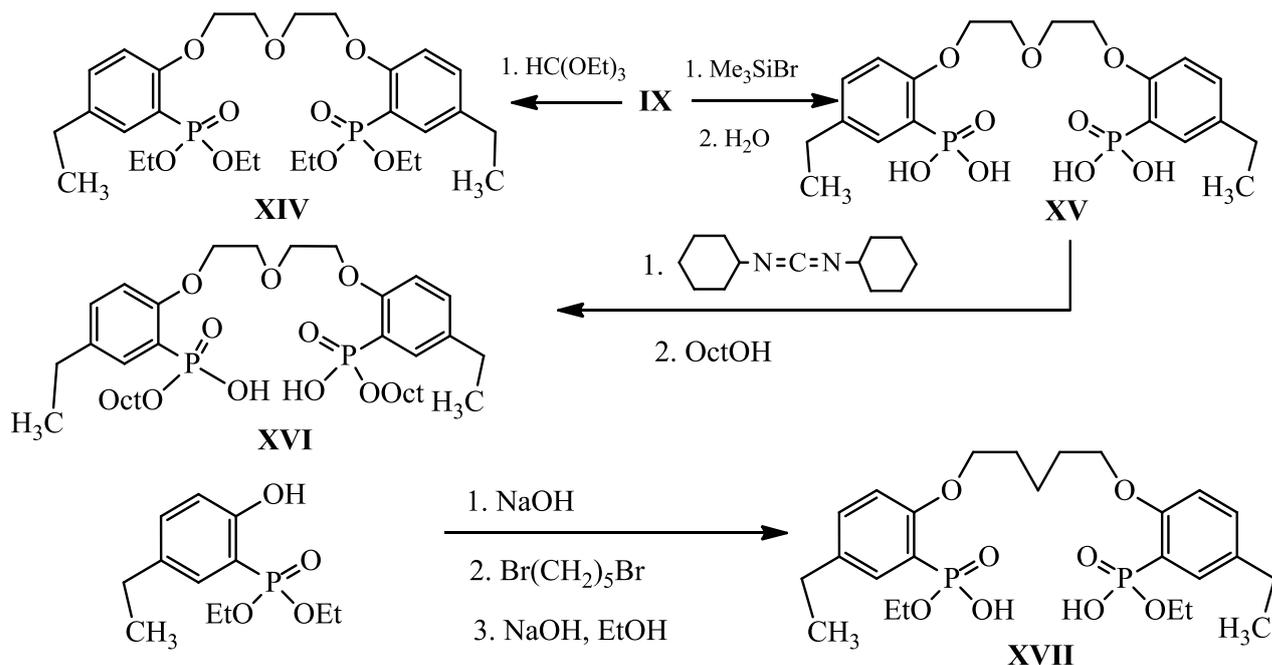
Схема 4



Известно, что наиболее простым методом синтеза фосфоновых кислот является гидролиз нейтральных или кислых фосфонатов при кипячении в концентрированной HCl. Однако с использованием этого подхода четырехосновная дифосфоновая кислота **XV** была получена лишь с выходом 15%. Значительно лучший выход **XV** (65%) получен при гидролизе соответствующего триметилсилилового эфира водой в мягких условиях при комнатной температуре. Последний был получен из **IX** действием триметилбромсилана, который генерировался в кипящем ацетонитриле из бромистого натрия и триметилхлорсилана (Схема 5).



На примере получения фосфорилподанда **XVI** показана возможность целенаправленного синтеза полуэфиров дифосфоновых кислот с различной длиной О-алкильного фрагмента при атоме фосфора с использованием соответствующего алканола и дициклогексилкарбодиимида в качестве водоотнимающего агента. Реакцию проводят безводном тетрагидрофуране при температуре 60 °С. в течение 24 ч. Побочно образующееся малорастворимая в тетрагидрофуране дициклогексил мочевины легко отделяется фильтрованием. Аналитический образец соединения **XVI** получен колоночной хроматографией на силикагеле. (Схема 6).



Соединение **XVII** являющееся структурным аналогом кислотного фосфорилподанда **IX**, у которого атом кислорода полиэфирной цепи заменен не образующим координационных связей метиленовым фрагментом, получено взаимодействием  $\text{O,O}'$ -диэтил-2-оксифенил-4-этилфосфоната с 1,5-дибромпентане, в присутствии гидрида натрия в кипящем безводном диоксане и последующим щелочным гидролизом (Схема 6).

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые подходы к синтезу мало изученных фосфорилподандов кислотного типа.
2. Показано, что применение твердого NaOH в качестве основания вместо NaN позволяет проводить синтез фосфорилподандов кислотного типа без выделения и идентификации промежуточных полных диэтиловых эфиров дифосфоновых кислот.
3. Установлено, что добавление бромида тетрабутиламмония в качестве катализатора межфазного переноса практически не влияет на выход фосфорилподандов кислотного типа.
4. Предложен новый подход к синтезу тетраосновной дифосфоновой кислоты путем гидролиза соответствующего триметилсилилового эфира водой в мягких условиях при комнатной температуре.
5. Показана возможность целенаправленного синтеза полуэфиров дифосфоновых кислот с различной длиной O-алкильного фрагмента при атоме фосфора с использованием соответствующего алканола и дициклогексилкарбодиимида в качестве водоотнимающего агента.

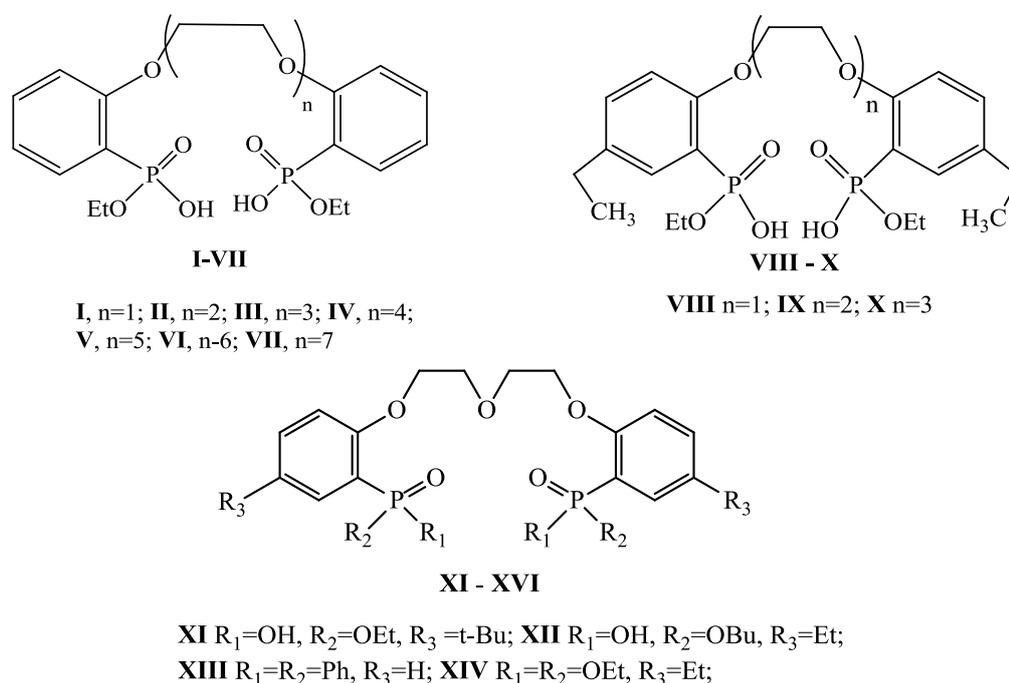
## ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ ИМПРЕГНИРОВАННОГО ТИПА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ Mo(VI) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

### 4.1. Введение

$^{99}\text{Mo}$  является прекурсором  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , который находит широкое применение в ядерной медицине [148]. Одним из источников  $^{99}\text{Mo}$  является облученное урановое топливо [149]. Высокая радиоактивность растворов, получаемых при его переработке, выдвигает ряд специфических требований к методам выделения содержащихся в них компонентов, которым в наибольшей степени соответствует метод экстракционной хроматографии с применением сорбентов различных типов, среди которых наибольшими перспективами практического применения обладают комплексообразующие сорбенты импрегнированного типа. Такие сорбенты изготавливаются путем нековалентного закрепления комплексообразующих органических соединений – экстрагентов на поверхности макропористых носителей [67]. Сорбционные характеристики сорбентов импрегнированного типа определяются химической структурой экстрагента, оптимизация которой, как правило, производится на основании предварительного исследования его экстракционной способности по отношению к широкому кругу элементов [74]. В технологии получения  $^{99}\text{Mo}$  применяются различные экстрагенты, в частности триоктиламин (ТОА) [150], ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [151], трибутилфосфат (ТБФ) [152]. Однако селективные свойства этих соединений далеко не всегда соответствуют технологическим задачам выделения молибдена из многокомпонентных растворов. Поэтому поиск новых, высокоэффективных экстрагентов является актуальной задачей. Синтетически доступные ациклические аналоги краун-эфиров (поданды) с фосфорилсодержащими концевыми группами нейтрального [120, 153] и кислотного типа [140, 141, 142] - весьма перспективный класс эффективных экстрагентов, способных избирательно извлекать ионы d- и f-элементов из азотнокислых сред. Однако в

качестве компонентов импрегнированных сорбентов данные соединения не исследовались.

Данная глава посвящена разработке физико-химических основ получения и практического применения сорбентов импрегнированного типа для селективного извлечения молибдена из азотнокислых растворов. В качестве потенциальных комплексообразующих соединений - экстрагентов исследовались фосфорилподанды кислотного **I-XII**, **XV**, **XVI** и нейтрального типа **XIII-XIV**, структуры которых различаются числом полиэфирных звеньев и строением концевой группы (Рис. 44).



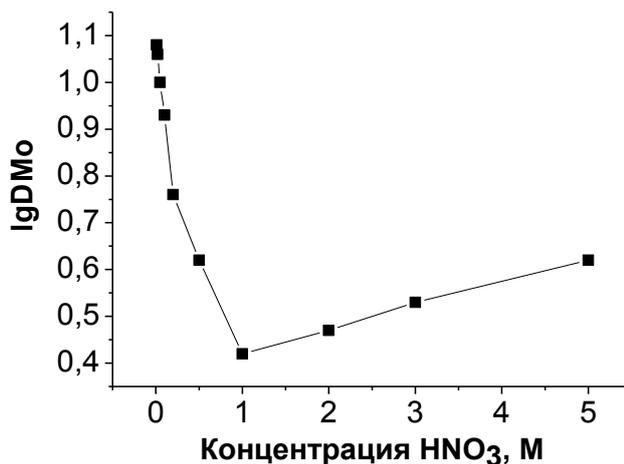
**Рис. 44 Структурные формулы фосфорилподандов**

В соответствующих разделах представлены результаты исследования особенностей связывания молибдена фосфорилподандами, в частности методом жидкостной экстракции с привлечением MALDI-спектрометрии установлен состав экстрагируемых комплексов и оптимальная концентрация азотной кислоты, обеспечивающая эффективное извлечение молибдена. Результаты ИК-спектроскопии доказывают участие фосфорильных групп в координации с Mo(VI). Сравнительный термогравиметрический анализ

фосфорилподанда **IX** и сухого остатка экстракта Mo(VI) этим соединением также подтверждает образование координационных соединений.

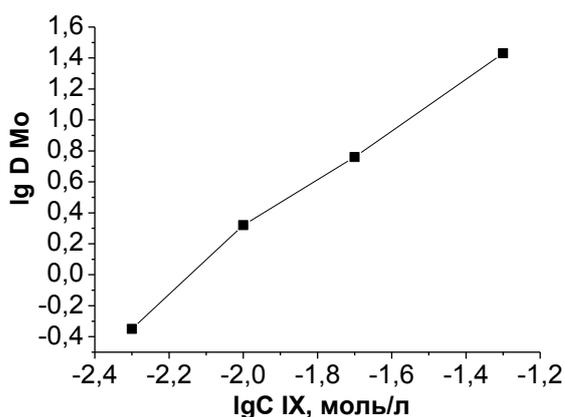
## 4.2. Исследование особенностей связывания молибдена синтезированными фосфорилподандами физико-химическими методами

Известно, что сорбционные свойства сорбентов импрегнированного типа в значительной степени определяются экстракционной способностью комплексообразующего органического соединения по отношению к извлекаемым ионам металлов [67, 154], поэтому предварительно были исследованы некоторые закономерности экстракции Mo(VI) из водных растворов HNO<sub>3</sub> синтезированными фосфорилподандами в дихлорэтан. Установлено, что при экстракции Mo(VI) из 0,2 М HNO<sub>3</sub> растворами 0,01 М фосфорилподандов в дихлорэтано значения коэффициентов распределения Mo(VI) ( $D_{Mo}$ ) возрастают в ряду соединений **III** (0.27)<**II** (0.58)<**IV** (0.95)<**XI** (1.62)<**IX** (2.10). При этом эффективность экстракции молибдена существенно зависит от концентрации HNO<sub>3</sub> в водной фазе. При экстракции раствором соединения **IX** в дихлорэтано величина  $D_{Mo}$  уменьшается с ростом концентрации HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе до 1 моль/л (рис.45), что, вероятно, соответствует переходу молибдена в органическую фазу по катионообменному механизму. Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты приводит к возрастанию значений коэффициентов распределения молибдена, что, по-видимому, связано с изменением состояния молибдена в растворе, а также с тем, что при высоких концентрациях кислоты взаимодействие молибдена с кислотным фосфорилподандом **IX** происходит по сольватному механизму. На основе экспериментальных данных обоснован выбор оптимального носителя и содержания экстрагента в импрегнированном сорбенте. В заключительных разделах приведено сравнение наиболее эффективного из разработанных сорбентов с существующими аналогами и результаты его апробации в производственных условиях выделения <sup>99</sup>Mo на ПО «МАЯК».

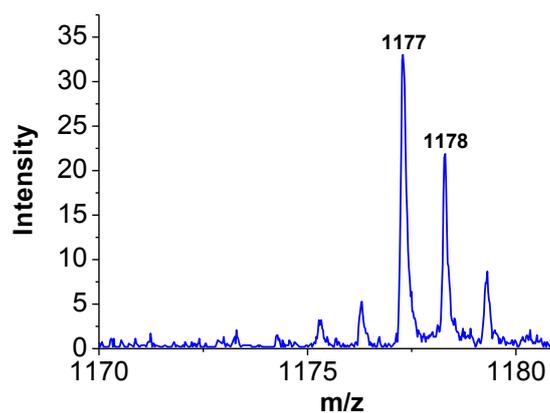


**Рис. 45** Зависимость коэффициентов распределения Mo ( $\lg D_{Mo}$ ) от концентрации  $HNO_3$ , в водной фазе при экстракции 0,02 M раствором поданда IX в дихлорэтано. Концентрация Mo  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л

Методом разбавления по значению тангенса угла наклона зависимости  $\lg D_{Mo} - \lg C_{IX}$  (Рис. 46) установлено, что стехиометрическое соотношение Mo:поданд IX в экстрагируемом комплексе составляет 1:2. Более того молекулярная масса соответствующего иона предполагаемого состава ( $Mo \times 2L \times 3H^+ \times H_2O$ ) зафиксирована в виде интенсивных полос 1177 и 1178 в спектре MALDI (Рис.47).



**Рис. 46** Зависимость экстракционных коэффициентов распределения Mo(VI) ( $D_{Mo}$ ) от концентрации поданда IX

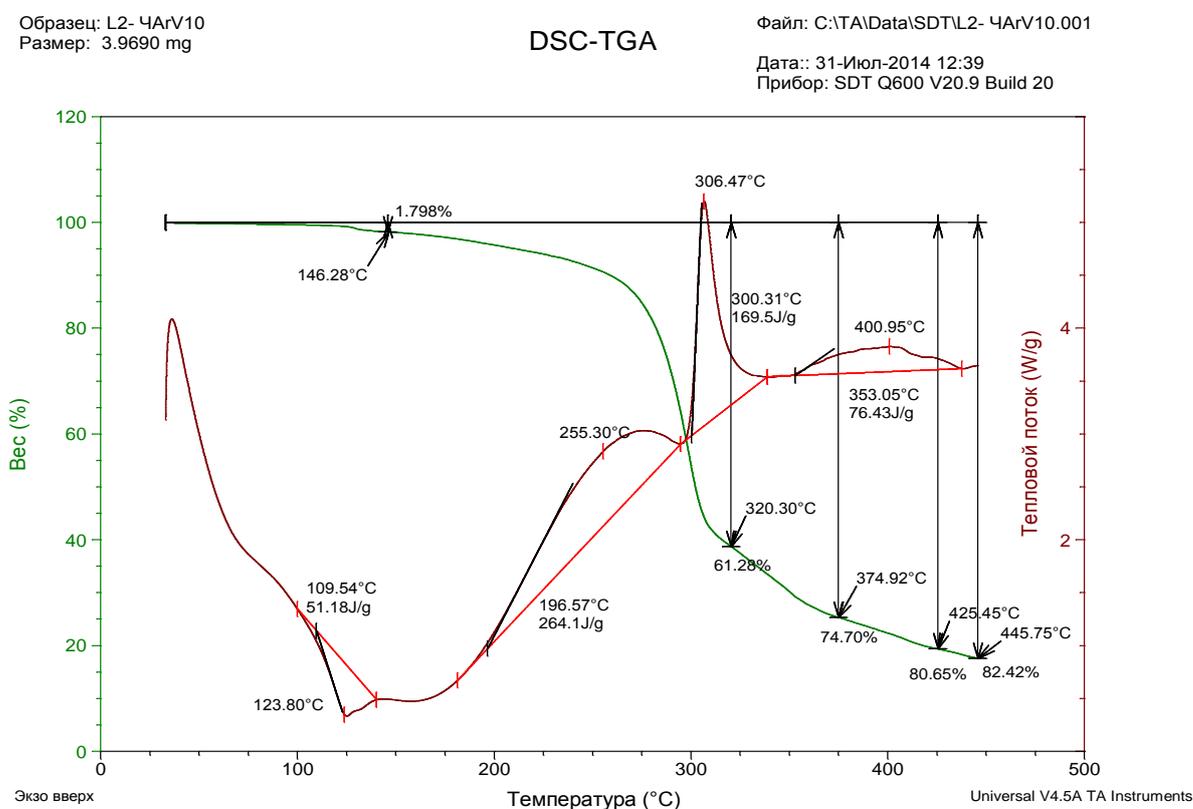


**Рис. 47** Спектр MALDI сухого остатка экстракта Mo(VI) фосфорилподандом IX

Принимая во внимание, что молибден в растворе в зависимости от условий может находиться в катионной, анионной или нейтральной формах, точное определение состава образующихся комплексов затруднительно [158].

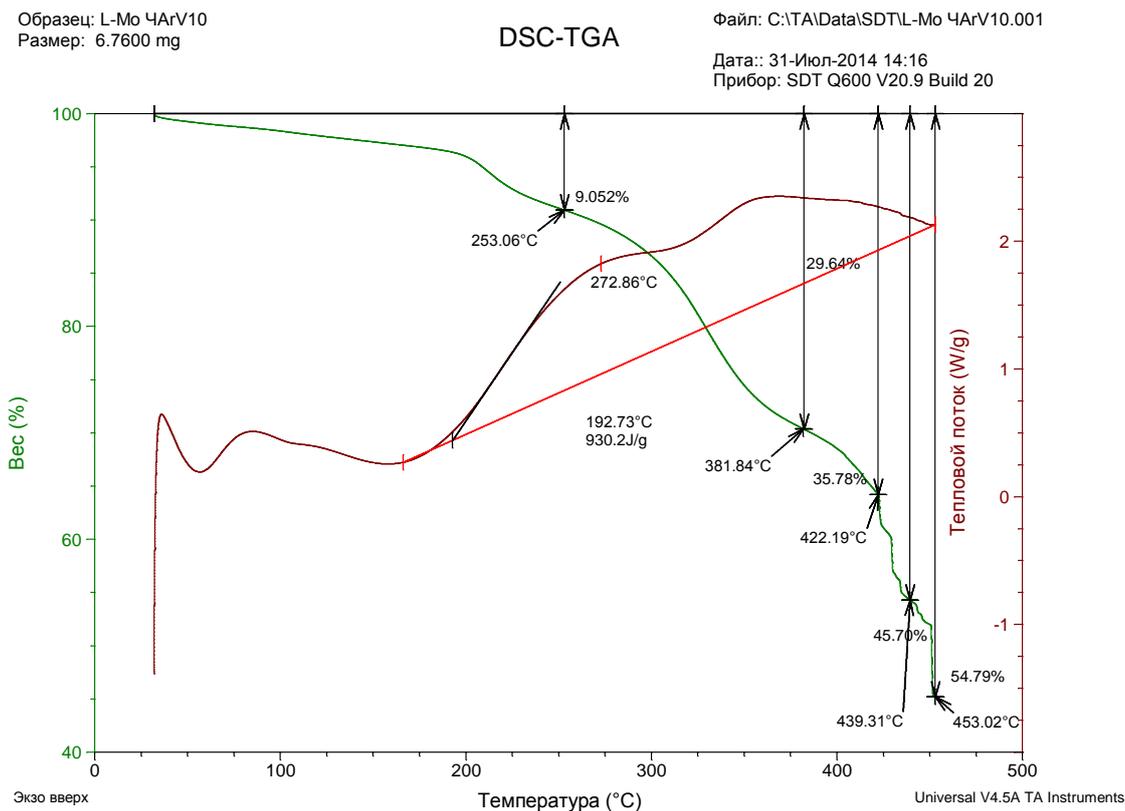
В ИК-спектре сухого остатка экстракта Mo(IV) раствором фосфорилподанда **IX** в хлороформе, в котором наблюдается смещение полосы  $\nu(\text{P}=\text{O})$  ( $1204 \text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область на  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ , по сравнению с **IX** что позволяет сделать вывод об участии фосфорильной группы в комплексообразовании с молибденом.

