На правах рукописи

Аунг Мьо Ту

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ФОСФОРИЛКЕТОНОВ НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ

Специальность 05.17.02 – Технология редких, рассеянных
и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва–2013

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор **Синегрибова Оксана Афанасьевна** профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор **Очкин Александр Васильевич** профессор кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева
	кандидат химических наук **Семенов Александр Александрович** директор отделения разработки технологии и оборудования специальных неядерных материалов и изотопной продукции Открытого акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН»

Защита состоится «14» ноября 2013 г. в 14:00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп.1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.09 Растунова И. Л.

Актуальность работы.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают комплексом уникальных физических свойств, поэтому находят широкое применение в различных отраслях техники. Они используются в радиоэлектронике, при производстве мощных постоянных магнитов, лазеров, сверхпроводящих и композиционных материалов, катализаторов, аккумуляторных батарей и др. Соединения РЗЭ применяются как люминесцентные материалы, на их основе создается специальная оптика и керамика. Потребность в РЗЭ в мировом масштабе постоянно увеличивается.

В настоящее время основным промышленным способом получения индивидуальных РЗЭ и их концентратов продолжает оставаться жидкостная экстракция как высокопроизводительный метод. Экстракционными методами удается разделить РЗЭ, которые чрезвычайно близки по свойствам, и получить значительные количества индивидуальных элементов или концентратов РЗЭ высокой степени чистоты. Широко известными экстрагентами являются трибутилфосфат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота, различные четвертичные аммониевые основания, которые в определенных условиях характеризуются достаточной селективностью для выделения концентратов РЗЭ определенного состава и получения некоторых индивидуальных РЗЭ.

В то же время синтез и исследование свойств новых комплексообразующих органических соединений, способных избирательно экстрагировать металлы, является традиционным фундаментальным направлением научных исследований в области экстракционной химии. Большое внимание в последние годы уделяется полифункциональным, в том числе бифункциональным экстрагентам. Бифункциональные фосфорорганические экстрагенты, как правило, содержат одну или две фосфорильные группы, поскольку фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью. К бифункциональным органическим соединениям относятся и фосфорилкетоны – с одной фосфорильной и одной карбонильной группами, которые в качестве экстрагентов лантаноидов и актиноидов до настоящего времени не были систематически изучены. Было установлено наличие экстракционной способности (ЭС) лишь у отдельных соединений, относящихся к классу фосфорилкетонов. Подробного исследования влияния строения на ЭС фосфорилкетонов не проводилось.

Известно, что монофункциональные кетоны, имеющие в составе лишь карбонильную группу, способны экстрагировать лантаноиды, но либо при очень высокой концентрации нитрата РЗЭ, либо в присутствии значительного количества высаливателя. Однако вопрос о роли карбонильной группы, присутствующей наряду с фосфорильной группой в бифункциональном соединении – фосфорилкетоне, в образовании экстрагируемого соединения до настоящего времени оставался открытым.

Цель работы: изучить влияние строения фосфорилкетонов на их ЭС по отношению к HNO_3 и РЗЭ, выявить механизм экстракции, оценить селективность этих экстрагентов.

Задачи:

- установить роль карбонильной и фосфорильной групп при образовании экстрагируемого соединения;
- выяснить возможность проявления аномального арильного упрочнения (ААУ) при экстракции металлов фосфорилкетонами;
- исследовать влияние строения линкера между фосфорильной и карбонильной группами на экстракционную способность фосфорилкетонов по отношению к РЗЭ;
- исследовать влияние групп-заместителей при атоме фосфора на экстракционную способность фосфорилкетонов по отношению к РЗЭ.

Научная новизна работы.

Впервые подробно исследовано влияние строения фосфорилкетонов на экстракцию азотной кислоты и нитратов лантаноидов и урана(VI). Установлено, что карбонильный кислород в отличие от фосфорильного не участвует в образовании экстрагируемого соединения. При экстракции азотной кислоты в зависимости от строения фосфорилкетона возможно образование не только моносольвата, но и полусольвата. При образовании полусольвата две молекулы HNO_3 связаны с кислородом фосфорильной группы молекулы фосфорилкетона. Связь металла с фосфорилкетоном монодентатна. Лантаноиды экстрагируются в виде трисольвата, а уранил – в виде моно и дисольвата. Показано, что на экстракционную способность фосфорилкетона значительное влияние оказывает длина и строение линкера между фосфорильной и карбонильной группами. Фосфорилкетоны с фенильными заместителями характеризуются меньшей ЭС и селективностью, чем фосфорилкетоны с алкильными заместителями.