Сравнительный термогравиметрический анализ фосфорилподанда **IX** и сухого остатка экстракта Mo(VI) этим соединением показал существенное различие в их поведении при нагревании. Так на кривой потери веса фосфорилподанда **IX** наблюдается 4 ступени, которые сопровождаются одним эндо- и тремя экзо-эффектами. При этом наибольшая скорость потери веса данного соединения наблюдается при  $298,47 \text{ }^\circ\text{C}$  (Рис.48).



**Рис. 48 Термограмма фосфорилподанда IX**

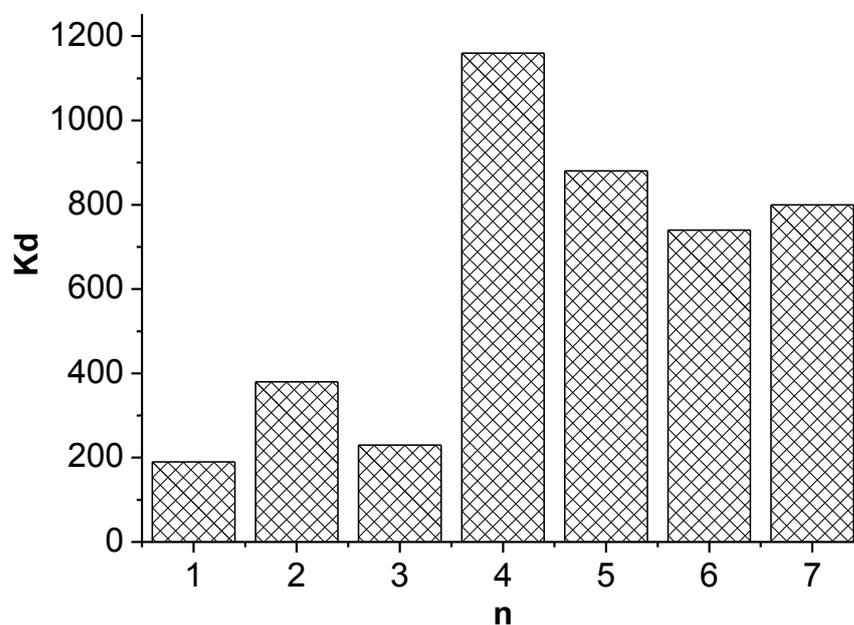
В то же время нагревание сухого остатка экстракта Mo(VI) фосфорилподандом **IX** до 420 °C сопровождается двумя ступенями разложения, которым соответствует два экзоэффекта (Рис. 49). При нагревании сухого остатка экстракта Mo(VI) до температуры выше 450 °C происходит воспламенение и полная деструкция данного образца. Наибольшая скорость разложения экстракта Mo(VI) фосфорилподандом **IX** наблюдается при 330,09 °C (Рис.49).



**Рис. 49** Термограмма сухого остатка экстракта Mo(VI) фосфорилподандом **IX**

### 4.3 Влияние строения фосфорилподандов на сорбцию Mo(VI)

С целью изучения влияния числа этиленгликолевых звеньев в фосфорилподандах I-VII - полуэфиров дифосфоновых кислот на сорбционные характеристики комплексообразующих сорбентов импрегнированного типа, были изготовлены сорбенты с одинаковым (33%-ным) содержанием этих соединений. В качестве матрицы применялся сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500. Первичное тестирование сорбции Mo(VI) изготовленными сорбентами проводили на модельном растворе молибдата аммония в 0.2 М HNO<sub>3</sub> методом экстракционной хроматографии по значениям величин динамических коэффициентов распределения Mo(VI) ( $K_d$ ), полученных в результате обработки фронтальных выходных кривых, как описано в разделе 2.7. Зависимость  $K_d$  Mo(VI) от длины полиэфирной цепи для комплексообразующих сорбентов, изготовленных на основе фосфорилподандов I-VII, имеет максимум при n=4 (Рис. 50).



**Рис. 50** Зависимость коэффициентов распределения Mo(VI) ( $K_d$ ) от числа полиэфирных звеньев цепи (n)

50 мг сорбента; концентрация Mo(VI) в 0,2 М HNO<sub>3</sub> 5 мг/л; скорость пропускания раствора: 1 мл/мин

Следует отметить, что аналогичные экстремальные зависимости значений коэффициентов распределения от числа полиэфирных звеньев наблюдались ранее при исследовании экстракции Sc(III) [112] и Pd(II) [111] из хлоридных растворов, следовых количеств Au(III) [155] и Re(VII) [156] фосфорилсодержащими подандами нейтрального типа в дихлорэтаноле.

Хотя максимальным значением  $K_d$  обладает сорбент, изготовленный на основе производного тетраэтиленгликоля **IV**, в качестве "базовой" структуры для дальнейшей оптимизации было выбрано синтетически более доступное производное диэтиленгликоля **II**. Однако это соединение весьма ограничено растворимо в большинстве органических растворителей, при этом склонно выпадать из растворов в виде кристаллов, поэтому при изготовлении импрегнированных сорбентов очень трудно получить его однородную пленку на поверхности полимерного носителя, что, в свою очередь, негативно сказывается на сорбционных свойствах материалов, получаемых на его основе. Поэтому, основным направлением модификации структуры фосфорилподанда **II** стало уменьшение температуры плавления и повышение растворимости в органических средах, что и было реализовано путем введения алкильных заместителей в бензольное кольцо (фосфорилподанды **IX**, **XI**) и увеличением длины алкоксильного заместителя при фосфорильной группе (соединение **XII**).

Значения  $K_d$  Mo(VI) для сорбентов, изготовленных на основе как фосфорилподандов **II**, **IX**, **XI**, **XII** – двухосновных дифосфоновых кислот, нейтрального типа **XIII**, **XIV**, так и для тетраосновной дифосфоновой кислоты **XV** представлены в таблице.1. Здесь же для сравнения приведено значение  $K_d$  Mo(VI) для сорбента, изготовленного на основе карбоксилсодержащего аналога соединения **II**.

Максимальное значение  $K_d = 4470$  получено при выделении Mo(VI) сорбентом, импрегнированным фосфорилподандом **XII**. Однако, исходя из особенностей получения и применения, фосфорилподанд **IX** оказался наиболее перспективным для использования в качестве экстрагента в составе сорбента

импрегнированного типа для извлечения Mo(VI) из азотнокислых растворов. Следует отметить, что минимальные значения  $K_d$  получены для сорбентов, импрегнированных как нейтральными фосфорилодандами XIII, XIV и дифосфоновой кислотой XV, так карбоксильным аналогом соединения II (Табл.1).

*Таблица 1*

**Значения коэффициентов распределения Mo(VI) ( $K_d$ ) для фосфорилодандов различного строения**

*50 мг сорбента: содержание комплексообразующего соединения в сорбенте 33%; носитель LPS-500, 100-150 мкм; концентрация Mo(VI) в 0,2 М HNO<sub>3</sub> 5 мг/л; расход 1 мл/мин*

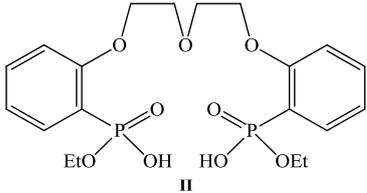
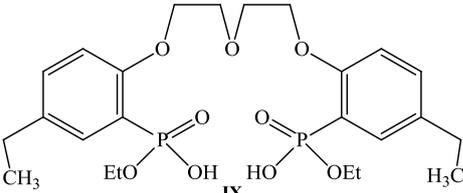
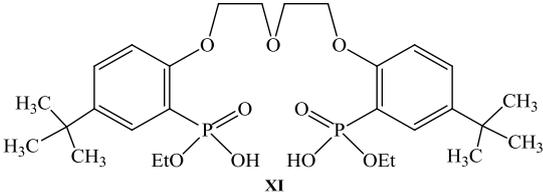
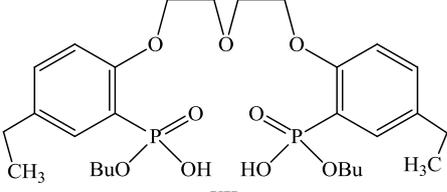
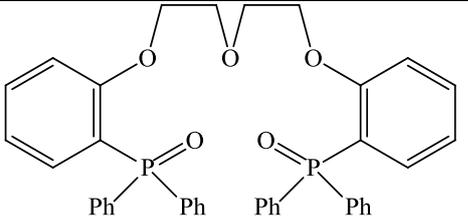
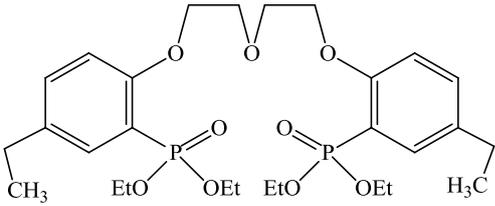
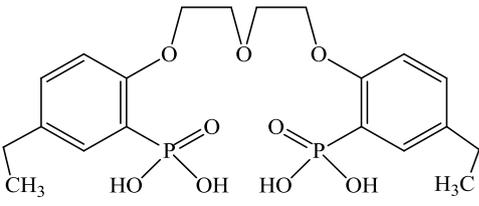
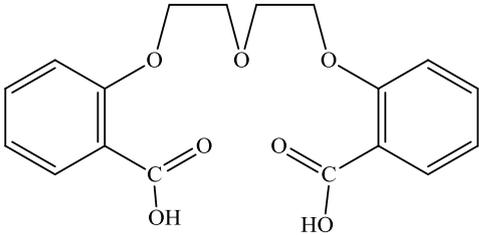
Структура фосфорилоданда	$K_d$ Mo(VI)
 <p style="text-align: center;">II</p>	400
 <p style="text-align: center;">IX</p>	3700
 <p style="text-align: center;">XI</p>	2720
 <p style="text-align: center;">XII</p>	4470

Таблица 1 (Продолжение)

 <p style="text-align: center;">XIII</p>	360
 <p style="text-align: center;">XIV</p>	360
 <p style="text-align: center;">XV</p>	390
	150

#### 4.4. Оптимизация состава сорбентов, и условий извлечения Mo(VI) разработанными сорбентами

##### 4.4.1. Выбор материала носителя

С целью поиска оптимального носителя на основе фосфорилподанда IX и различных пористых материалов (таунит, сополимер стирола с дивинилбензолом, силикагели различных марок), были приготовлены сорбенты с одинаковым (33%-ным) содержанием экстрагента. Результаты сорбции Mo(VI) этими сорбентами из 0,2 М HNO<sub>3</sub> приведены в таблице 2. Наибольшие значения K<sub>d</sub> получены при использовании в качестве носителя сополимера стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 (удельная поверхность 570.6 м<sup>2</sup>/г, диаметр частиц 100-150 мкм, суммарный объем пор 0.81 см<sup>3</sup>/г), дополнительными преимуществами которого являются химическая стойкость в растворах щелочей и кислот, механическая прочность и низкое гидравлическое сопротивление. Поэтому именно этот носитель использовали в дальнейшей работе для получения сорбентов. При этом установлено, что сополимерстирола с дивинилбензолом марки LPS-500 способен сорбировать до 80 вес. % фосфорилподанда IX.

*Таблица 2*

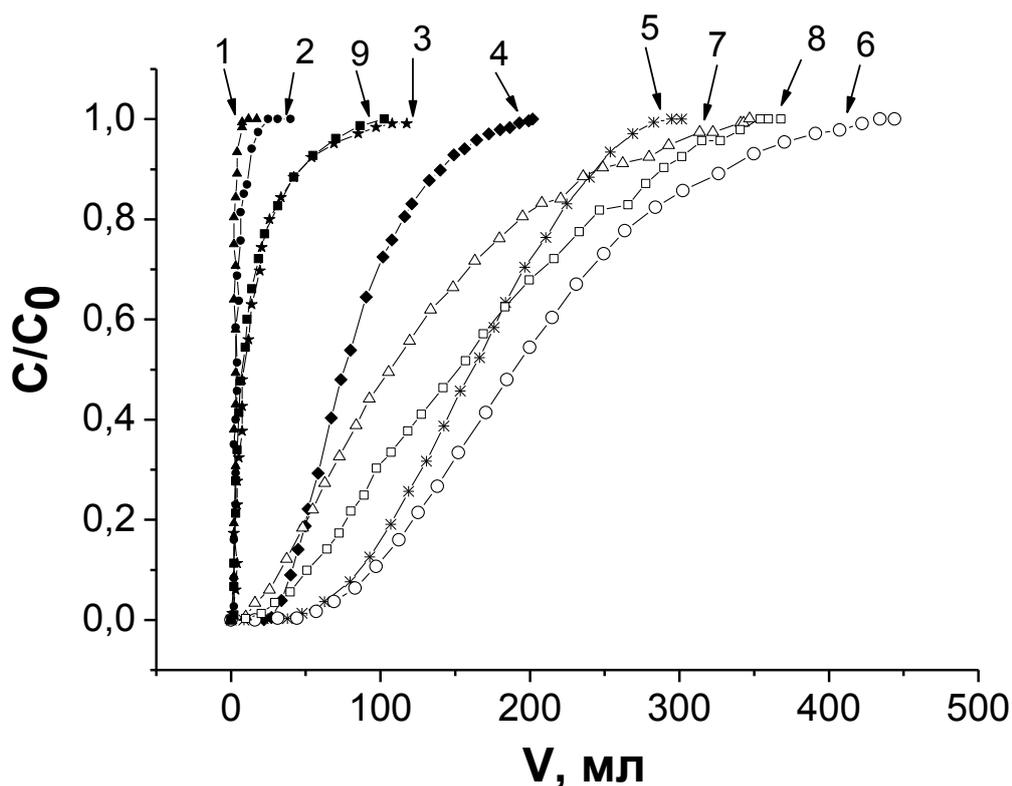
*Коэффициенты распределения (K<sub>d</sub>) Mo(VI), полученные на сорбентах с различными носителями*

*50 мг сорбента; 33% соединения IX; концентрация Mo(VI) в 0,2 М HNO<sub>3</sub> 5 мг/л; расход 1 мл/мин*

Носитель	K <sub>d</sub> Mo(VI)
Таунит	210
Силикагель «Эксклюзив»	470
Силикагель, полученный пиролизом рисовой шелухи	910
Силикагель для хроматографии	1040
Сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500	3700

#### 4.4.2. Оптимизация количества экстрагента (фосфорилподанда) в сорбенте

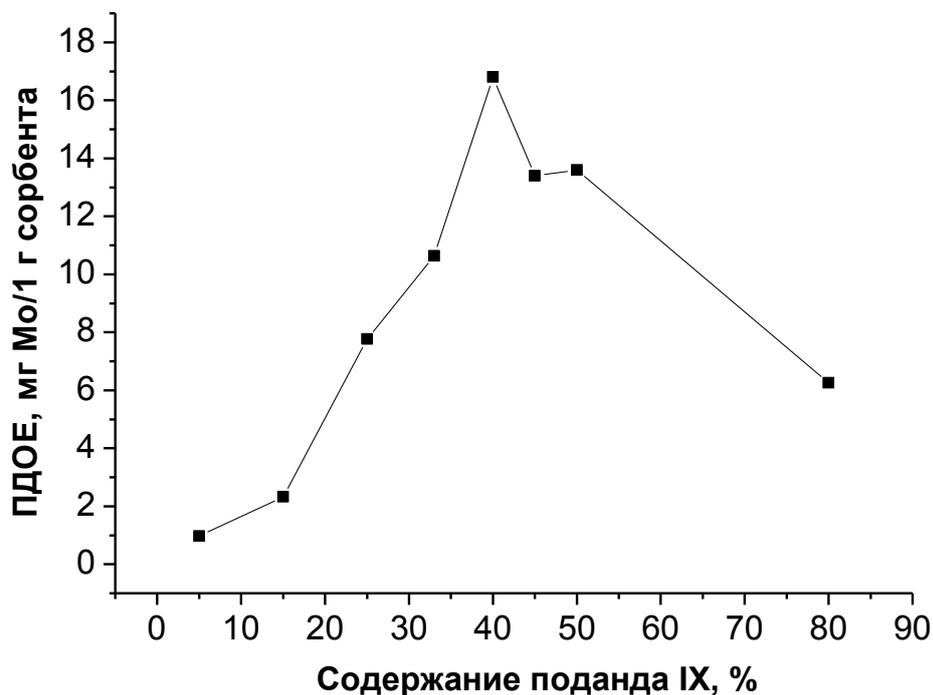
По фронтальным выходным кривым, полученным для сорбентов с различным процентным содержанием соединения IX (Рис. 51), рассчитаны значения полных динамических объемных емкостей (ПДОЕ) этих сорбентов (Рис. 52).



**Рис. 51** Фронтальные выходные кривые Mo(IV), полученные для сорбентов с различным процентным содержанием этого соединения IX  
1 — чистый носитель (LPS-500); 2 — 5%; 3 — 15%; 4 — 25%; 5 — 33%; 6 — 40%; 7 — 45%; 8 — 50%; 9 — 80%

Установлено, что наибольшее значение ПДОЕ по Mo(VI) достигаются при содержании соединения IX в сорбенте равном 40% (Рис.52). Дальнейшее увеличение количества поданда IX приводит к уменьшению значений ПДОЕ, что, вероятно, связано с протеканием полислойной адсорбцией этого соединения в порах и на поверхности носителя, что обусловлено способностью фосфорилподандов кислотного типа образовывать устойчивые агрегаты за счет

межмолекулярных водородных связей, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и РСА этих соединений [143, 157].



**Рис. 52** Влияние процентного содержания фосфорилподанда IX на значения ПДОЕ сорбентов, импрегнированных этим соединением 50 мг сорбента; носитель: LPS-500, 100-150 мкм; концентрация Mo(VI) в 0,2 М HNO<sub>3</sub> 5 мг/л; скорость пропускания 1мл/мин

Получены физико-химические характеристики пористой структуры как чистого носителя - сополимера стирола с дивинилбензолом марки LPS-500, так сорбентов импрегнированного типа с различным процентным содержанием фосфорилподанда IX (Табл. 3).

Таблица 3

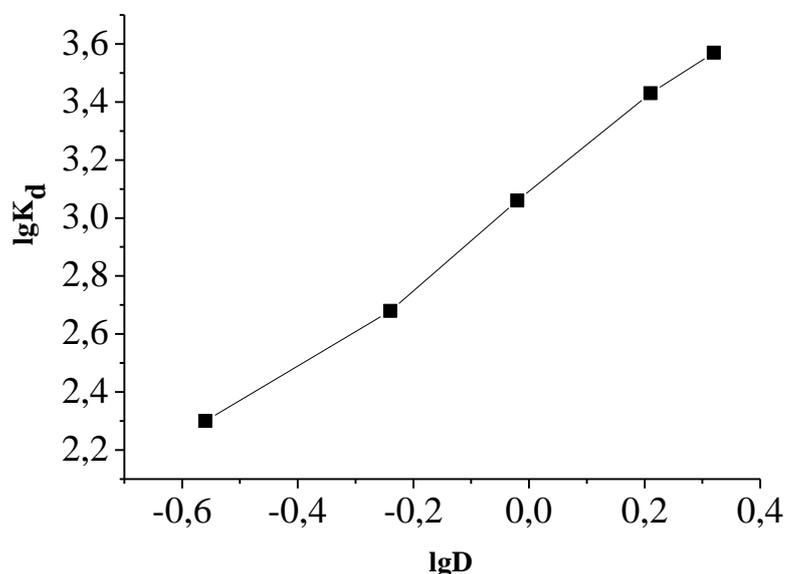
*Характеристики пористой структуры сополимера стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 и сорбентов с различным процентным содержанием фосфорилподанда IX*

<b>Характеристика</b>	<b>Сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500</b>	<b>Сорбент, с 33 %-ным содержанием фосфорилподанда IX</b>	<b>Сорбент, с 50 %-ным содержанием фосфорилподанда IX</b>
<b>Диаметр частиц, мкм</b>	100-150	100-150	100-150
<b>Удельная поверхность по БЭТ, м<sup>2</sup>/г</b>	500,1	300,1	200,2
<b>Характеристическая энергия адсорбции бензола, кДж/моль</b>	10,6	5,5	8,2
<b>Объем микропор, см<sup>3</sup>/г</b>	0,18	0,11	0,04
<b>Объем мезопор, см<sup>3</sup>/г</b>	0,63	0,51	0,49
<b>Суммарный объем пор, см<sup>3</sup>/г</b>	0,81	0,62	0,53

#### 4.5. Оптимизация условий извлечения Mo(VI).

Методом жидкостной экстракции установлено, что коэффициент распределения Mo(VI) убывает с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$  0 до 1 моль/л, а затем снова возрастает при дальнейшем увеличении концентрации  $\text{HNO}_3$  до 5 моль/л (Рис. 45). Исходя из этого факта дальнейшие эксперименты по извлечению молибдена с использованием разработанных сорбентов проводили при концентрации  $\text{HNO}_3$  не более 0,5 моль/л. Более того, эта же концентрация  $\text{HNO}_3$  является оптимальной для фотометрического определения Mo(VI) с сульфохлорфенолом С в полученных элюатах [144].

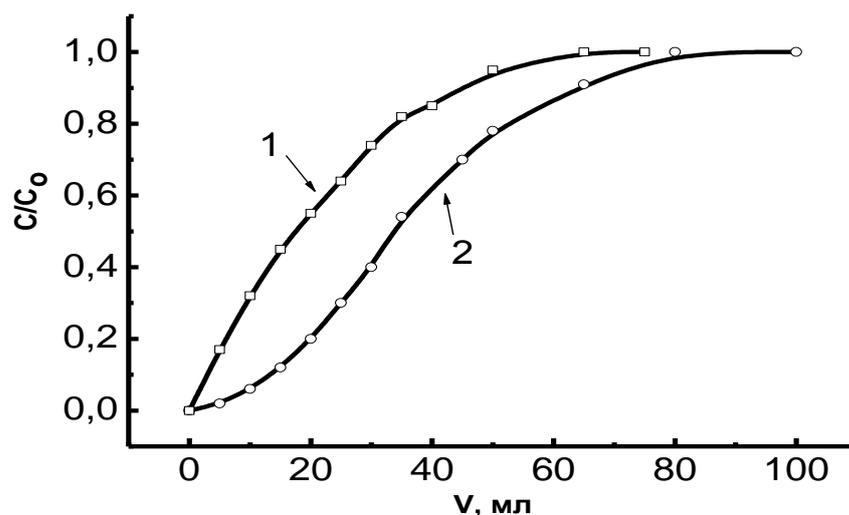
На основании полученных экспериментальных данных установлено, что существует линейная корреляция между значениями коэффициентов распределения Mo(VI) ( $D_{\text{Mo}}$ ) при жидкостной экстракции растворами фосфорилподандов кислотного типа в дихлорэтаноле и величинами коэффициентов распределения ( $K_d$ ) при сорбции Mo(VI) импрегнированными сорбентами (Рис. 53).



**Рис. 53** Соотношения между коэффициентами распределения ( $K_d$ ) при сорбции Mo(VI) из 0,2 М  $\text{HNO}_3$  сорбентами импрегнированными, 33% фосфорилподандов, и коэффициентами распределения ( $D$ ), полученными при экстракции Mo(VI) 0,01 М растворами фосфорилподандов в дихлорэтаноле

#### 4.6 Сравнение сорбции Mo(VI) на разработанном сорбенте и существующих аналогах

В литературе описаны примеры применения неорганических сорбентов марки «Термоксид», изготовленных на основе гидратированных оксидов циркония, титана и олова, для получения концентратов  $^{99}\text{Mo}$  из азотнокислых сред [159]. К недостаткам сорбентов марки «Термоксид» можно отнести их растворимость в азотной кислоте и низкая селективность к  $^{99}\text{Mo}$  в присутствии технеция, тория, урана, нептуния, плутония и некоторых других осколочных элементов, в результате не всегда удается получить концентрат молибдена необходимого качества. Результаты сравнения сорбции  $^{99}\text{Mo}$  сорбентом с 33% содержанием фосфорилподанда **IX** и сорбентом марки «Термоксид-Т5», применяемым для выделения  $^{99}\text{Mo}$  на ПО «МАЯК» приведены на рисунке 54.



**Рис. 54 Фронтальные выходные кривые Mo(VI). 1-600 мг Термоксида-Т5; 2-580 мг сорбента, содержащего 33% поданда IX, носитель – LPS-500; концентрация Mo(VI) в 1 М HNO<sub>3</sub>, 50 мг/л; скорость пропускания раствора 1 мл/мин**

Установлено, что значения  $K_d$  Mo(VI) для Термоксида Т5 и сорбента, импрегнированного 33% фосфорилподанда **IX**, составляют 26,7 и 58,6 соответственно. ПДОЕ сорбента, содержащего 33% фосфорилподанда **IX**, в данных условиях составляет 8,62 мг Mo/1г сорбента, что в два раза превышает ПДОЕ сорбента «Термооксид Т5».

#### 4.7 Апробация разработанного сорбента на ПО «Маяк»

Методом экстракционной хроматографии исследован процесс селективного извлечения  $^{99}\text{Mo}$  из маточных азотнокислых растворов, полученных после первичного отделения урана (Рис.55, 56).

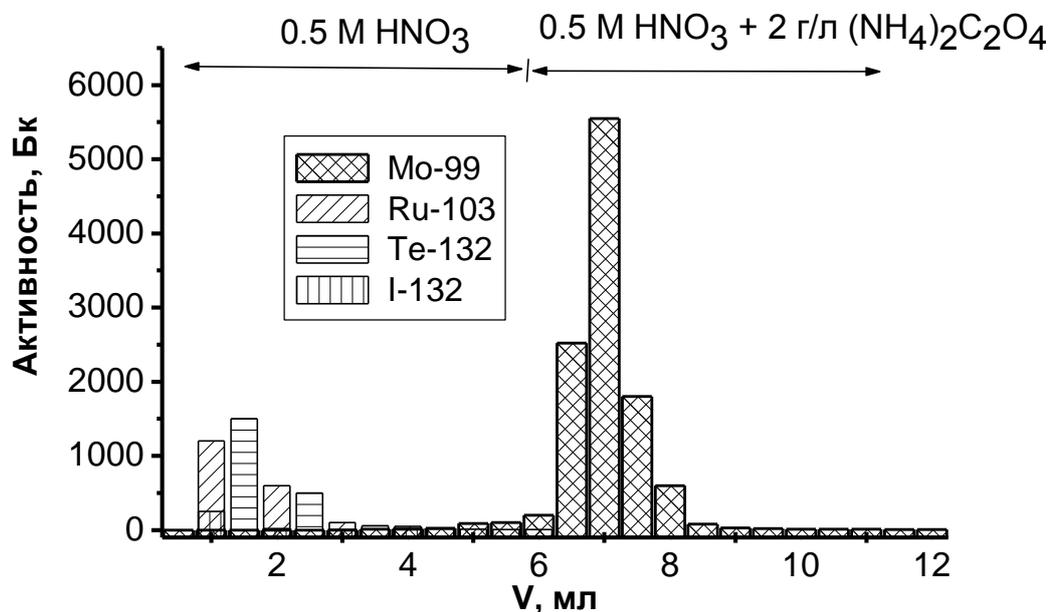
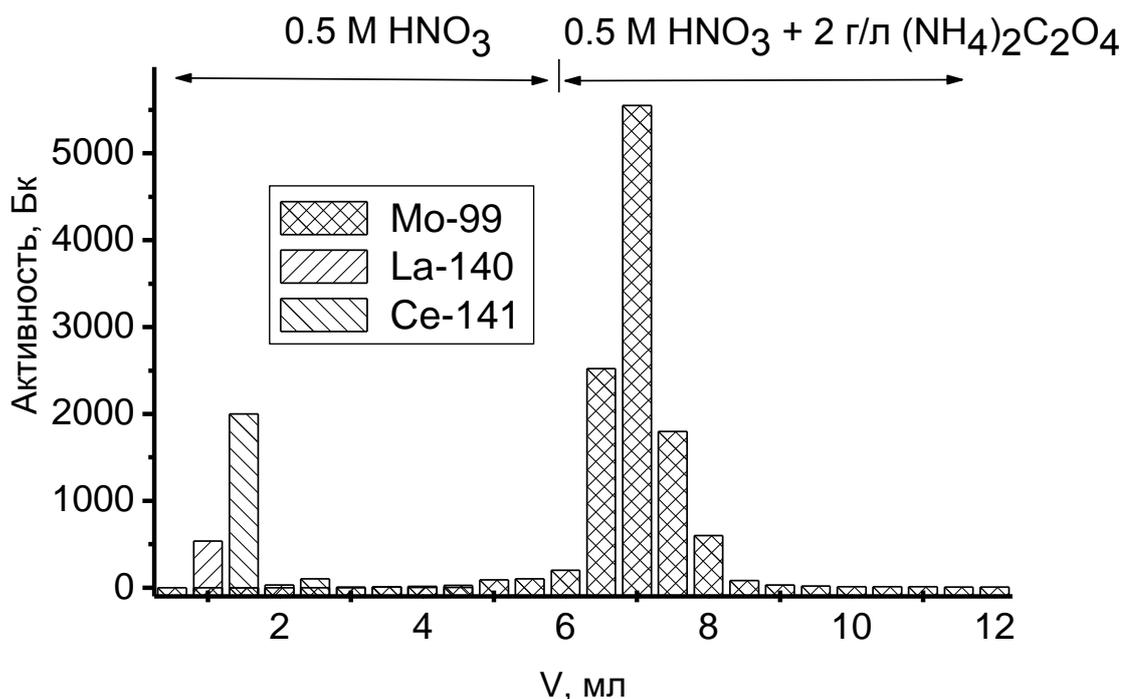


Рис. 55 Разделение  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{132}\text{Te}$  и  $^{132}\text{I}$

120 мг сорбента: 33% фосфорилподанда IX; носитель: LPS-500 40-70 мкм; расход элюента 0,5 мл/мин]

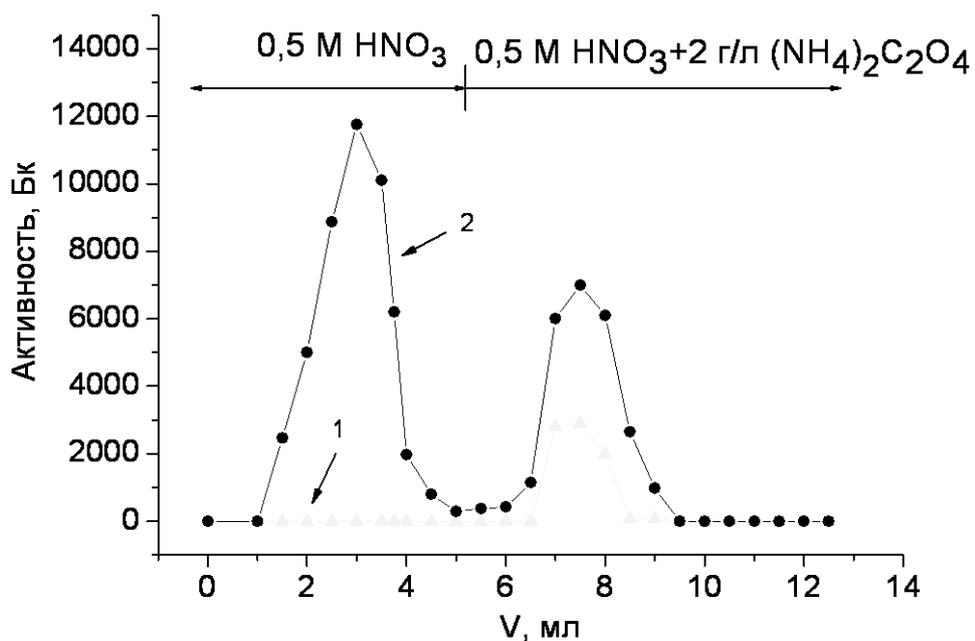
Установлено, что изотопы  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{132}\text{Te}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{141}\text{Ce}$  слабо сорбируются на колонке с сорбентом, содержащим 33% фосфорилподанда IX, и количественно вымываются 0,5 М  $\text{HNO}_3$ , при этом проскока  $^{99}\text{Mo}$  не наблюдается. Элюирование сорбированного  $^{99}\text{Mo}$  количественно осуществляется раствором оксалата аммония в 0,5 М  $\text{HNO}_3$  (Рис. 55, 56). Технологический выход  $^{99}\text{Mo}$  составил 99,3%.



**Рис. 56** Разделение  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{140}\text{La}$  и  $^{141}\text{Ce}$

120 мг сорбента: 33% фосфорилподанда IX; носитель: LPS-500 40-70 мкм; расход элюента 0,5 мл/мин

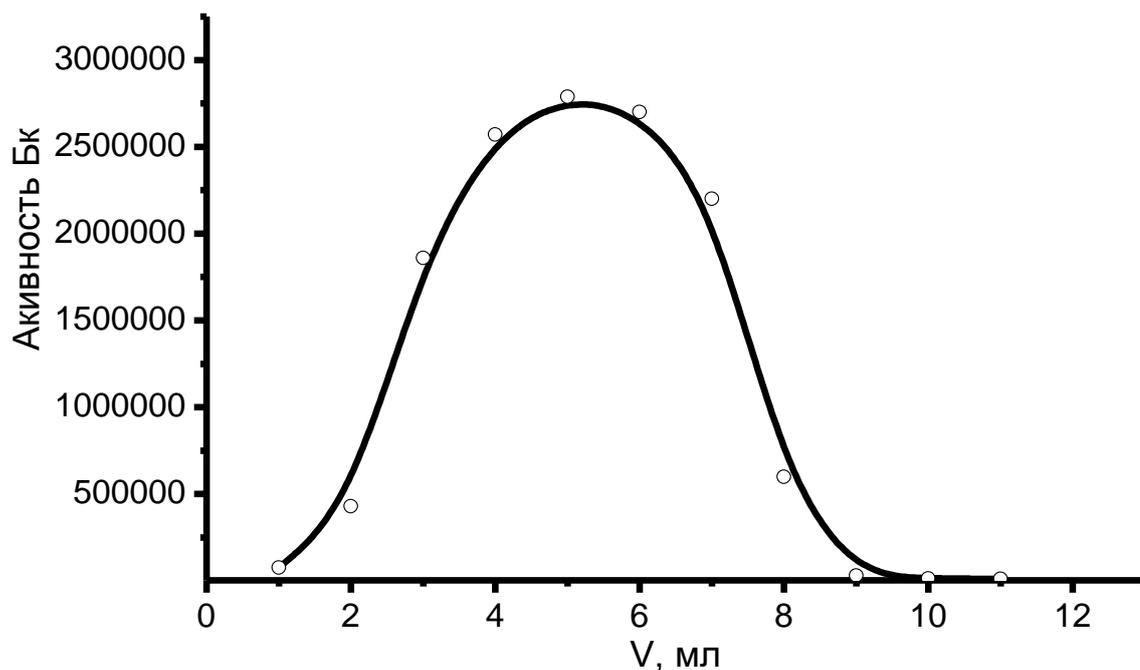
Изучено разделение  $^{99}\text{Mo}$  и его дочернего изотопа  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  на сорбенте, импрегнированном 33% фосфорилподанда IX (Рис. 57). Установлено, что  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , непрерывно образующийся из  $^{99}\text{Mo}$ , элюируется 0,5 М  $\text{HNO}_3$ , а  $^{99}\text{Mo}$  в этих условиях прочно удерживается сорбентом, что дает возможность разделения  $^{99}\text{Mo}$  и  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  в этих условиях.



**Рис. 57** Элюирование 1 -  $^{99}\text{Mo}$  и 2 -  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  на сорбенте, импрегнированном 33% фосфорилподанда IX

Еще одной потенциальной возможностью практического применения разработанного нами экстракционно-хроматографического материала является его использование в хроматографических генераторах радиоизотопов, в частности в генераторе  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ , в котором в настоящее время, как правило, применяют окись алюминия [160]. Для оценки возможности использования разработанного нами сорбента в генераторах  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  пробу раствора  $^{99}\text{Mo}$  в 0,5 моль/л  $\text{HNO}_3$ , очищенную от осколочных элементов, вводили в колонку с сорбентом, предварительно промытую 0,9%  $\text{NaCl}$  для удаления воздуха. Так как объем введенной в колонку пробы раствора  $^{99}\text{Mo}$  в 0,5 моль/л  $\text{HNO}_3$  составлял всего 50 мкл, что значительно меньше свободного объема колонки (1 мл), то нейтрализация пробы раствора  $^{99}\text{Mo}$  не проводилась. Установлено, что  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  количественно элюируется физиологическим раствором (0,9%-ным  $\text{NaCl}$ ) (Рис. 58), который обычно используется в генераторах  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  медицинского назначения [161], что подтверждает потенциальную возможность использования разработанного нами сорбента в хроматографических

генераторах  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Активность элюата  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  составила  $3 \div 5 \cdot 10^6$  Бк, однако окончательные выводы о пригодности синтезированного сорбционного материала для решения данной задачи могут быть сделаны только после проведения полномасштабных экспериментов по зарядке генераторов, проверки требуемых номиналов и исследования клиникобиохимических показателей получаемых элюатов  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .



**Рис. 58** Кривая элюирования  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  0,9% NaCl

Таким образом, в результате проведенных экспериментов был разработан, оптимизирован и, впоследствии, запатентован состав экстракционно-хроматографического материала импрегнированного типа для селективного извлечения  $^{99}\text{Mo}$  из облученного уранового топлива, в котором в качестве комплексообразующего соединения использовался фосфорилподанд кислотного типа - 1,5-бис(2-оксиэтоксифосфори-4-этилфеноксид)-3-оксапентан (соединение **IX**), а в качестве инертного носителя – сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 [162].

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние строения фосфорилподандов на сорбционные свойства сорбентов, импрегнированных этими соединениями. Показано, что зависимость значений коэффициентов распределения Mo(VI) от длины полиэфирной цепи фосфорилподанда имеет экстремальный характер. Кроме того значения коэффициентов распределения Mo(VI) возрастают при введении этильных заместителей в бензойное кольцо и при замене оксиэтильного радикала на оксибутильный при фосфорильной группе в молекулах фосфорилподандов.
2. Методом жидкостной экстракции, ИК-спектроскопии и масспектрометрии установлен стехиометрический состав комплекса Mo(VI) с 1,5-бис[(2-оксиэтоксифосфосфорил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентаном (фосфорилподанд **IX**), и показано участие фосфорильной группы данного фосфорилподанда в комплексообразовании с Mo(VI).
3. Установлено влияние природы носителя на сорбционную способность сорбента на основе наиболее эффективного фосфорилподанда - 1,5-бис[(2-оксиэтоксифосфосфорил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентана, по отношению к Mo(VI) в азотнокислых растворах. Показано, что наибольшие значения коэффициентов распределения Mo(VI) достигаются при использовании в качестве носителя сополимера стирола с дивинилбензолом.
4. Определены оптимальные условия сорбции (концентрация HNO<sub>3</sub>, процентное содержание фосфорилподанда) Mo(VI) на сорбенте, импрегнированном 1,5-бис[(2-оксиэтоксифосфосфорил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентана, и определена ПДОЕ данного сорбента по Mo(VI) в этих условиях.
5. Показана возможность использования разработанного сорбента для выделения и очистки <sup>99</sup>Mo от сопутствующих примесных радионуклидов из технологических проб ФГУП ПО «Маяк». Установлено, что по значению коэффициента распределения Mo(VI) разработанный сорбент превосходит сорбент марки «Термоксид».

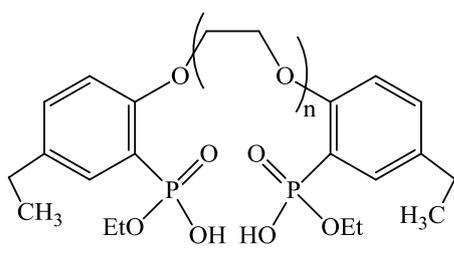
6. Оценена возможность использования разработанного сорбента в хроматографических генераторах  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Установлено, что  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  с данного сорбента количественно элюируется 12 мл 0,9%-ного  $\text{NaCl}$ , при этом активность полученного элюата  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  составила  $3\div 5 \cdot 10^6$  Бк.

7. Разработан, оптимизирован и, впоследствии, запатентован состав сорбента, импрегнированного фосфорилподандом кислотного типа, для селективного извлечения  $^{99}\text{Mo}$  из облученного уранового топлива.

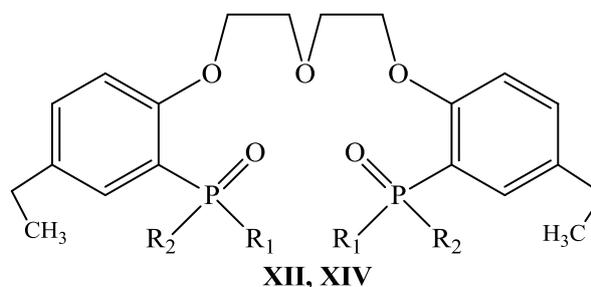
# ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ ИМПРЕГНИРОВАННОГО ТИПА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

## 5.1 Введение

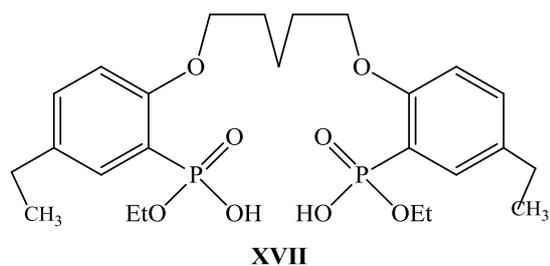
Редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение во многих областях промышленности, таких как металлургия, радиоэлектроника, приборостроение, атомная техника, машиностроение, производство лаков и красок, изготовление люминофоров и катализаторов, стеклянной промышленности и медицине. Ввиду близости физических и химических свойств РЗЭ их разделение и выделение в индивидуальном виде является сложной задачей, для решения все чаще используются экстракционно-хроматографические технологии с применением селективных к РЗЭ сорбционных материалов. В настоящей главе приведены результаты исследований по разделению ряда РЗЭ с использованием сорбентов импрегнированного типа, в которых в качестве экстрагентов использовали фосфорилподанды, различающиеся длиной полиэфирной цепи (соединения VIII-X) и строением заместителей при атоме фосфора (IX, XII, XIV и XVII) (Рис. 59). При этом в качестве носителя использовался сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 с размером частиц 40-70 мкм, который в отсутствие экстрагента не сорбирует РЗЭ. Выбор этих соединений основан на результатах исследования жидкостной экстракции РЗЭ фосфорилподандами кислотного типа [140-142] и высоким сродством данных соединений к сополимеру стирола с дивинилбензолом.



VIII n=1; IX n=2; X n=3



XII R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=OBu; XIV R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=OOct

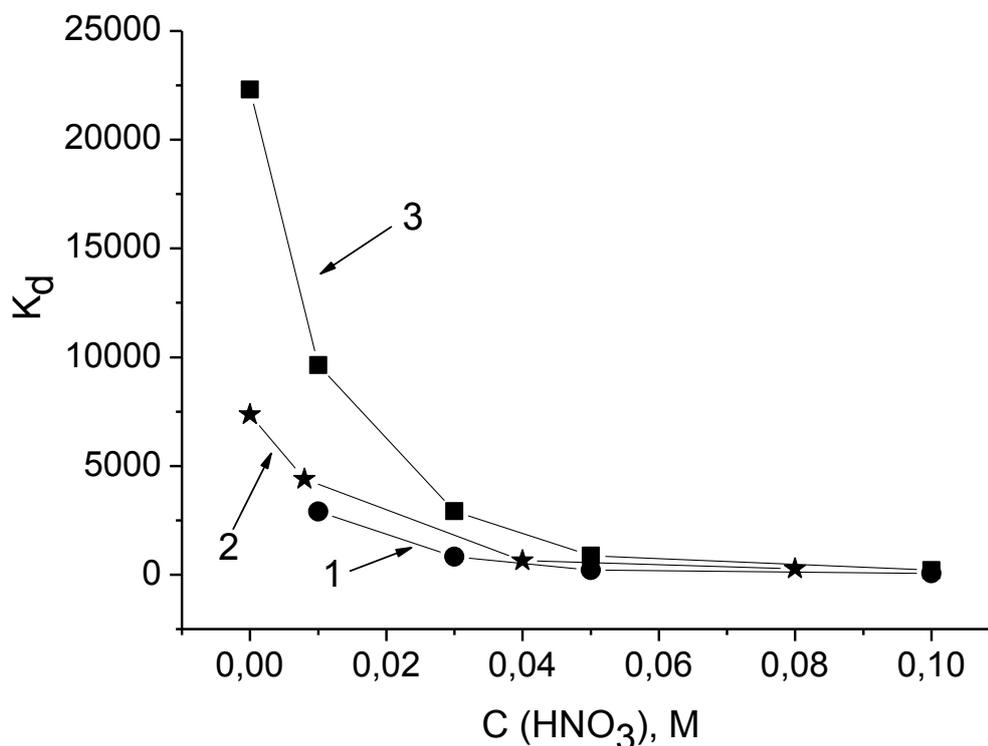


**Рис. 59 Структурные формулы фосфорилподандов VIII-X, XII, XIV и XVII**

При этом в литературе практически отсутствуют сведения об использовании фосфорилподандов кислотного типа в качестве экстрагентов в сорбентах импрегнированного типа для разделения и концентрирования РЗЭ. Описано лишь применение соединений данного класса в сорбентах для селективного разделения U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu(IV) [163].

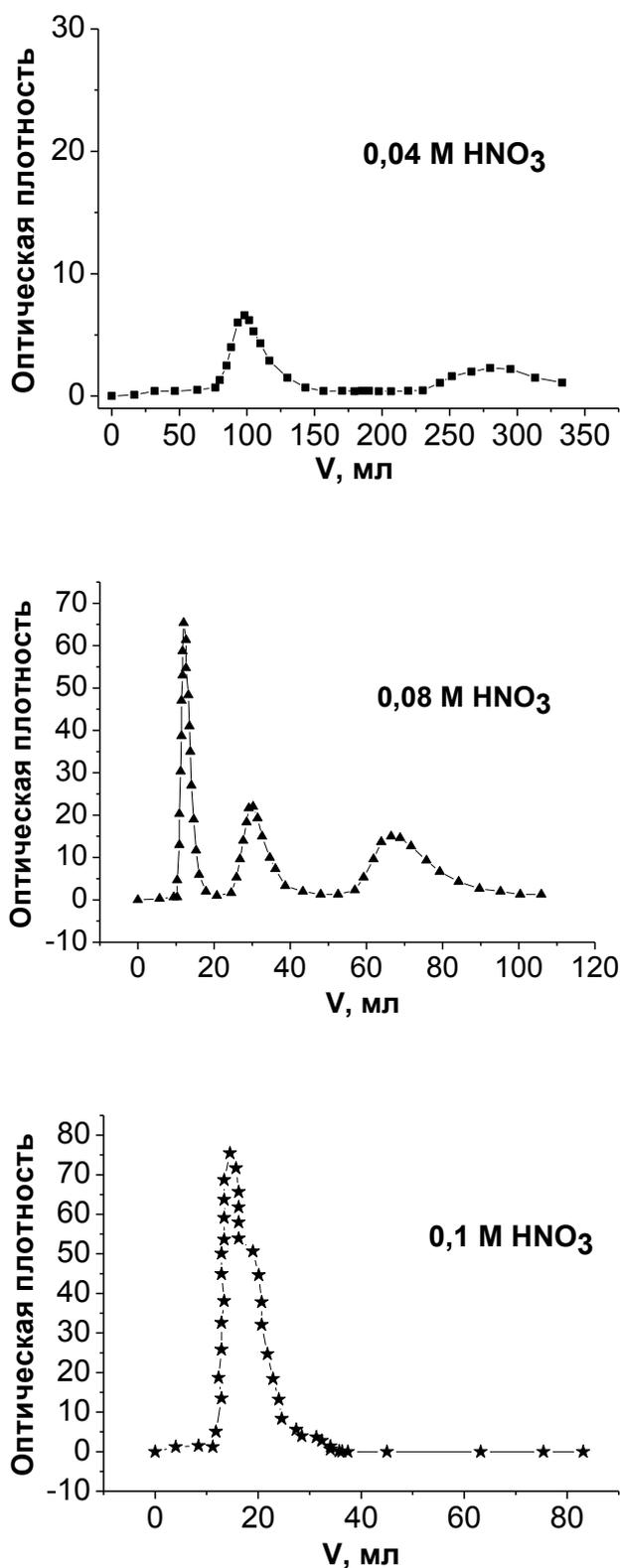
## 5.2 Разработка сорбентов импрегнированного типа для выделения редкоземельных элементов из азотнокислых растворов

С целью определения оптимальных условий разделения La(III), Nd(III) и Sm(III) изучено влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  в элюенте на значения динамических коэффициентов распределения ( $K_d$ ) и на эффективность разделения РЗЭ сорбентом, содержащим 33% соединения IX (Рис. 60). Значения динамических коэффициентов распределения  $K_d$  для La(III), Nd(III) и Sm(III) убывают с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$  и возрастают с повышением порядкового номера в последовательности La(III)<Nd(III)<Sm(III). Подобная картина наблюдалась ранее и при экстракции РЗЭ растворами двухосновной ди(2-этилгексил)бутилендифосфоновой кислоты [139], а также одноосновных диалкилфосфорных, диалкил- или диарилфосфиновых кислот [164].



**Рис. 60** Зависимость динамических коэффициентов распределения ( $K_d$ ) 1 – La(III), 2 – Nd(III) и 3 – Sm(III) от концентрации  $\text{HNO}_3$  100 мг сорбента: 33% фосфорилподанда IX, носитель: LPS-500 40-70 мкм; концентрация РЗЭ 5 мг/л; скорость пропускания раствора 1 мл/мин

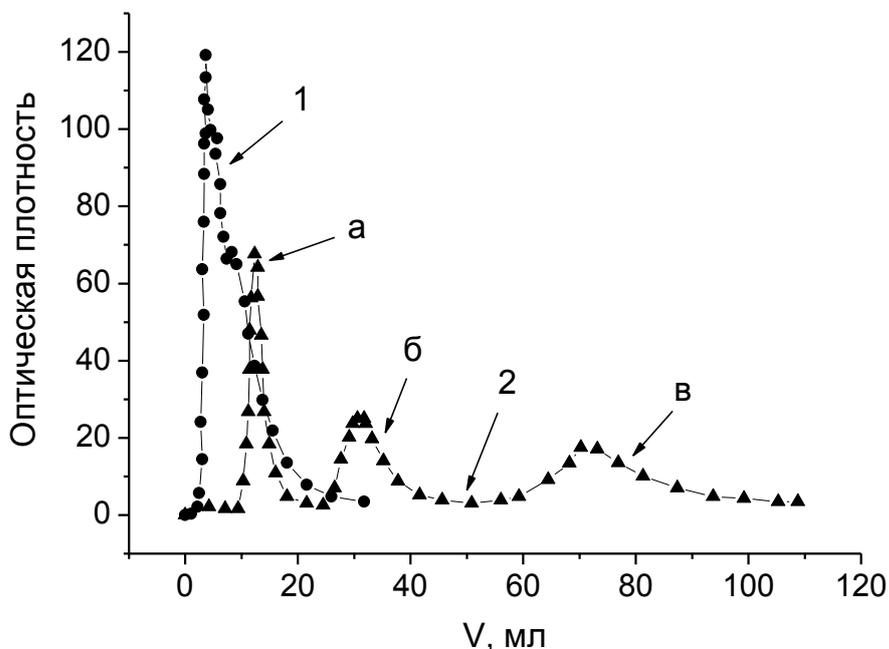
Максимальное различие значений  $K_d$  Nd(III) и Sm(III) достигается в нейтральных и слабокислых средах. При этом значения  $K_d$  Nd(III) и Sm(III) в нейтральной среде (pH~6,5) составляют 7500 и 23000 соответственно, что приводит к сильному удерживанию РЗЭ, что значительно увеличивает время проведения эксперимента по их разделению. При концентрации  $HNO_3$  больше 0,04 моль/л, различия в значениях  $K_d$  La(III), Nd(III) и Sm(III) нивелируется, однако варьируя количество сорбента в колонке и скорость элюирования раствора можно добиться практически количественного разделения РЗЭ и в этих условиях. Так эффективное разделение La(III), Nd(III) и Sm(III) достигается при элюировании колонки 0,08 М  $HNO_3$  при скорости потока 0,5 мл/мин (Рис. 61), при этом факторы разделения пар Nd(III)/La(III) и Sm(III)/Nd(III) составляют 2,46 и 2,25, соответственно. При дальнейшем повышении концентрации  $HNO_3$  в элюенте (более 0,1 моль/л) существенно ухудшает эффективность разделения La(III), Nd(III) и Sm(III).



**Рис. 61** Влияние концентрации HNO<sub>3</sub> на разделение La(III), Nd(III) и Sm(III)

530 мг сорбента: 33% фосфорилподанда IX; носитель: LPS-500 40-70 мкм; проба: 50 мгLa/л +52 мгNd/л+100 мгSm/л; элюент: HNO<sub>3</sub>, 0,5 мл/мин

Содержание экстрагента в сорбенте оказывает существенное влияние на эффективность разделения РЗЭ, при этом оптимальное разделение La(III), Nd(III) и Sm(III) достигается на сорбенте, содержащем 33% соединения IX (Рис. 62).

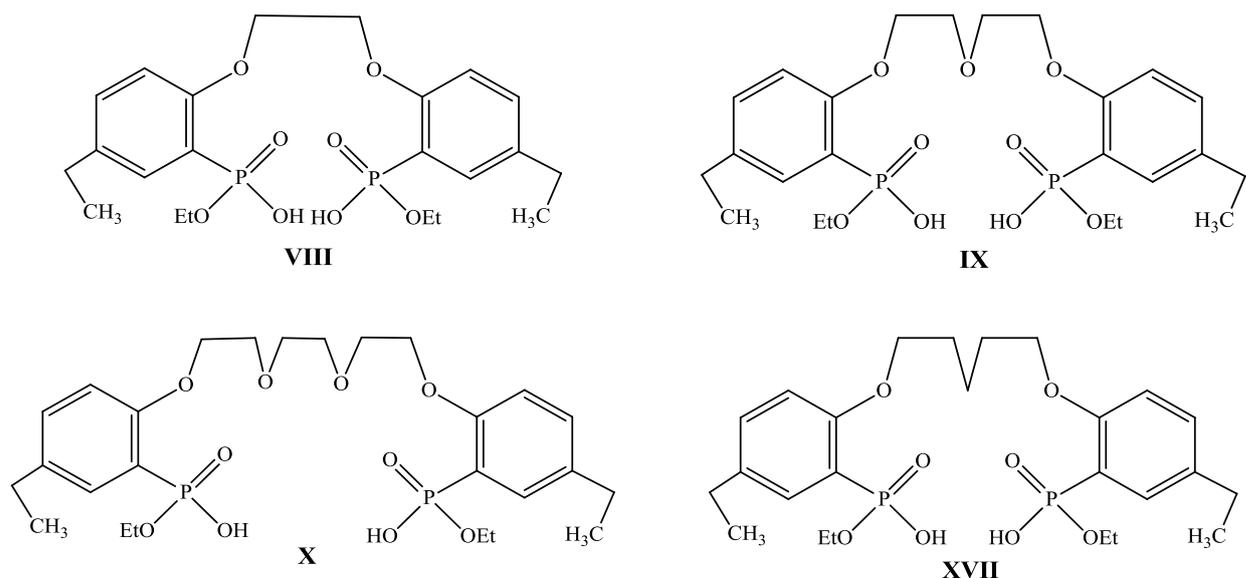


**Рис. 62 Влияние процентного содержания соединения IX на разделение La(III), Nd(III) и Sm(III) в 0,08 М HNO<sub>3</sub>**

529 мг сорбента: носитель LPS-500, 40-70 мкм; проба: 50 мгLa/л + 52 мг Nd/л + 100 мгSm/л, 140 мкл; элюирование: 0,08 М HNO<sub>3</sub>, 0,5 мл/мин  
 1 – 20% соединения IX; 2 – 33% - соединения IX; а – La(III); б – Nd(III); в – Sm(III)

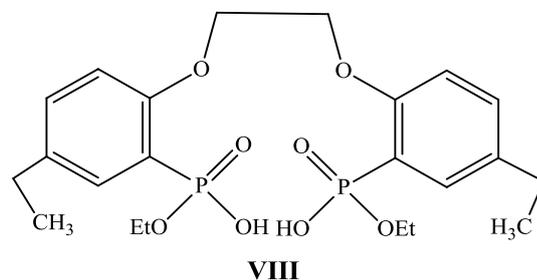
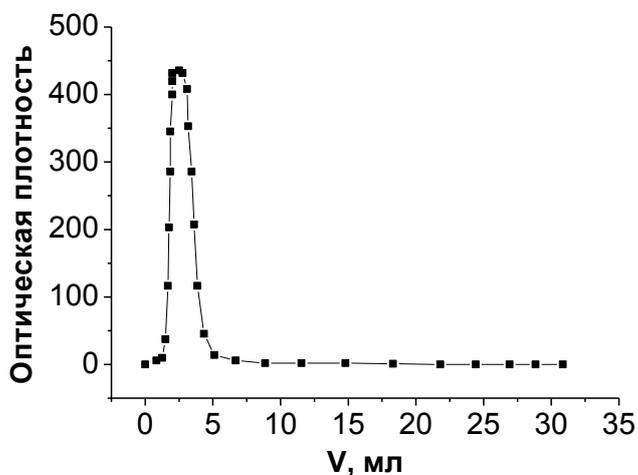
Увеличение содержания фосфорилподанда в сорбенте (более 35%) не приводит к улучшению разделения La(III), Nd(III) и Sm(III), при этом резко возрастает гидродинамическое сопротивление хроматографической колонки, что связано с увеличением количества мелкокристаллической фазы фосфорилподанда IX на поверхности сорбентов, что подтверждается электронными микрофотографиями поверхности гранул этих сорбентов (Рис 63). Мелкокристаллическая фаза фосфорилподанда IX, присутствующая на поверхности сорбентов, по-видимому, представляет собой агрегаты молекул этого соединения, образующиеся за счет межмолекулярных водородных связей,

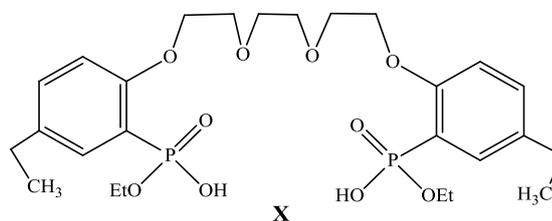
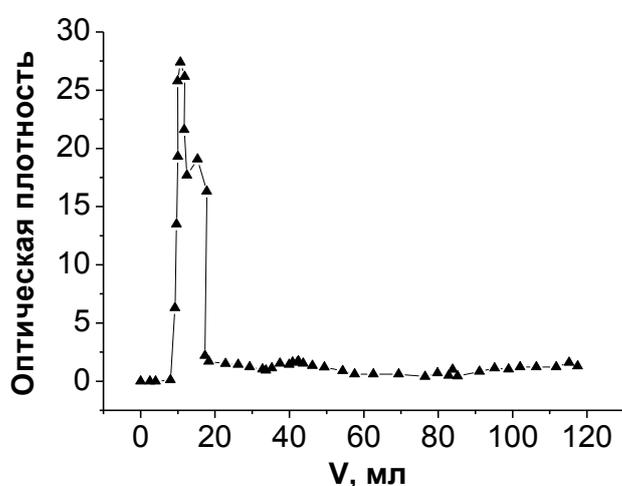
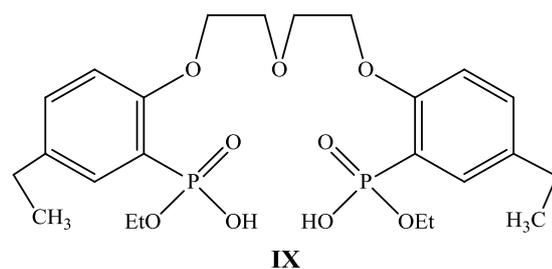
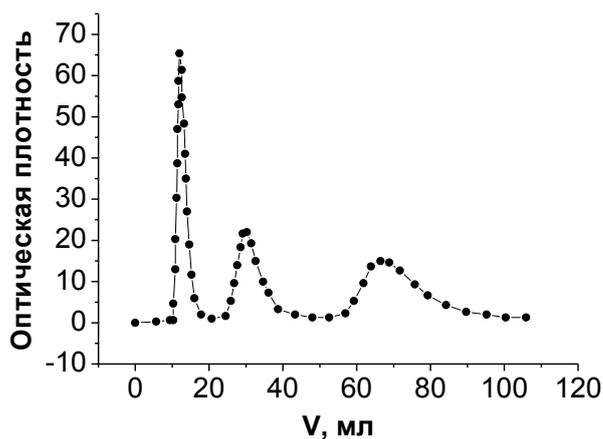




**Рис. 64 Структурные формулы фосфорилподандов кислотного типа**

Для экспериментальной проверки этой гипотезы были получены сорбенты импрегнированного типа с одинаковым (33% - ным) содержанием фосфорилподандов **VIII**, **X** и **XVII** (Рис. 64). По результатам извлечения La(III), Nd(III) и Sm(III) было установлено, что как увеличение (соединение **X**), так и уменьшение длины полиэфирной цепи экстрагента (соединение **VIII**) приводят к практически полной потере способности к разделению La(III), Nd(III) и Sm(III) в 0,08 М HNO<sub>3</sub> соответствующими сорбентами. (Рис. 65).

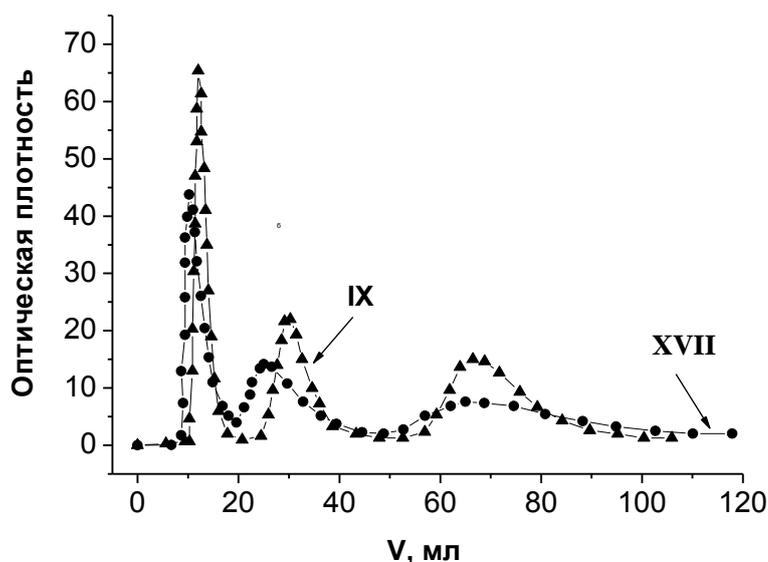




**Рис. 65 Влияние длины полиэфирной цепи фосфорилподандов на разделение La(III), Nd(III) и Sm(III)**

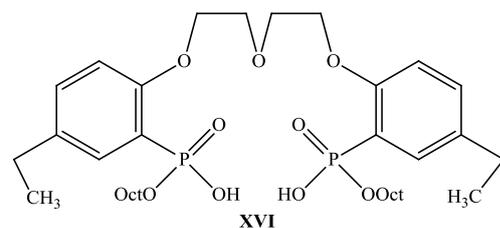
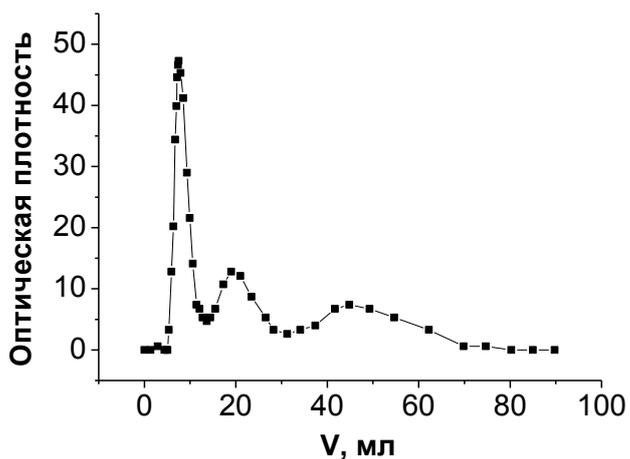
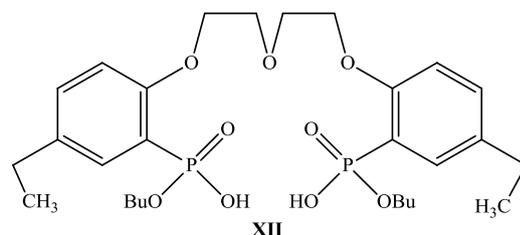
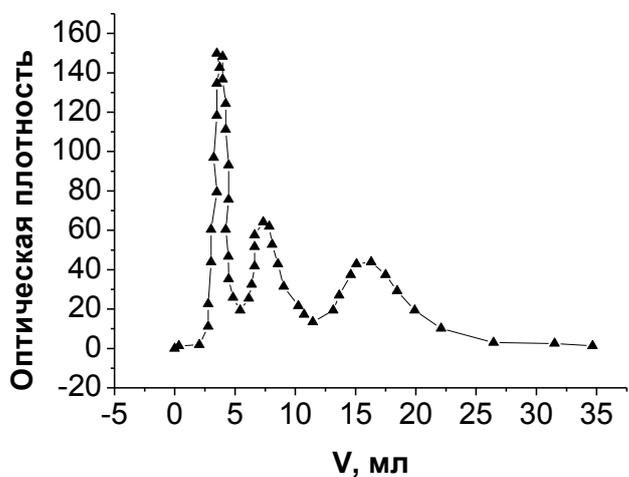
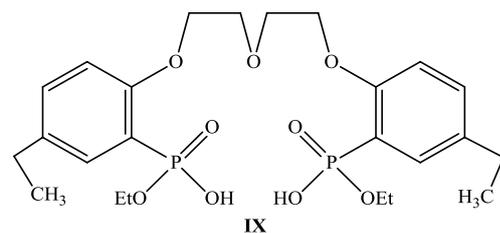
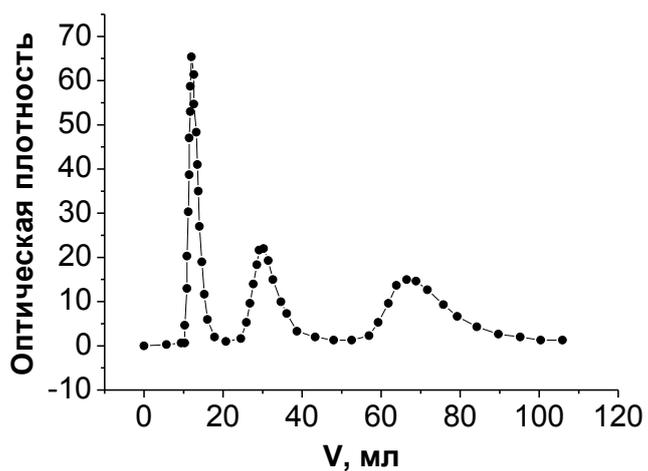
Сорбенты: 33% фосфорилподандов; носитель LPS-500, 40-70 мкм; проба: 50 мгLa/л + 52 мгNd/л + 100 мгSm/л); элюирование: 0,08 М HNO<sub>3</sub>, 0,5 мл/мин

Однако замена центрального атома кислорода в полиэфирной цепи соединения **IX** на CH<sub>2</sub> группу (соединение **XVII**) практически не влияет на разделение Nd(III)/La(III) и Sm(III)/Nd(III) (Рис. 66, Табл. 4).



**Рис. 66** Разделение  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  и  $\text{Sm(III)}$  на сорбентах импрегнированных фосфорилподандами **IX** и **XVII**

Варьирование заместителей при фосфорильной группе в молекулах фосфорилподандов с диэтиленгликолевой цепочкой (соединения **IX**, **XII** и **XVI**) оказывает существенное влияние на разделение  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  и  $\text{Sm(III)}$  сорбентами, импрегнированных этими соединениями (Рис. 67). Так сорбент, содержащий 33% фосфорилподанда **XII** с оксибутильными заместителями при фосфорильной группе по эффективности разделения  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  и  $\text{Sm(III)}$  существенно уступает сорбенту, импрегнированному фосфорилподандом **IX** (Табл. 4), а замена в соединении **IX** оксиэтильных заместителей на более липофильные оксиоктильные (соединение **XVI**) приводит к значительному улучшению разделения выбранных РЗЭ (увеличивает значения факторов разделения пар  $\text{Nd(III)/La(III)}$  и  $\text{Sm(III)/Nd(III)}$  (Табл. 4) и уменьшает время проведения процесса разделения), что вероятно, связано с тем, что фосфорилподанд **XVI**, в отличие от **IX**, при комнатной температуре представляет собой вязкое масло, которое распределяется по поверхности носителя в виде тонкой пленки, что ускоряет процесс разделения РЗЭ и способствует уменьшению гидродинамического сопротивления хроматографической колонки.



**Рис. 67** Влияние строения заместителей при фосфорильной группе на разделение La(III), Nd(III) и Sm(III) в 0,08 М HNO<sub>3</sub>

Сорбенты: 33% фосфорилподандов; носитель LPS-500, 40-70 мкм; проба: 50 мгLa/л + 52 мгNd/л +100 мгSm/л; элюирование: 0,08 М HNO<sub>3</sub>, 0,5 мл/мин

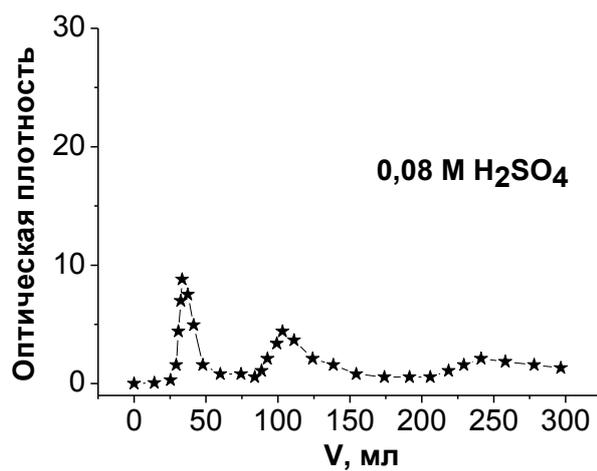
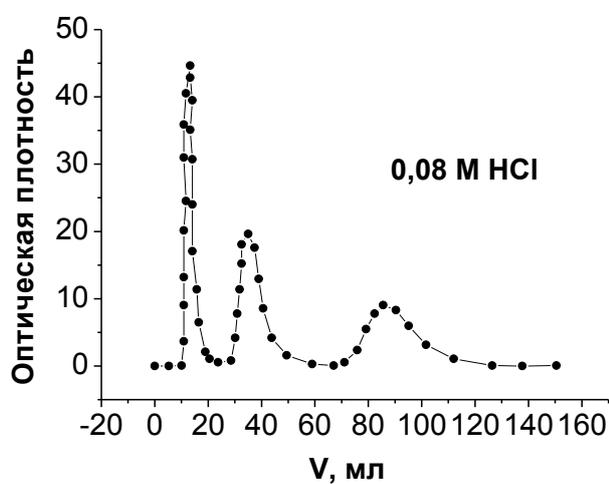
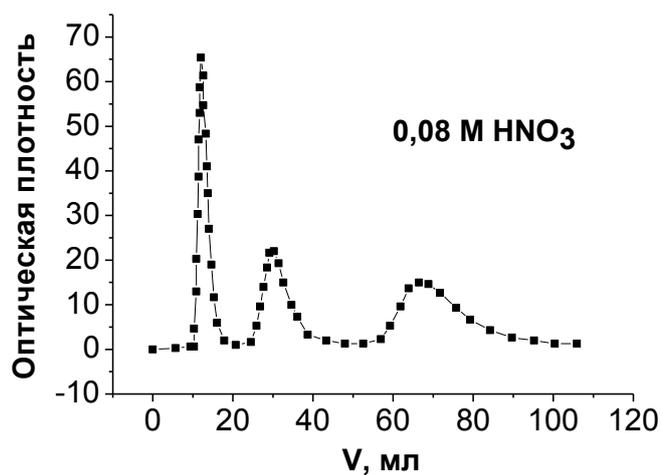
Несмотря на то, что наиболее эффективное разделение выбранных РЗЭ реализовано на сорбенте, импрегнированном фосфорилподандом **XVI**, ввиду сложности его синтеза при получении укрупненных опытных партий сорбентов для разделения РЗЭ в качестве экстрагента использовали соединение **IX**.

**Таблица 4**  
**Значения факторов разделения ( $\beta$ ) Nd(III)/La(III) и Sm(III)/La(III) для сорбентов, содержащих 33% фосфорилподандов**

Фосфорилподанд	$\beta$ Nd(III)/La(III)	$\beta$ Sm(III)/Nd(III)
<p style="text-align: center;"><b>IX</b></p>	2,46	2,25
<p style="text-align: center;"><b>XII</b></p>	1,83	2,15
<p style="text-align: center;"><b>XVI</b></p>	2,75	2,37
<p style="text-align: center;"><b>XVII</b></p>	2,43	2,30

### 5.3 Влияние состава элюирующего раствора на разделение La(III), Nd(III) и Sm(III) на разработанном сорбенте

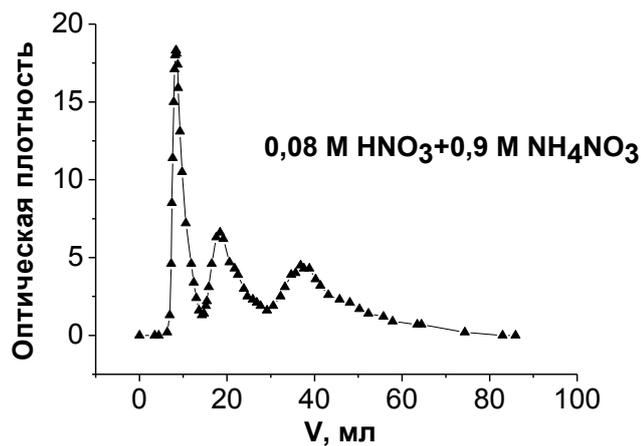
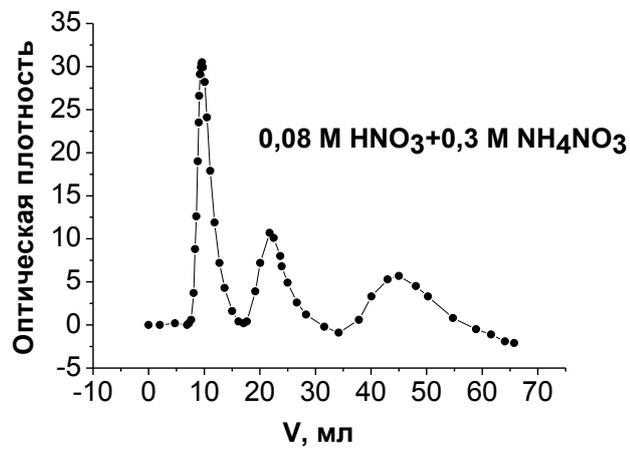
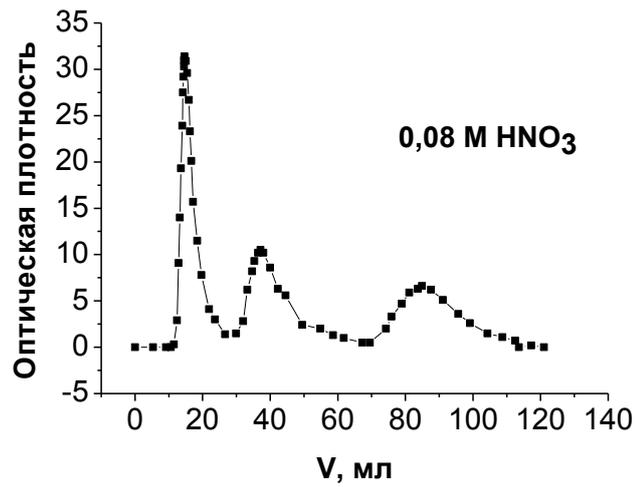
При исследовании состава элюирующего раствора на разделение La(III), Nd(III) и Sm(III) на сорбенте, импрегнированном фосфорилподандом **IX**, для элюирования разделяемых РЗЭ в первую очередь исследовали влияние природы кислоты, для этого в качестве элюента использовали растворы  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  одинаковой концентрации (Рис. 68). Установлено, что замена  $\text{HNO}_3$  на  $\text{HCl}$  не приводит к существенному изменению факторов разделения Nd(III)/La(III) и Sm(III)/Nd(III) (расстояния между пиками указанных элементов практически не меняются). В то же время, в присутствии 0,08 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдается значительное уменьшение высоты пиков La(III), Nd(III) и Sm(III) и их существенное размывание, которое сильно ухудшает разделение РЗЭ, что, по-видимому, связано с сильным взаимодействием РЗЭ с сульфат ионом [165]. Стоит отметить, что ухудшение разделение РЗЭ при переходе от  $\text{HNO}_3$  к  $\text{H}_2\text{SO}_4$  также может быть обусловлено повышением энергии гидратации соответствующих анионов [166]. Подобная тенденция наблюдалась ранее при экстракции РЗЭ (дифенилфосфинилметил)фенилфосфиновой кислотой [167], а также нейтральными бидентантными фосфорорганическими соединениями [126].



**Рис. 68** Разделение La(III), Nd(III) и Sm(III) в растворах различных кислот

530 мг сорбента: 33% фосфорилподанда IX, носитель - LPS-500 40-70 мкм; проба: 50 мгLa /л + 52 мгNd/л + 100 мгSm /л, 140 мкл; элюирование: концентрация кислоты 0,08 моль/л, расход элюента 0,5 мл/мин

В технологических условиях выделение и очистку РЗЭ, как правило, проводят из растворов с высокой концентрацией  $\text{HNO}_3$ . Поскольку разработанный нами сорбент на основе фосфорилподанда **IX** обеспечивает эффективное разделение РЗЭ из растворов 0,08 М  $\text{HNO}_3$ , необходима нейтрализация перерабатываемых растворов, которую можно осуществить добавлением водного аммиака, что сопровождается появлением в этих растворах больших концентраций нитрата аммония. Влияние концентрации нитрата аммония на разделение  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  и  $\text{Sm(III)}$  в динамическом режиме на сорбенте, импрегнированном фосфорилподандом **IX**, изучали, используя в качестве элюента растворы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  различной концентрации в 0,08 М  $\text{HNO}_3$ . Установлено, что присутствие достаточно больших количеств  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  практически не влияет на эффективность разделения  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  и  $\text{Sm(III)}$ , несмотря на то, что с повышением концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  значения факторов разделения выбранных РЗЭ несколько уменьшаются (Табл. 5), а пики разделяемых катионов металлов смещаются влево, что вероятно, обусловлено конкурирующей сорбцией катиона аммония (Рис. 69).



**Рис. 69** Влияние концентрации нитрата аммония на разделение La(III), Nd(III) и Sm(III)

552 мг сорбента: 33% фосфорилподанда IX, носитель – LPS-500, 40-70 мкм; проба: 50 мг La/л + 52 мгNd/л + 100 мгSm/л; расход элюента 0,5 мл/мин;

**Таблица 5**

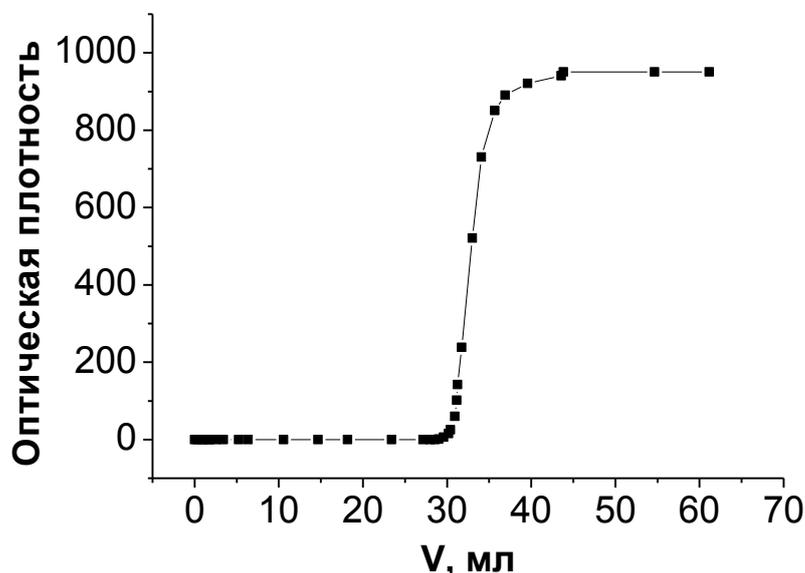
*Значения факторов разделения ( $\beta$ ) Nd(III)/La(III) и Sm(III)/Nd(III) для сорбента, содержащего 33% фосфорилподанда IX, в зависимости от состава элюирующего раствора*

<b>Элюент</b>	<b><math>\beta</math> Nd(III)/La(III)</b>	<b><math>\beta</math> Sm(III)/Nd(III)</b>
<b>0,08 М HNO<sub>3</sub></b>	2,54	2,31
<b>0,3 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>+0,08М HNO<sub>3</sub></b>	2,34	2,03
<b>0,9 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>+0,08М HNO<sub>3</sub></b>	2,24	2,06

## 5.4 Определение основных характеристик наиболее эффективного сорбента, их сравнение с известными аналогами

На основании полученных экспериментальных данных определены основные характеристики (рабочая емкость, высота эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) способность к регенерации и радиационная стойкость) сорбента, импрегнированного 33% фосфорилподанда **IX**.

В динамическом режиме по фронтальной выходной кривой (Рис. 70) определена рабочая емкость сорбента, импрегнированного соединением **IX**, по Sm(III).



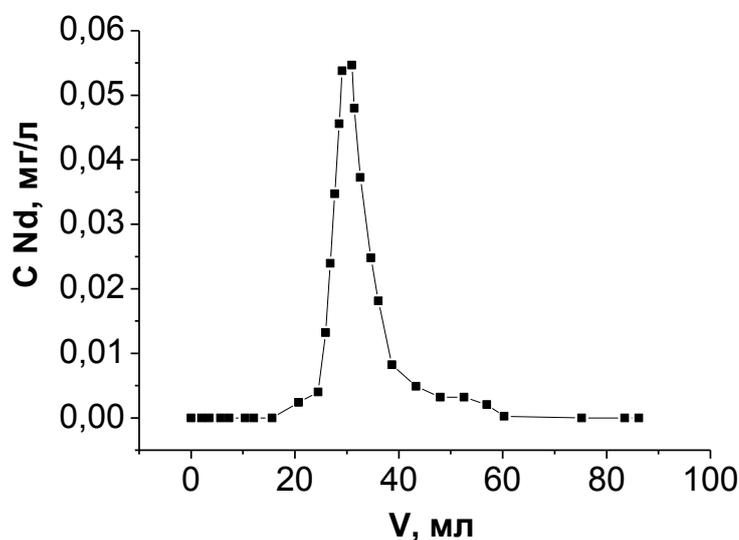
**Рис. 70 Фронтальная выходная кривая Sm(III).**

230 мг сорбента: 33% фосфорилподанда **IX**, носитель: LPS-500 40-70 мкм; элюент: 20 мг Sm/л в 0,08 М HNO<sub>3</sub>, 0,5 мл/мин; детектирование: 100 мг/л арсеназо M 1 мл/мин

Объем раствора Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в 0,08 М HNO<sub>3</sub> (20 мг Sm/л), пропущенного до проскока Sm(III), равен 30,0 мл. В этом объеме содержится  $20 \cdot 30 / 1000 = 0,6$  мг самария. Тогда рабочая емкость данного сорбента по самарию составит:  $0,6 \cdot 1000 / 230 = 2,61$  мг Sm/1 г сорбента.

По элютивной выходной Nd(III) (Рис. 71), используя формулы, представленные в разделе 2.7, рассчитаны число теоретических тарелок и

высота эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) для колонки, набитой сорбентом, на основе фосфорилподанда IX, использованной во всех экспериментах по разделению La(III), Nd(III) и Sm(III).



**Рис. 71** Элютивная выходная кривая Nd(III)

530 мг сорбента: 33% фосфорилподанда IX, носитель – LPS-500 40-70 мкм; проба: 140 мкл, 52 мгNd/л в 0,08 М HNO<sub>3</sub>; элюирование: 0,08 М HNO<sub>3</sub>, 0,5 мл/мин, длина колонки 10 см

Параметры, необходимые для расчета числа теоретических тарелок (N), представлены в таблице 6.

*Таблица 6*

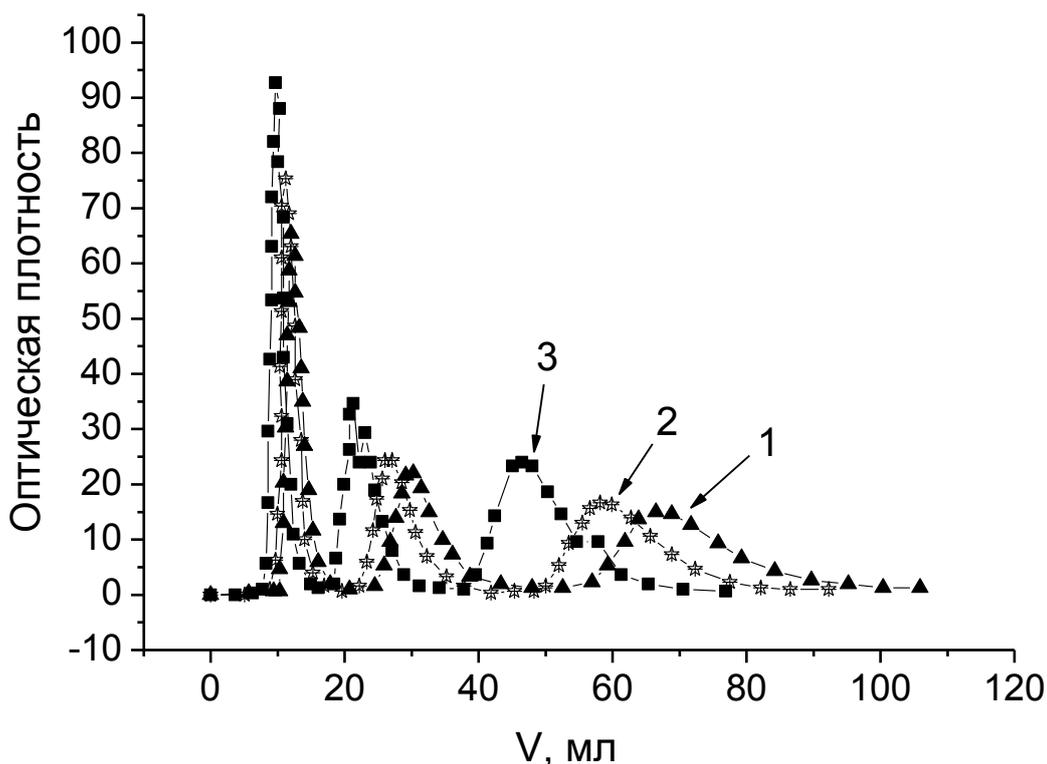
*Данные для расчета числа теоретических тарелок*

Параметр	Значение
Максимальная концентрация Nd(III), ( $C_{\max}$ , мг/л)	0,0549
$C = 0,368C_{\max}$ , мг/мл	0,0202
Ширина пика, на высоте $C = 0,368C_{\max}$ (V, мл)	9,06
Общий удерживаемый объем ( $V_{mr}$ , мл)	29,72

Число теоретических тарелок (N) для данной колонки рассчитываем по формуле:  $N = 8(V_{mr}/V)^2$ . Таким образом, число теоретических тарелок составит:

$N = 8(29,72/9,06)^2 = 86,07$ . Для получения элютивной выходной кривой Nd(III), показанной на рисунке 29, использовали хроматографическую колонку длиной 10 см. Следовательно, значение ВВЭТ для данной колонки составит:  $ВВЭТ = 100/86,07 = 1,16$  мм.

Проверена возможность повторного использования разработанного сорбента для разделения РЗЭ после его регенерации промывкой 0,08 М HNO<sub>3</sub> (Рис. 72).



**Рис. 72** Разделение La(III), Nd(III) и Sm(III) на сорбенте, содержащем 33% фосфорилподанда IX, после его регенерации 0,08 М HNO<sub>3</sub>

570 мг сорбента; проба: проба: 50 мгLa /л + 52 мгNd /л + 100 мгSm/л, элюент: 0,08 М HNO<sub>3</sub>, 0,5 мл/мин; а – La(III); б – Nd(III); в – Sm(III)

На основании результатов трех экспериментов установлено, что, несмотря на смещение пиков индивидуальных РЗЭ влево, значения факторов разделения Nd(III)/La(III) и Sm(III)/Nd(III) на регенерированном сорбенте меняются незначительно (Табл. 7), что говорит о возможности как минимум трехразового

использования данного сорбента для разделения выбранных РЗЭ в неактивных растворах.

**Таблица 7**

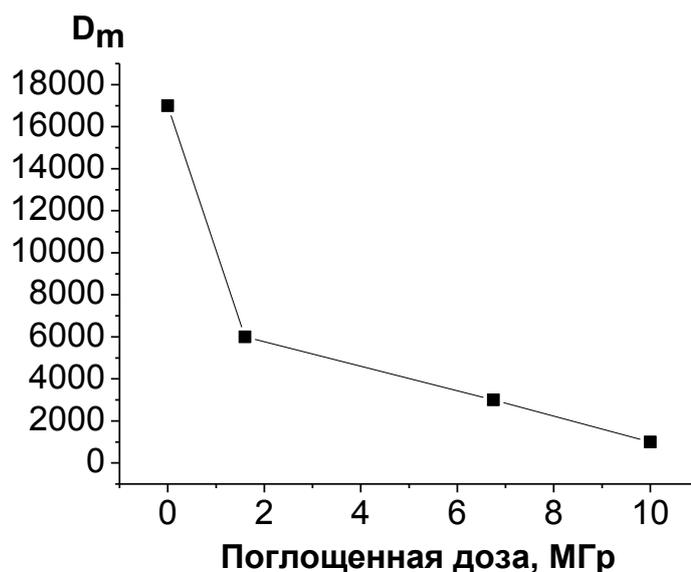
**Значения факторов разделения ( $\beta$ ) пар Nd(III)/La(III) и Sm(III)/Nd(III)**

*529 мг сорбента 33% IX; носитель LPS-500 40-70 мкм; проба: 50 мгLa/л+ 52 мгNd/л +100 мгSm/л, 140 мкл; элюирование: 0,08 М HNO<sub>3</sub>, 0,5 мл/мин*

Номер эксперимента	$\beta$ Nd(III)/La(III)	$\beta$ Sm(III)/Nd(III)
<b>1</b>	2,46	2,25
<b>2</b>	2,35	2,2
<b>3</b>	2,23	2,12

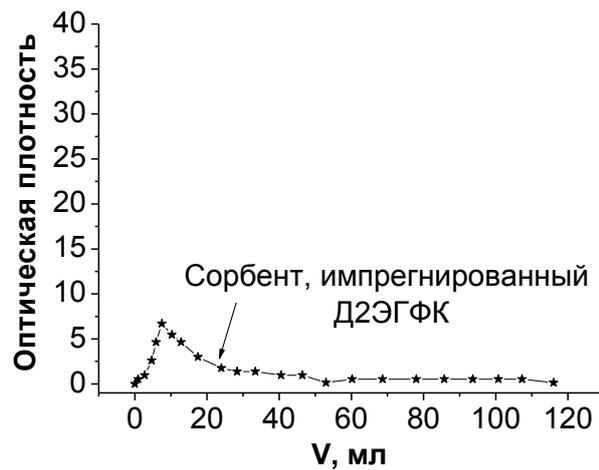
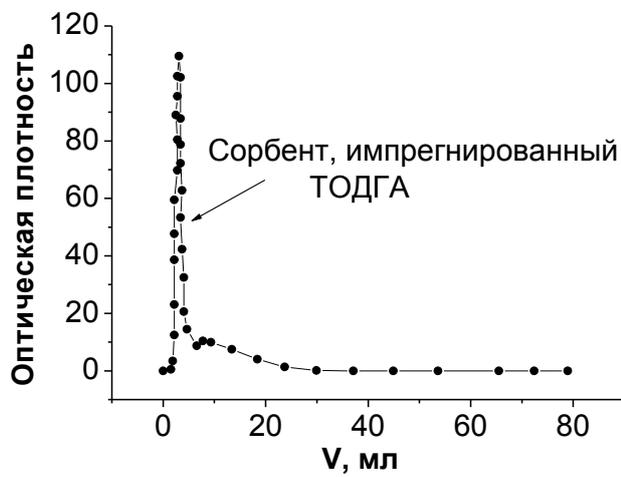
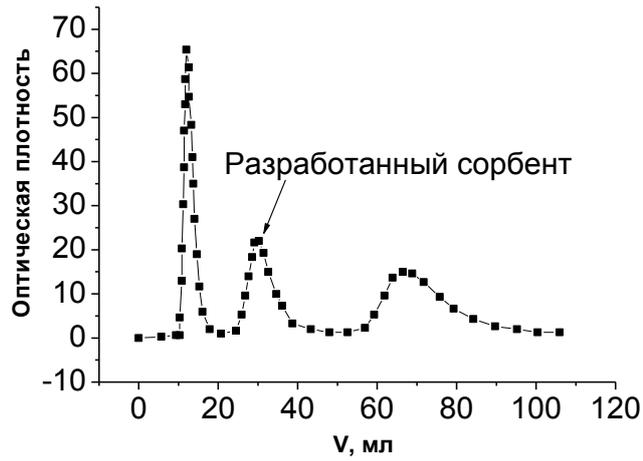
Радиационная стойкость сорбента, импрегнированного фосфорилподандом **IX**, оценена на основании изменения его сорбционной способности по отношению к <sup>152-154</sup>Eu до и после облучения сорбента потоком ускоренных нейтронов.

Установлено, что значения массового коэффициента распределения <sup>152-154</sup>Eu ( $D_m$ ) резко снижаются при увеличении поглощенной дозы до 2 МГр и продолжают плавно убывать с дальнейшим повышением величины поглощенной дозы (Рис. 73). Однако следует отметить, что величина поглощенной дозы в экспериментах по выделению <sup>99</sup>Mo и <sup>147</sup>Pm разработанным сорбентом не превышает 0,25 МГр, при поглощении которой разработанный сорбент сохраняет достаточно высокую сорбционную способность.



**Рис. 73** Зависимость массового коэффициента распределения  $^{152-154}\text{Eu}$  ( $D_m$ ) от величины поглощенной дозы

Наиболее близким аналогами разрабатываемых сорбентов, используемых для разделения РЗЭ, являются сорбенты, импрегнированные ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) [12] и N, N, N', N' – тетра-п-октилдигликольамидом (ТОДГА) [147]. Нами были приготовлены образцы этих сорбентов, содержащие 33% Д2ЭГФК и 33% ДГА, и проведено сравнение эффективности разделения La(III), Nd(III) и Sm(III) на этих сорбентах и сорбенте, импрегнированном 33% фосфорилподанда **IX**. Для приготовления всех сорбентов в качестве носителя использовали сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500. Количества сорбентов в колонке рассчитаны таким образом, чтобы количества комплексообразующих соединений (экстрагентов) в колонке были одинаковыми (0,001 моль). Результаты исследования этих сорбентов ясно показывают, что по эффективности разделения РЗЭ в слабокислых средах (0,08 М  $\text{HNO}_3$ ) разработанный нами сорбент на основе экстрагента **IX** значительно превосходит сорбенты, импрегнированные ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) и N,N,N',N'-тетра-п-октилдигликольамидом (ДГА) (Рис. 74).

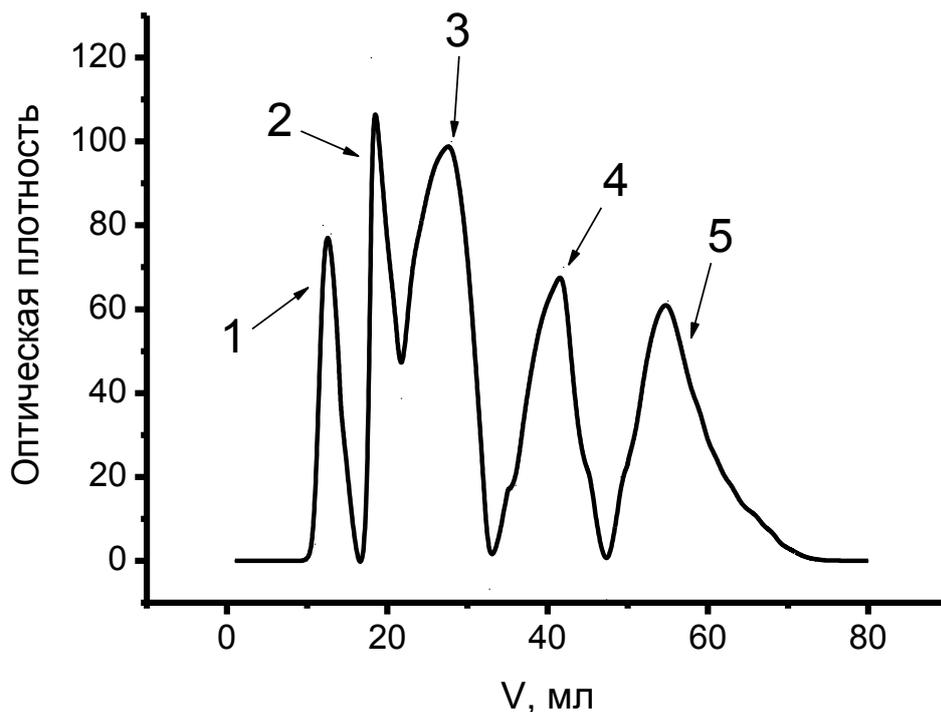


**Рис. 74** Разделение La(III), Nd(III), и Sm(III) на сорбентах, содержащих различные экстрагенты  
 Проба: 50 мгLa/л + 52 мгNd/л+ 100 мгSm/л, 140 мкл; элюирование: 0,08 М HNO<sub>3</sub>, расход 0,5 мл/мин

## 5.5 Практическая апробация разработанного сорбента для выделения

### $^{147}\text{Pm}$ на ПО «Маяк»

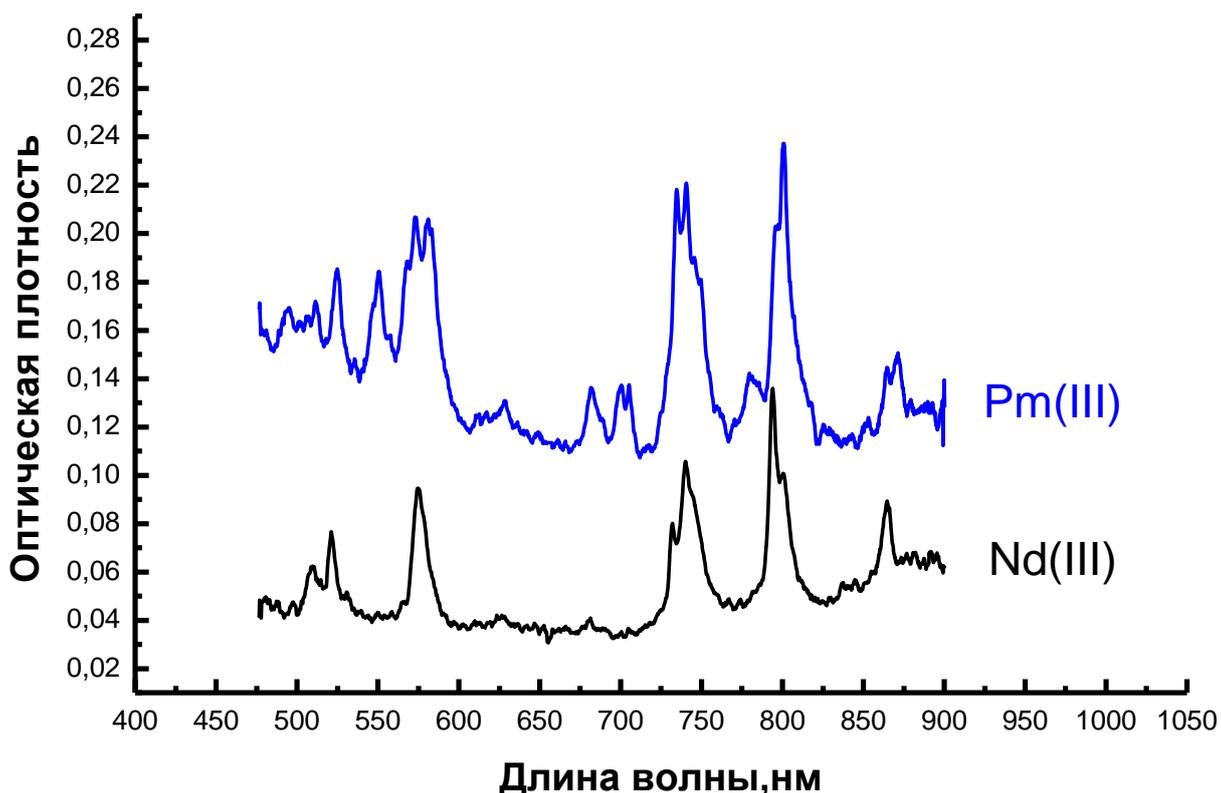
Прометий-147 (период полураспада = 2,64 года) считается одним из самых перспективных радионуклидов для бета-вольтаических элементов. Максимальная энергия бета-частиц прометия 0,223 МэВ, Мощность, выделяющаяся в оксиде прометия (при плотности в спеченном состоянии около 6,6 г/см<sup>3</sup>) приближается к 1,1 Вт/см<sup>3</sup>.  $^{147}\text{Pm}$  получают из отработавшего ядерного топлива. Основной проблемой при выделении прометия из смеси продуктов деления является отделение его как от несоизмеримо больших количеств сопутствующих высокоактивных альфа- и гамма-излучателей. В существующих технологиях получения  $^{147}\text{Pm}$  основное количество сопутствующих радионуклидов отделяется осаждением и жидкостной экстракцией с последующей доочисткой ионообменной хроматографией на смоле Dowex 50 W-X4 в кислотной форме, при этом в качестве элюента применяются растворы диэтилентриаминопентануксусной и лимонной кислот. При этом в конечном продукте часто присутствуют РЗЭ, в частности изотопы  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Eu}$  и  $^{144}\text{Ce}$  удаление которых весьма затруднено даже путем многократного применения ионообменной хроматографии. Для решения проблемы получения высокочистого  $^{147}\text{Pm}$  было предложено использовать один из разработанных в настоящей работе сорбентов. Результаты выделения и очистки  $^{147}\text{Pm}$  от наиболее трудно отделяемых радионуклидов РЗЭ:  $^{140}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$  и  $^{151}\text{Sm}$  [168] в технологической пробе ФГУП ПО «Маяк» представлены на рисунке 75.



**Рис. 75** Разделение  $^{147}\text{Pm}$  и примесных РЗЭ в пробе технологического раствора ФГУП ПО «Маяк»

680 мг сорбента: 33% фосфорилпданда IX; носитель: LPS-500, 40-70 мкм; проба: 140 мкл, концентрация РЗЭ 50-60 мг/л; элюирование: 0,08 М  $\text{HNO}_3$ , 0,5 мл/мин 1 – La(III); 2 – Ce(III); 3 – Nd(III); 4 – Pm(III); 5 – Sm(III)

Установлено, что при элюировании разработанного сорбента 0,08 М  $\text{HNO}_3$   $^{147}\text{Pm}$  может быть полностью отделен от примесных радионуклидов РЗЭ. Чистота конечного продукта  $^{147}\text{Pm}$  составила не менее 99,9% основного компонента. Спектр собственного светопоглощения  $^{147}\text{Pm}$ , очищенного от примесных радионуклидов РЗЭ на разработанном сорбенте, представлен на рисунке 76. Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр собственного светопоглощения неодима. Особенностью спектра собственного светопоглощения  $^{147}\text{Pm}$  является наличие характерных полос при 550 и 705 нм, которые отсутствуют в спектре неодима (Рис. 76).



**Рис. 76** Собственные спектры светопоглощения Pm(III) и Nd(III)

На основе анализа полученных результатов можно сделать вывод, что сорбент импрегнированного типа, в котором в качестве экстрагента используется фосфорилподанд кислотного типа - 1,5-бис(2-оксиэтоксифосфори-4-этилфенокси)-3-оксапентан **IX**, а в качестве носителя – сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 может быть использован для селективного выделения и очистки  $^{147}\text{Pm}$  от сопутствующих редкоземельных элементов в технологических пробах ФГУП ПО «Маяк».

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние строения фосфорилподандов на эффективность разделения La(III), Nd(III) и Sm(III) в азотнокислых растворах. Показано, что оптимальное разделение этих РЗЭ достигается на сорбенте, импрегнированном 1,5-бис(2-оксиэтоксифосфори-4-этилфенокси)-3-оксапентаном.
2. Исследовано влияние состава элюирующего раствора (природа и концентрация кислоты, концентрация нитрат ионов) и содержания экстрагента в сорбенте на эффективность разделения РЗЭ.
3. Определены основные характеристики (рабочая емкость, число и высота эквивалентных теоретических тарелок, способность к регенерации, радиационная стойкость) разработанного сорбента.
4. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности сорбентов с различным содержанием фосфорилподанда кислотного типа.
5. Показано, что по эффективности разделения La(III), Nd(III) и Sm(III) разработанный нами сорбент значительно превосходит сорбенты, импрегнированные Д2ЭГФК и ДГА.
6. На разработанном сорбенте осуществлено количественное разделение  $^{147}\text{Pm}$  от наиболее трудно отделяемых радионуклидов РЗЭ ( $^{140}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$  и  $^{151}\text{Sm}$ ) из проб технологических растворов на ФГУП ПО «Маяк».
7. Разработан, оптимизирован и запатентован состав сорбента импрегнированного типа на основе фосфорилподанда – 1,5бис[2-оксиэтоксифосфорил)-4-этилфенокси-3-оксапентана для выделения и очистки  $^{147}\text{Pm}$  от наиболее трудно отделяемых радионуклидов РЗЭ из проб технологических растворов на ФГУП ПО «Маяк».
8. Записан спектр собственного светопоглощения  $^{147}\text{Pm}$ , очищенного от примесных радионуклидов РЗЭ на разработанном сорбенте.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Осуществлен синтез ряда малоизученных фосфорилподандов кислотного типа, различающихся строением полиэфирной и заместителями при фосфорильной группе.
2. Методом жидкостной экстракции, ИК-спектроскопии и масспектрометрии установлен состав и определены центры координации комплекса Mo(VI) с 1,5-бис[(2-оксиэтоксифосфорил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентаном.
3. На основе синтезированных фосфорилподандов разработаны и оптимизированы составы сорбентов импрегнированного типа для выделения  $^{99}\text{Mo}$  и РЗЭ из азотнокислых растворов.
4. Исследовано влияние различных факторов (структура и процентное содержание экстрагента, концентрация и состав элюирующего раствора, природа материала носителя) на эффективность выделения Mo(VI) и разделение ряда РЗЭ на полученных сорбентах. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности сорбентов с различным содержанием фосфорилподанда кислотного типа.
5. Показано, что наилучшее разделение Mo(VI) и РЗЭ достигается на сорбенте, импрегнированном 1,5-бис[(2-оксиэтоксифосфорил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентаном, при этом в качестве носителя использовали сополимер стирола с дивинилбензолом.
6. Установлено, что разработанный сорбент по эффективности разделения РЗЭ значительно превосходит существующие аналоги - сорбенты, изготовленные на основе Д2ЭГФК и ДГА.
7. На разработанном сорбенте осуществлено количественное разделение  $^{147}\text{Pm}$  от наиболее трудно отделяемых радионуклидов РЗЭ ( $^{140}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$  и  $^{151}\text{Sm}$ ) из проб технологических растворов на ФГУП ПО «Маяк»

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А. Концентрирование микроэлементов./Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. – М.: «Химия», 1982. -284 с.
2. Kentish S.E. Innovations in separation technology for the re-cycling and the re-use of the liquid waste streams/ S.E. Kentish, G.W. Stevens//Chemical Engineering Journal. 2001.-V.84. №2. – P. 149-159.
3. Кузьмин Н.М. Концентрирование следов элементов./Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. -М.: Наука, 1988. - 268 с.
4. Ansari S.A. Solid phase extraction of trivalent actinides and lanthanides using a novel CMPO-RTIL based chromatographic resin/S.A. Ansari, P.K. Mohapatra//Radiochim. Acta. 2013.-Vol.101. – P.163-168.
5. Способ извлечения скандия из скандийсодержащих растворов, твердый экстрагент (ТВЭКС) для его извлечения и способ получения ТВЭКСа: пат. 2417267 Рос. Федерация: МПК С22В59/00, С22В3/24, С22В3/26, С08F2/00/ Горохов Д.С., Попонин Н.А., Кукушкин Ю.М., Казанцев В.П.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Далур». - № 2009134931/02; заявл. 17.09.2009; опубл. 27.04.2011, Бюл. №12.
6. Браун Т. Экстракционная хроматография./Т.Браун, Г. Герсини. – М.: «Мир», 1978. – 630 с.
7. Shkrob I.A. Ionic liquid based separation s of trivalent lanthanide and actinide ions/ I.A. Shkrob, T.W. Marin, M.P. Jensen //Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014. – V. 53. – P. 3641-3653.
8. Nillson, M. Review article: A review of the development and operational characteristics of TALSPEAK process /M. Nilson, K.L. Nash// Solvent Extraction and Ion Exchange. 2007. - V. 25. №6. – P.665-701
9. Braley J.C. Exploration of TALSPEAK chemistry in extraction chromatography: comparisons of TTHA with DTPA and HDEHP with

- HEH[EHP] / J.C. Braley, D. R. McAlister, E. P. Horwitz, K.L. Nash.// Solvent Extraction and Ion Exchange. 2013. V.31. №2. – P.107-121
- 10.Sivaraman N. Separation of lanthanides using ion-interaction chromatography with HDEHP coated columns/ N. Sivaraman, R. Kumar, S. Subramaniam, P.R. Vasudeva Rao. // Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2002. V. 252. №3. – P. 491-495].
  - 11.WANG X. Extraction and stripping of rare earths using mixtures of acidic phosphorous-based reagents / X. Wang, LI Wei, LI Deqian //Journal of Rare Earths. 2011. V. 29. №5. - P.413-415.
  - 12.Lee G.S. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe and Zn from La using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) – impregnated resin in a hydrochloric medium / G.S. Lee, M. Uchikoshi, K. Minura, M. Isshiki // Separation and Purification Technology. 2010. V. 71. №2. P. 186-191.
  - 13.Ibnu K. Separation of La(III), Ce(III), Pr(III) and Nd(III) using Solvent Impregnated Resin (SIR) /K. Ibnu, Buchari, S. Aminudin, M. B. Arman. //International Conference on Chemical Sciences (ICCS-2007), 24-26 May P. 1-4
  - 14.Huang X. Synergistic extraction of rare earth by mixtures of 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethyl,hexyl ester and di-(2- ethylhexyl) phosphoric acid from sulfuric acid medium./ X. Huang, J. LI, Zh. Long, Y. Zhang, X. Xue Zh. Zhu// Journal of rare earth. - 2008. - V. 26. - №3.- P. 410-413.
  - 15.Zhang Y. Synergistic extraction of rare earth by mixture of HDEHP and HEH/EHP in sulfuric acid medium/ Y. Zhang, J. Li, X. Huang, C. Wang, Zh. Zhu,G. Zhang // Journal of rare earth. 2008. V.26. - № 5. P. 688-692].
  - 16.Luo X. Synergistic extraction of cerium from sulfuric acid medium using mixture of 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethyl,hexyl ester and di-(2- ethylhexyl) phosphoric acid as extractant. / X. Luo, X. Huang, Zh. Zhu, Zh. Long, L.Ying. // Journal of rare earth. 2009. V.27. №1. - P. 119-122

17. Luiz E. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries /E. Luiz, C.R. Oliveira, B. M. Marcelo // Journal of Power Sources. 2010. V. 195. №11. - P. 3735–3741.
18. El-Kolaly M.T. Extraction of  $^{99}\text{Mo}$ -molybdophosphate and  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -pertechnetate from various acidic solutions by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid./M.T. El-Kolaly, S. El-Bayoumy, M. Raieh//Radioanalytical and Nuclear chemistry. 1990. V. 144. №4. – P. 307-316.
19. Pathak K.S. Studies of extraction behavior of molybdenum (VI) from acidic radioactive waste using (2-ethylhexyl) phosphonic acids mono (2-ethylhexyl) ester (PC-88A)/n-dodecane/ K.S. Pathak, K.S. Suman, M. Arvind, S.C. Tripathi// Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2010. V. 284. – p. 597-603.
20. Громов Б.В. Химическая технология облученного ядерного топлива. /Б.В. Громов, В.И. Савельева, Б.В. Шевченко. - М.: «Энергоатомиздат», 1983. – 352с
21. Ритчи Г. Экстракция. Принципы и применение в металлургии./Г. Ритчи, Эшбрук А. - М.: «Металлургия», 1983. - 406 с.
22. Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы. /А.И. Михайличенко, Е.Б. Михлин, Ю.Б. Патрикеев. – М.: «Металлургия», 1987. – 232 с.
23. Kimura T. Extraction chromatography in the TBP- $\text{HNO}_3$  system./ Kimura T.// Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1990. V. 141. №2. – P. 295-306
24. Modolo By. G. Recovery actinides and lanthanides from high-level liquid waste by extraction chromatography using TODGA+TBP impregnated resins./ By. G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers, H. Vijgen // Radiochim. Acta. 2007. V. 95. - P.391-397
25. Helally O.S. Extraction of Ce(IV) using tributyl phosphate impregnated resin from nitric acid medium./O.S. Helally, M.S. ABD El-Ghany, M.I. Moustafa, A.H. Abuzaid, N.M. ABD EL-Monem, I. M. Ismail.// Transactions of . Nonferrous Metalas Society of China. 2012. Vol.22. - P. 206-214

26. Louis R.E. Some parameters affecting the extraction chromatographic performance of TBP impregnated macroporous XAD-4 columns for Am(III)-Eu(III) separations./ R.E. Louis, G. Duyckaerts // Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1984. V. 81. №2. – P. 305-315
27. Dolieslager W. Molybdenum - complex equilibria for liquid-liquid extraction./ W. Dolieslager, M. Dhont // Journal of Nuclear Materials. 1972. V.44. №2. – P. 185-193
28. Cruywagen J.J. The extraction of molybdenum (VI) by tri-butylphosphate/ J.J. Cruywagen, H.A.C. McKay // Inorganic and Nuclear Chemistry. 1970. V.32. №1. – P. 255-265
29. Gharidi M. Study of molybdenum extraction by trioctylamine and tributylphosphate and stripping by ammonium solutions/ M. Gharidi, S.N. Ashrafizadeh, M. Taghizadeh // Hydrometallurgy. 2014. V.144-145. – P.151-155
30. Li H. A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P<sub>350</sub>. /H. Li, F. Guo, Zh. Zhang, D. Li, Zh. Wang. // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V.408-412. – P. 995-998.
31. Xu G.X. Solvent Extraction of Rare Earths. / G.X. Xu, C.Y Yuan. // Science Press. Beijing. 1987. - P. 195.
32. Mathur J.N. Parafin Wax-TOPO, an extractant for actinides and lanthanides./ J.N. Mathur, G.R. Choppin // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1998. V.16. №3. – P. 739-749
33. Laldja M. Purification of tri-n-octyl phosphine oxide by extraction and precipitation. Extraction of Zn, Mo and Fe from acidic medium./ M. Laldja, A.D. Mohamed // Scientific Study & Research. 2007. V.8. №3. – P. 269-280.
34. Gupta B. Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: Their separation and recovery from monazite./ B.Gupta, P. Malik, A. Deep // Radioanalytical and Nuclear. Chemistry. 2002. V. 251. №3. - P. 451-456

35. Розен А.М. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения. / А.М. Розен, Б.В. Крупнов // Успехи химии. 1996. Т. 65. Вып. 11. - с.1052-1080
36. Gupta B. Solvent extraction and separation of trivalent lanthanides and yttrium using Cyanex 923 P. Malik, A. Deep // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2003. V. 21. №2. - P.239-258
37. 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./ R. Schurhammer, V. Erhart, L. Troxler, G.J. Wipff // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions. 2. 1999. №11. - P. 2423-2431
38. Wang W, Extraction and stripping of ytterbium(III) from  $H_2SO_4$  medium by Cyanex 923./ W. Wang, X. Wang, S. Meng, H. Li, D. Li // Journal of Rare Earths. - 2006. - V.24. №6- P.685 – 689
39. Talla R.G. Solvent extraction and separation of Mo(VI) and W(VI) from hydrochloric acid solutions using Cyanex-923 as extractant./ R.G.Talla, S.U. Gaikwad, S.D. Pawar//Indian Journal of Chemical Technology. 2010. V. 17. – P. 436-440.
40. Reddy M.L.P. Synergistic extraction of rare earths with bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid and trialkyl phosphine oxide./M.L.P Reddy, J.R. Bosco, S. Peter, T.R. Ramamohan// Talanta. 1999. V.50.- P. 79-85
41. El-Nadi Y.A. Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: Synergistic extractive separation using organophosphorus reagents./Y.A. El-Nadi// Hydrometallurgy. 2012. V. 119-120. - P. 23-29.
42. Шмидт В.С. Экстракция аминами./В.С. Шмидт. – М.: «Атомиздат». 1970. - 312 с.
43. Kovalancik J. Extraction separation of rare earth elements by amines in the presence of complexing agents./J. Kovalancik, M. Galova// Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1992. V. 162. №1. – P. 47-56

44. Kovalancik J. Extraction separation of rare earth elements by amines in the presence of complexing agents./ J. Kovalancik, M. Galova.// Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1992. V. 162. №1. – P. 35-46
- 45.38 .Kopyrin A.A. Use of complexones for the extraction separation of rare earth and transplutonium elements with amines ./ A.A. Kopyrin, V.D. Murashov, V.D. Demidov, V.P. Shvedov // Radioanalytical Chemistry. 1979. V. 51. №1. - P. 27-46
46. Milyukova M.S. Extraction of rare earth elements by primary high molecular weight amines from nitric acid solutions./ M.S. Milyukova, N.S. Varezhkina, B.F. Myasoedov // Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1986. Vol. 105. №4. – P. 249-256
47. Varezhkina N.S. Extraction of rare earth elements by primary high molecular weight amines from hydrochloric acid solutions./ N.S. Varezhkina, M.S. Milyukova, B.F. Myasoedov // Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1989. V.135. №2. – P. 67-76
48. Moumita M. Separation of  $^{99}\text{Mo}$  and  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  by liquid-liquid extraction using trioctyl amine as extractant/ M. Moumita, L. Susanta//Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2010. V. 283. – P. 661-663.
49. Vieux A.S. Extraction of molybdenum (VI) from hydrochloric acid solutions by triisooctylamine in organic diluents/A.S. Vieux, N. Rutagengva. V. Noki//Inorganic Chemistry. 1976. V. 15. №3. – P. 722-725.
50. Sawant S.S. Separation of molybdenum(VI) by extraction with n-octylamine from chloric acid medium./S.S. Sawant, M.A. Anuse, M.B. Chavan//Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1997. V.218. №2. – P. 147-151.
51. Sato T. Liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) from aqueous acid solutions by highmolecular weight amines./T. Sato, H. Watanabe, H. Suzuki//Solvent Extraction and Ion Exchange. 1986. V.4. №5. – P. 987-998

52. Kokate S.J. Extraction chromatographic separation of molybdenum(VI) with high molecular weight liquid anion exchanger./S.J.Kokate, A.A. Gavande, V.K.Vikhe, H.R Aher, S.R. Kuchekar//Indian journal of chemical technology. 2010. V.17. – P. 154-157.
53. Shvedov V.P. Relation between the structure and extracting power of higher tertiary amines./ V.P. Shvedov, A.A. Kopyrin, V.S. Titov. // Radioanalytical Chemistry. 1976. V. 33 №2. – P. 229-236
54. Milyukova M.S. Extraction of lanthanides and actinides by primary amines./ M.S. Milyukova, N.S. Varezhkina, B.F. Myasoedov // Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1988. V. 121. №2. -P. 403-408
55. Belova V.V. Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants. / V.V. Belova, A.A. Voshkin, A.I. Kholkin, A.K. Payrtman //Hydrometallurgy. 2009. V. 97 - P.198-203.
56. Kumar B.N. Synergistic solvent extraction of neodymium (III) from chloride solutions using mixture of triisooctylamine and bis(2,4,4 – trimethylpentyl) Monotiophosphinic acid./ B.N. Kumar, R.B. Reddy, M.L. Kantam, J.R. Kumar, J.Y. Lee. //Separation Science and Technology. 2014. V. 49. - P. 1-25]
57. Liu Y. Separation of Pr and Nd from La in chloride solution by extraction with a mixture of Cyanex 272 and Alamine 336./Y. Liu, H.S. Jeon, M.S. Lee //Met. Mater. Int. 2015. V. 21. №5. - P. 944-949
58. Liu Y. Extraction of Pr and Nd from chloride solution by the mixtures of Cyanex 272 and amine extractants./Y. Liu, H. S. Jeon, M. S. Lee.// Hydrometallurgy. 2014. V.150. – P. 61-67
59. Reddy M.L.P. The itinerant extraction behavior of f-elements and yttrium with octyl(phenyl)-N,N,-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide/ M.L.P. Reddy, A.D. Damodaran //Solvent Extraction and Ion Exchange. 1996. V.14. №5. – P. 793-816.
60. Horwitz E.P. Extraction of americium (III) from chloride media by octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide./ E.P. Horwitz,

- H. Diamond, K.A. Martin, R. Chiarzia // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1987. V.5. №3.- P 419-446
61. Ann E.V. Room-temperature ionic liquids: new solvents for f-element separations and associated solution chemistry./E.V. Ann, D.R. Robin // Journal of Solid State Chemistry. 2003. V.171. №1-2. – P. 109-113.
62. Nakashima K. Ionic liquids as a novel solvent for lanthanide extraction./ K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto// Analytical. Sciences. 2003. Vol. 19.№8. – P. 1097-1098
63. 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. / E.P. Horwitz, K.A. Martin, H. Diamond, L. Kaplan // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1986. V.4. №3.- P.449-494.
64. Horwitz E.P. Diluent effects in the extraction of amine from nitric acid solutions by selected carbamoylphosphoryl extractants and related monofunctional compounds./ E.P. Horwitz, R. Chiarizia // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1992. V.10. №1. – P.101-118
65. Toshiyuki F. Extraction of molybdenum from nitric acid by octyl(phenyl)-N,N-diisobuthylcarbamoylmethyl-phosphine oxide./ F. Toshiyuki, Ya. Hajimu, W. Masayuki, M. Hirotake//Solvent Extraction and Ion Exchange. 2001. V. 19. №1. – P. 127-141.
66. Zhang A. Synthesis and application of macroporus silica-based polymeric octyl(phenyl)-N,N-diisobuthylcarbamoylmethylphosphine oxide composite for the chromatographic separation of high level liquid waste./ A. Zhang, Y. Wei, M. Kumagai, Y. Koma//Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2006. V. 269. №1. – P. 119-128
67. Туранов А.Н. Извлечение редкоземельных элементов из азотнокислых растворов полимерным сорбентом, импрегнированным оксидами дифенил(диалкилкарбамоилметил)-фосфинов. /А.Н. Туранов, В.К.

- Карандашев, А.Н. Яркевич, А.В. Харитонов, З.В. Сафронова // Радиохимия. 2002. Т.44. №6. – С. 506-511
68. Туранов А.Н. Экстракция U(VI), Th(IV) и РЗЭ из азотнокислых растворов (N,N'-диалкилкарбамоилметил) и (N-алкилкарбамоилметил)фенилфосфиновыми кислотами./ А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, Е.В. Шарова, О.И. Артюшин, И.Л. Одинец // Радиохимия. 2011. V. 53. №4. – С. 319-324
69. Karandashev V.K. Extraction chromatographic separation of Y, RE, Bi, Th and U from the matrix suitable for the determination in pure iron and low-alloyed steels by ISP-MS and ISP-AES. / V.K. Karandashev, A.N. Turanov, H.M. Kub, I. Kumpmann, L.V. Zadnepruk, V.E. Baulin // Mikrochimica Acta. 1998. V.130. №1. – P. 47-54.
70. Turanov A.N. Extraction of U(VI), Th(IV), Sc(III) and rare-earth elements from nitric acid solutions by selected bifunctional neutral organophosphorus compounds./A.N. Turanov, V.K. Karandashev, A. N. Yarkevich and Z.V. Safronova // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2004. V.22. №3. P.391-413
71. Розен А.М. Диоксиды дифосфинов в качестве экстрагентов для выделения актинидов./А.М. Розен, З.И. Николотова, Н.А. Карташева, К.С. Юдина// Радиохимия. 1986. Т.28. С. 407-423
72. Туранов А.Н. Влияние ионных жидкостей на экстракцию редкоземельных элементов их хлоридных растворов бидентантными нейтральными фосфорорганическими соединениями./А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин//Журнал неорганической химии. 2008. Т.53. №6. – С. 1045-1050
73. Turanov A.N. Extraction of scandium, rare-earth and yttrium from nitric acid solutions by selected diphosphine dioxides. / A.N. Turanov, V.K. Karandashev, A.V. Kharitonov, A.N. Ayrkevich, Z.V. Safronova// Solvent Extraction and Ion Exchange. 2000. V.18. №6.– P.1109-1134.

74. Turanov A.N. Extraction of rare-earth elements and yttrium from nitric acid solutions by butyl(diphenylphosphorylmethyl)phenylphosphinate./ A.N. Turanov, V.K. Karandashev, A.N. Yarkevich//Solvent Extraction and Ion Exchange. 2002. V.20.№1. – P. 1-19.
75. Panja S. A highly efficient solvent system containing TODGA in room temperature ionic liquids for actinide extraction./ S. Panja, P.K. Mohapatra, S.C. Tripathi, P.M. Gandshi, P. Janardan//Separation and Purification Technology 2012. V.96. 289-295
76. Pourmand A. Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry./A.Pourmand, N. Dauphas// Talanta. 2010. V. 81. – P. 741-753.
77. Vatanabe S. Optimizing composition of TODGA/SiO<sub>2</sub>-P adsorbent for extraction chromatography process./ S. Vatanabe , T. Arai, T. Ogawa, M. Takizawa, K. Sano, K. Nomura, Y. Koma // Procedia Chemistry. 2012. V. 7. – P. 411-417.
78. Horwitz E. P. Synergistic enhancement of the extraction of trivalent lanthanides and actinides by tetra-(n-octyl)diglycolamide from chloride media./ E. P. Horwitz, D. R. McAlister A. H. Thakkar // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2008. V.26. - P.12-24
79. Ansari S.A. Extraction chromatographic studies of metal ions using N,N,N',N' - tetraoctyl diglycolamide as the stationary phase./S.A. Ansari, P.N. Pathak, M. Husain, A.K. Prasad, V.S. Parmar, V.K. Manchanda// Talanta. 2006. V.68 – P. 1273-1280
80. Hecke K.V. Separation of Actinides from Low Level Liquid Waste (LLLW) by extraction chromatography using novel DMDOHEMA and TODGA impregnated resins. / K.V. Hecke, G. Modolo// Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2004. V. 261. №2. – P. 269-275
81. Gujar R.B. Solid phase extraction of Am(III) and Cm(III) from acidic feeds using tetraethyl diglycolamide (TEDGA) in ionic liquid./ R.B. Gujar, S.A.

- Ansari, P.K. Mohapatra, A. Leoncini, W. Verboom// Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2015. V. 306. №1. - P.1-7
82. Mohapatra P.K. Diglycolamide-based solvent systems in room temperature ionic liquids for actinide ion extraction: a review./ P.K. Mohapatra//Chemistry Production Process Model 2015. V.10. – P.135-145
83. Naganava H. A new «Green» extractant of the diclicol amic acid type for lanthanides./ H. Naganava, K. Shimojo, H. Mitamura, Y. Sugo, J. Noro, M. Goto// Solvent Extraction Research and Development, Japan. 2007. V. 14. – P. 151-159
84. Shimojo K. Extraction behavior and separation of lanthanides with diglycol amic acid derivative and a nitrogen-donor ligand./K. Shimojo, H. Naganava, J. Noro, F. Kubota, M. Goto // Analytical Sciences. 2007. V. 23. – P. 1427-1430
85. Magnusson D. Demonstration of a TODGA based extraction process for the partitioning of minor actinides from a PUREX raffinate./ D. Magnusson, B. Christiansen, J.P. Glatz, R. Malmek, G. Modolo ,D.S. Purroy, C. Sorel// Solvent Extraction and Ion Exchange. 2009. V.27/№1Ю – P. 26-35
86. Deepika P. Studies on the use of N,N,N',N'-tetra(2-ethylhexyl) diglycolamide (TEHDGA) for actinide partitioning. I: Investigation on the third phase formation and extraction behavior./P. Deepika, K.N. Sabharwal, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao// Solvent Extraction and Ion Exchange.2010. V.28. №2. –P. 184-201
87. Giest A. TODGA process development: an improved solvent formulation./A. Giest, G. Modolo // Proceeding of International Conference GLOBAL 2009, held at Paris. September 6-11. 2009. – P. 1022-1026
88. Nayak P.K. Demonstration of trivalent actinide partitioning from simulated high-level liquid waste using modifier- free unsymmetrical diglycolamide in n-dodecan. / P.K. Nayak, R. Kumaresan, S. Chaurasia, K.A. Venkatesan, G.G.S. Subramanian, S. Rajesvari, M.P. Antony, P.R. Vasudeva Rao, B.M. Bhanage// Radiochimica Acta. 2015. V. 103. №6. P. 425-435.

89. Ravi J. New unsymmetrical diglycolamide ligands for trivalent actinide separation./J. Ravi, K.A. Venkatesan, M.P. Antony, T.G. Srinivasan, P.R. Vasuseda Rao // *Radiochimica Acta*. 2014. V.102 №7. – P. 609-617
90. Аляпышев М.Ю. Амиды гетероциклических карбоновых кислот./М.Ю. Аляпышев, В.А. Бабаин, Л.И. Ткаченко//*Радиохимия*. 2014. Т.56. №6. – С. 481-489
91. Babain V.A. Metal extraction by N,N'-dialkyl-N,N'-diaryldipicolinamides from nitric acid solutions./ V.A. Babain, M.Yu. Alyapyshev, R.N. Kiseleva /*Radiochimica Acta*. 2007. V. 95. №4. 217-223
92. Marie C. New bitopic ligands for the group actinide separation by solvent extraction./ C. Marie, M. Miguirditchain, D. Guillaumont, J. Bisson, M. Pipelier, D. Dubreuil // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2011. V. 29. №2. – P.292-315.
93. Bisson J. Effect of structure of amido-polinitrogen molecules on the complexation of actinides/J .Bisson, C. Berthon, L. Berthon, N. Boubals, . D. Dubreuil, M-C. Charbonnell// *Procedia Chemistry* .2012. V.7. - P.13-19
94. Lapka J.L. Extraction of molybdenum and technetium with diamides of dipicolinic acid from nitric acid solutions./ J.L.Lapka, A. Paulenova, M. Yu. Alyapyshev, V.A. Babain, R.S. Herbst, J.D. Law//*Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2009. V.280. №2. - P. 307-313
- 95.. Xiao C.L. Excellent selectivity for actinides with a tetradentate 2,9-diamide-1,10-phenanthroline ligand in highly acidic solution: A hard-soft donor combined strategy./ C.L. Xiao, C.Z. Wang, L.Y. Yuan, B. Li, H. He, S. Wang, Y.-L. Zhao, Z.-F. Chai, W.Q. Shi//*Inorganic Chemistry*. 2014. V. 53. №3. 1712-1720.
96. Ustynyuk Yu.A. N,N'-dialkyl-N,N'-diaryl-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamides as donor ligands for separation of rare earth elements with a high and unusual selectivity. DFT computational and experimental studies./ Yu. A. Ustynyuk, N.E. Borisova, V.A. Babain, I.P. Gloriozov, A.Y.

- Manuilov, S.N. Kalmykov, M. Yu. Alyapyshev, L.I. Tkachenko, E.V. Kenf, N.A. Ustynyuk//Chemical Communication. 2015. V. 51. - P 7466-7469
97. Alypyhsev M. Yu. 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamides as ligands for separation and sensing of hazardous metals./ M. Yu. Alypyhsev, J. Ashina, D. Dar'in, E. Kenf, D. Kirsanov, L. Tkachenko, A. Legin, V. Babain//Journal of Hazardous Materials. 2016. V. 318. – P.266-281
98. Manna D. Actinides selectivity of 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamides and its derivatives: a theoretical prediction followed by experimental validation./ D. Manna, S. Mula, A. Bhattacharyya, S. Chattopadhyay, T.K. Ghanty// Dalton Transactions. 2015. V.44. №3. – P.1332-1340
99. Хираока М. Краун-соединения: свойства и применение./М. Хариока. - М.: «Мир», 1986. - С. 365
100. . Kenneth L. A review of the basic chemistry and recent developments in trivalent f-elements separations. / L. Kenneth, A. Nash// Solvent Extraction and Ion Exchange. 1993. V.11. №4.- P. 729-768
101. . Mathur J.N. The interaction of crown-ethers with B-diketonate complexes of f-elements. / J.N. Mathur, G.R. Choppin// Solvent Extraction and Ion Exchange. 1993. V.11. №1. – P. 1-18.
102. Демин С.В. Экстракция редкоземельных элементов и америция из кислых растворов алкильными производными дибензо- и дициклогексано 18-краун-6. /С.В. Демин, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе, В.В. Якшин, О.М. Вилкова, Н.А. Царенко, Г.А. Прибылова, И.Г. Тананаев, Б.Ф. Мясоедов// Радиохимия. 2008. Т.50. №3. – С. 225-228
103. Демин С.В. Экстракция редкоземельных элементов из кислых растворов краун-эфирами с использованием 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве растворителя./ С.В.Демин, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе, В.В. Якшин, О.М. Вилкова// Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. №3. – С. 432-435.

104. Попова Н.Н. Сорбция америция(III) из многокомпонентных растворов сорбентами на основе макроциклических полиэфиров./Н.Н. Попова, В.И. Жилов, С.В. Демин, А.Ю. Цивадзе, В.В. Якшин, О.М. Вилкова// Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. №7. – С. 1196-1201.
105. Le Tuong Minh. On the separation of molybdenum and technetium. Crown ether as extraction agent./Le Tuong Minh, T. Lengyel//Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1989. V. 135. №6. – P. 403-407
106. Yakshin V.V. Effect of cis-trans configuration of phosphoryl groups on the extraction ability of bis(diisopropoxyphosphoryl)dibenzo-18-crown-6./ V.V. Yakshin, O.M. Vilkova, N.A. Tsarenko, S.K. Sudarushkin, L.I. Atamas, I.G. Tananaev, A. Yu. Tsivadse, B.F. Myasoedov //Doklady Chemistry. 2005. V. 404. Part.1. - P.185-188.
107. .Якшин В.В. Селективное связывание ионов урана, трансурановых и редкоземельных элементов функционализированными краун-эфирами./В.В. Якшин, Г.А. Прибылова, Л.И. Атамась, О.М. Вилкова, И.Г. Тананаев, А.Ю. Цивадзе, Б.Ф. Мясоедов//Радиохимия. 2006. Т. 48. №5. - С. 421-425
108. . Turanov A.N. Extraction properties of phosphoryl-substituted aza- and diazacrown ethers toward rare-earth metal ions/ A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin // Solvent Extraction. and Ion Exchange. 2001. V.19. №4. - P.597-618
109. .Turanov A.N. Extraction of lanthanides(III) with N,N'-bis(diphenylphosphinyl-methylcarbonyl)diaza-18crown-6 in the presence of ionic liquids./ A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2012. V.30. №3. p. 244-261
110. Vogtle F. Multidentate acyclic neutral ligands and their complexation./ F. Vogtle, E. Weber // Angewandte Chemie .1979. V. 18.- P. 753-776

111. Туранов А.Н. Экстракция галоидных комплексов палладия(II) фосфорилсодержащими подандами./ А.Н. Туранов, В.Е. Баулин, А.Ф. Солотнов, Е.Н. Цветков // Журнал неорганической химии. 1995. Т. 40. №5. – С. 866-871
112. Туранов А.Н. Экстракция скандия из хлоридных растворов фосфорилсодержащими подандами./ А.Н. Туранов, Н.К. Евсеева, В.Е. Баулин, Е.Н. Цветков//Журнал неорганической химии.1995. Т.40. №5. – С .861-865
113. Мишина Е.Ф. Экстракция урана(VI), тория(IV) и неодима(III) дифенилфосфорилсодержащими эфирами оксизамещенного фосфорилфенола из азотнокислых растворов./ Е.Ф. Мишина, А.А. Казаченко, А.М. Сафиулина, О.А. Синегрибова, Д.В. Баулин, В.Е. Баулин, И.Г. Тананаев // Успехи химии и химической технологии. 2009. Т. 23. №9. – С. 50-52
114. Демин С.В. Экстракция редкоземельных элементов 1-(метоксидифенилфосфорил)-2-(дифенилфосфорил-4-этилбензолом с использованием 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве растворителя./С.В. Демин, В.И. Жиров, С.Е. Нефедов, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. - №6. – С. 970-975
115. Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы./Ж.М. Лен. – Новосибирск.: «Наука». Сиб. Предприятие РАН. 1998. – С. 334
116. Марковский Л.Н. фосфорилсодержащие макрогетероциклические соединения./ Л.Н. Марковский, В.И. Кальченко // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева. 1985. Т.30. №5. - С. 487-499
117. Крон Т.Е. Синтез и комплексообразующая способность подандов с фосфинилметильными концевыми группами./Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Москва. 1986

118. Жидкостная экстракционная система на основе 1-(диарилфосфорилметокси)-2-(диарилфосфорил)-4-метоксибензола и 1,1,7-тригидрододекафторгептанола для селективного выделения молибдена из азотнокислых растворов: пат. 2485130 Рос. Федерации: МПК C07F9/53, C22B3/26/ Баулин В.Е., Баулин Д.В., Жилов В.И., Демин С.В., Цивадзе А.Ю.; заявка №2012103952/15; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН); заявл. 07.02.2012; опубл. 20.06.2013; Бюл. №17
119. Turanov A.N. Extraction of lanthanides(III) from aqueous nitrate media with tetra-(p-tolyl)[(o-phenylene)oxymethylene] diphosphine dioxide./A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baukin, A.N. Yarkovich, Z.V. Safronova//Solvent Extraction and Ion Exchange. 2009. V. 27. – P. 551-578
120. Turanov A.N. Extraction of rare earth elements from nitric solutions by phosphoryl-containing podands./ A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin// Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999. V.17. №6. - P.1423-1444.
121. Демин С.В. Строение соединений, образующихся при препаративном выделении продуктов экстракции редкоземельных металлов 1-(метоксидифенилфосфорил)-2-(дифенилфосфорил)-4-этилбензолом./С.В. Демин, С.Е. Нефедов, В.Е. Баулин, Л.И. Демина, А.Ю. Цивадзе // Координационная химия. 2013. Т. 39. №4. – С. 223-232
122. Криворотько Е.С. Бис(дифенилфосфорилметилловые) эфиры олигоэтиленгликолей  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OPh}_2$  (n=1-3): комплексообразование и экстракция редкоземельных элементов. Кристаллическая структура  $[\text{NdL}^3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ ./ Е.С. Криворотько, Н.И.

- Полякова, И.С. Иванова, Е.Н. Пятова, С.В. Демин, В.И. Жилов, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе//Журнал неорганической химии. 2016. Т.61. №3. – С. 403-407
123. Turanov A.N. Extraction of metal species from HNO<sub>3</sub> solutions by phosphoryl-containing podands ./ A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin// Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999. V. 17. №3.- P. 525-552.
124. Туранов А.Н. Экстракция нитратов редкоземельных элементов фосфорилсодержащими подандами./ А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин//Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. №11. – С.1942-1948
125. Туранов А.Н. Экстракция Sc(III) и редкоземельных элементов фосфорилированными азаподандами./А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, Н.А. Бондаренко//Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. №7.- С. 1133-1138
126. Туранов А.Н. Экстракция перхлоратов редкоземельных элементов и скандия подандами с дифенилфосфорилацетамидными концевыми группами./А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, Н.А. Бондаренко// Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. №11.- С. 1923-1931
127. Chiarizia R. Acids. Part 1. P,P'-di(2-Ethylhexyl)methanediphosphonic acid./ R. Chiarizia, E.P. Horwitz, P.G. Rickert, A.W. Herlinger //Solvent Extraction and Ion Exchange.1996. V.14. №5. – P. 773-792
128. Otu E.O. Thermodynamics of the extraction of metal ions by dialkyl-substituted diphosphonic acids. Part II. The U(VI) and Sr(II) case./ E.O. Otu, R. Chiarizia // Solvent Extraction and Ion. Exchange. 2001. V.19. №6.– P.1017-1036.
129. Chiarizia R. Aggregation of dialkyl-substituted diphosphonic acids and its effect on metal ion extraction./R. Chiarizia, R.E. Barrans Jr., J.R. Ferraro, A.W. Herlinger and D.R. McAlister// Separation Science and Technology. 2001. V. 36. №5-6. – P. 687-708

130. Raof G.S. Extraction of selected metallic cations by di-acidic phosphorus-based extractants, XPO(OH)<sub>2</sub> in a ketone diluent./G.S. Raof, G.V. Mason, D.F. Peppard// Inorganic Nuclear Chemistry. 1966. V. 28. - P. 887-897
131. Otu E.O. Temperature effects in the extraction of metal ions by dialkyl-substituted diphosphonic acids. Part I. The Am(III) case./E.O. Out, R. Chiarizia //Solvent Extraction and Ion Exchange. 2001. V.19. №5.- P. 885-904.
132. Stepinski D.K. An investigation of ester group steric effects on metal ion extraction by symmetrically substituted methylenediphosphonic acids/ D.K. Stepinski, D.R. McAlister, P.R. Zalupski, R. Chiarizia, A.W. Herlinger / Solvent Extraction and Ion Exchange. 2004. V. 22. №1. - P. 89-103.
133. Horwitz E.P. DIPEX: A new extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of actinides from aqueous solution./ E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz//Reactive & Functional Polymers. 1997. V. 33.- P. 25-36
134. Nash K.L. Fundamental investigations of separations science for radioactive materials./ K.L. Nash, R.E. Barrans, R. Chiarizia, M.L. Dietz, M.P. Jensen, P.G. Rickert, B.A. Moyer, P.V. Bonnesen, J.C. Brayn, R.A. Sachleben// Solvent Extraction and Ion Exchange. 2000. V.18. №4. – P. 605-631
135. Баулин В.Е. Фосфорсодержащие поданды. Кислотные моноподанды с фосфинилфенильными концевыми группами./ В.Е. Баулин, В.Х. Сундюкова. Е.Н. Цветков// Журнал общей химии. 1989. Т. 59. Вып.1. - С.62-67
136. Игнатъева Т.И. Фосфорилсодержащие поданды. Кислотность и комплексообразующие свойства подандов с фосфинилфенильными концевыми группами./ Т.И.Игнатъева, В.Е. Баулин, О.А. Раевский, Е.Н. Цветков// Журнал общей химии. 1990. Т. 60. Вып. 7. – С.1503-1506
137. 1,5-Бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-трет-бутилфенокси]-3-оксапентан в качестве лиганда для избирательного извлечения Th(IV) в

- ряду U(VI) и La(III) из азотнокислых сред.: пат. 2352576. Рос. Федерации: МПК C07F9/40, C07F5/00/ Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе Г.А., Сафиулина А.М.; № 2008101642/04; заявл. 23.01.2008; опубл. 20.04.2009, Бюл. №11
138. Turanov A.N. Extraction of lanthanides(III) from nitric acid solutions by selected polyfunctional monoacidic organophosphorus compounds./A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E Baulin //Solvent Extraction and Ion Exchange. 2007. V. 25. №2. – P.165-186
139. Chiarizia R. Trivalent actinide and lanthanide separations by dialkyl-substituted diphosphonic acids/R. Chiarizia, D.R. McAlister, A.W. Herlinger//Separation and Science Technology. 2005. V.40. №1-3. - P. 69-90
140. Туранов А.Н. Экстракция РЗЭ, U(VI) и Th(IV) фосфорилсодержащими подандами кислотного типа из азотнокислых растворов./А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе. Радиохимия. 2014. Т. 56. №1. С. 21-24
141. Сафиулина А.М. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения f-элементов. Сообщение 2.: Синтез и сопоставление подандов, различающихся строением концевых групп./А.М. Сафиулина, А.Г. Матвеева, Д.В. Иванец, Е.М. Кудрявцев, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе //Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. №1.- С. 169-175
142. Сафиулина А.М. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения f-элементов. Сообщение 1: Синтез и сопоставление подандов, различающихся длиной и строением полиэфирной цепи./А.М. Сафиулина, А.Г. Матвеева, Д.В. Иванец, Е.М. Кудрявцев, М.С. Григорьев, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. №1.- С. 161-168
143. Тимофеева Г.И. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения f-элементов. Сообщение 3: Зависимость

- степени ассоциации подандов от природы заместителей и концентрации в водно-метальных растворах./ Г.И. Тимофеева, А.Г. Матвеева, А.М. Сафиулина, Д.В. Иванец, Д.М. Кудрявцев, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе// Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. №1.- С. 224-227
144. Савин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III./С.Б. Савин. - М.: «Атомиздат», 1971.- 352 с.
145. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа./О.М. Петрухин. - М.: Химия. 1992. - 400 с.
146. Цветков Е.Н. Нейтральные моно-диподанды с фосфинилфенильными концевыми группами/ Е.Н. Цветков, В.Х. Сюндюкова, В.Е. Баулин // Журнал общей химии. 1987. Т.57. Вып.11. - С. 2456-2461
147. Horwitz E.P. Novel extraction of chromatografic resins based on tetraalkyldiglycolaamides: Characterization and potential applications/ E. P. Horwitz, D.R. McAlister, A.H. Bond, R.E. Barrans Jr // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2005. V.23. №3. – P. 319-344
148. Shikata E. Production of  $Mo^{99}$  and its application in nuclear medicine / E Shikata, A Iguchi //Radioanalytical and Nuclear Chemistry.1986. V.102. №2. - P.530-550
149. Гусев Н.Г. Радиационные характеристики продуктов деления./ Н.Г.Гусев, П.М. Рубцов, В.В. Коваленко, В.М. Колобашкин. - М.: «Атомиздат», 1974. – 367 с.
150. El-Kolaly M.T. Extraction of  $^{99}Mo$ -molybdophosphate and  $^{99m}Tc$ -pertechnetate from various acid solutions by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid/ M.T. El-Kolaly, S. El-Bayoumy, M. Raieh//Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1990. V. 144. №1. – P. 307-316
151. Al-Janabi M.A.A. Radichemical separation of  $^{99}Mo$  from natural uranium irradiated with thermal neutrons./ M.A.A. Al-Janabi, H.A. Kaleefa,

- M.G. Jalhoom, E.H. Abbas, A.S. Al-Warith//Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1987. V.111. №1. – P. 165-175.
152. Cruywagen J.J. The extraction of molybdenum (VI) from perchloric acid acid solution by tri-n-buthylphosphate./J.J. Cruywagen, T. Rypstra// Polyhedron. 1985. V.4. №4. – P. 545-550
153. Туранов А.Н. Экстракция урана и тория нейтральными фосфорилсодержащими подандами из азотнокислых сред./А.Н. Туранов, В.К. Карандышев, В.Е. Баулин// Радиохимия. 1998. Т.40. №1. С. 36-43
154. Horwitz E.P. Extraction chromatography versus solvent extraction: How similar are they?/E.P. Horwitz, D.R. McAlister, M.L. Dietz//Separation Science Technology. 2006. V. 41. №10. - P.2163-2182
155. Туранов А.Н. Экстракция следовых количеств золота фосфорилсодержащими подандами./ А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, Е.Н. Цветков // Журнал неорганической химии. 1995. Т.40. №11. С. 1926-1930
156. Туранов А.Н. Экстракция рения (VII) фосфорилсодержащими подандами./ А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин // Журнал неорганической химии. 2006. Т.51. №4. С. 735-742
157. Баулин В.Е. Синтез, колебательные спектры, кристаллическая и молекулярная структура дигидрата 1,5-бис[2-(диоксифосфинил)фенокси]-3-оксапентана  $[(\text{OH})_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2(\text{H}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , В.Е. Баулин, Л.Х. Миначева, И.С. Иванова, Е.Н. Пятова, А.В. Чураков, Д.В. Баулин, В.С. Сергиенко, А.Ю. Цивадзе //Журнал неорганической химии. 2011. 56. №8. – С. 1293-1302
158. Мохосоев М.В. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах./ М.В. Мохосоев, Н.А. Шевцова. - Улан Удэ: Бурятское книжное издательство, 1977. – 168 с.
159. Способ получения концентрата радионуклида Мо-99.: пат. 2288516 Рос. Федерации. МПК G21G1/00, G21G4/08/ Ровный С.И., Логунов М.В.,

- Ворошилов Ю.А., Бетенеков Н.Д., Денисов Е.И., Шарыгин Л.М., Бугров К.В., Никипелов В.Б.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение Маяк», Уральский государственный технический университет УПИ. - № 2005112385/06; заявл. 25.04.2005; опубл. 27.11.2006; Бюл. №33
160. Коробочкин В.В. Исследование адсорбции Мо на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной структурой./ В.В. Коробочкин, Е.А. Нестеров, С.В. Скрудин, Е.С. Стасюк, Е.В. Чибисов //Радиохимия. 2004. Т.46. №2. - С. 144-148
161. Lavi N. The study of conditions for the preparation and application of <sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc generators starting from irradiated molybdenum metal./N. Lavi//Radioanalytical chemistry. 1978. V. 42. – P. 25-34.
162. Состав экстракционно-хроматографического материала для селективного выделения Мо-99 из облученного уранового топлива: пат. 2489501 Рос. Федерация: МПК С22В3/24, С22В60/00/ Баулин В.Е., Баулин Д.В., Коваленко О.В., Цивадзе А.Ю., Усолкин А.Н, Ворошилов Ю.А., Яковлев Н.Г.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Прайм-Инвест». - № 2011148782/04; заявл. 01.12.2011; опубл. 10.08.2013, Бюл. №22.
163. Чухланцева Е.В. Экстракционно–хроматографическое выделение и разделение тория, урана, нептуния и плутония сорбентами, импрегнированными фосфорилподандом и его смесями с нитратом метилтриоктиламмония/Е.В. Чухланцева, А.Н. Усолкин, О.В. Коваленко, Л.К. Неудачина, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе// Аналитика и контроль. 2013. Т.17. №2 – С. 219-227.
164. Kolaric Z. Critical evaluation of some equilibrium constants involving organophosphorus extractants./ Z. Kolaric //Pure Appl. Chem. 1982. Vol. 54 - P. 2593-2674

165. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов./В.В. Серебренников. – Томск: Технический государственный университет.1959. Т.1. – 531 с.
166. Зайцев И.Д. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ./И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев. - Справочное издание.: М. «Химия». 1988. - 372 С.
167. Turanov A.N. Extraction of rare-earth elements from nitric acid solutions by selected bifunctional acidic organophosphorus compounds/ A.N. Turanov, V.K. Karandashev, A.N. Yarkovich, Z.V. Safronova //Solvent Extraction Ion Exchange. 2004. V. 22. №4. - P. 573-598
168. Lowe J.T. Isolation of  $^{147}\text{Pm}$  by rapid cation exchange chromatography/ J.T. Lowe / AEC Research and Development Report. 1969. –P. 1-29