Практическая значимость. Найдено, что РЗЭ тяжелой подгруппы экстрагируются фосфорилкетонами лучше, чем РЗЭ легкой подгруппы. Установлено, что фосфорилкетоны являются экстрагентами с более высокой ЭС и более высокой селективностью по отношению к РЗЭ иттриевой подгруппы из нитратных сред, чем широко известные трибутилфосфат и триоктилфосфиноксид. Полученные данные по влиянию строения фосфорилкетонов на их экстракционную способность позволяют определить направление дизайна перспективных экстрагентов для извлечения лантаноидов.

На защиту выносятся:

- результаты исследования экстракции азотнотй кислоты фосфорилкетонами.
- предполагаемые механизмы экстракции азотной кислоты, РЗЭ и U(VI) фосфорилкетонами
- влияние строения линкера между P=O и C=O группами в фосфорилкетонах на экстракцию РЗЭ и U(VI).
- влияние групп-заместителей при атоме фосфора на экстрагируемость РЗЭ и U(VI) фосфорилкетонами.

– зависимость экстракционной способности фосфорилкетонов различного состава по отношению к РЗЭ от атомного номера РЗЭ.
– результаты сравнения экстракционной способности и селективности фосфорилкетонов и сравнения экстракционной способности и селективности ТБФ, ТОФО и КМФО при экстракции РЗЭ в одинаковых условиях.

Апробация работы:

Основые положения и результаты работы доложены на «Молодежной конференции с элементами научной школы (к 25-летию аварии на ЧАЭС)» (г. Москва, 2011 г.), III Международной школы-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (г. Туапсе, 2011 г.), VII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2011 - МКХТ» (Москва, 2011, РХТУ им Д.И. Менделеева), Российской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии радиоэкологии» (г. Екатеринбург, 2012 г.)

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в семи печатных работах, в том числе в 2 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа содержит введение, литературный обзор, методическую часть, 4 главы, выводы и включает список цитируемой литературы из 139 наименований. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста. Результаты экспериментов обобщены в 48 таблицах и на 45 рисунках.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

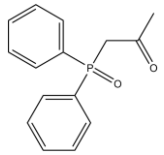
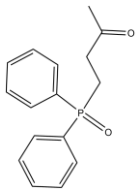
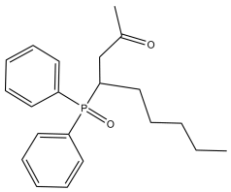
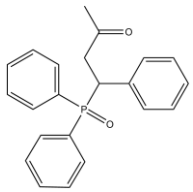
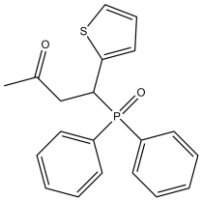
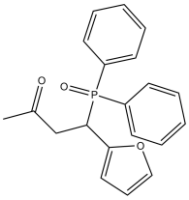
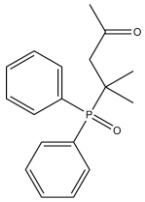
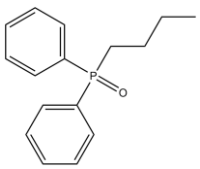
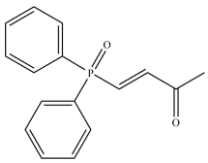
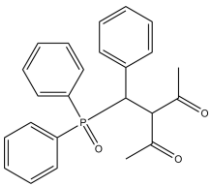
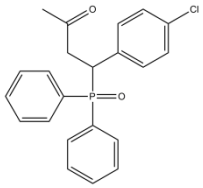
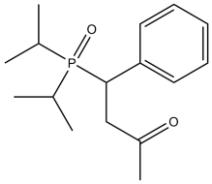
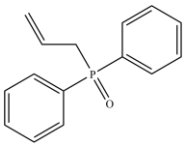
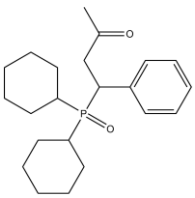
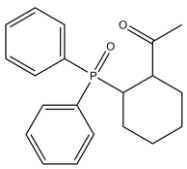
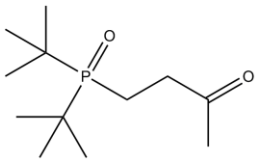
Литературный обзор. В литературном обзоре рассмотрены особенности электронные строения РЗЭ, приводящих к близости химических свойств и трудности разделения РЗЭ на индивидуальные элементы. Описаны экстракционные способы разделения РЗЭ экстрагентами различного класса. Рассмострена экстракция азотной кислоты, РЗЭ и урана(VI) широко известными экстрагентами: три-*н*-бутилфосфатом (ТБФ), три-*н*-октилфосфиноксидом (ТОФО) и карбамоилметилфосфиноксидом (КМФО). Рассмотрены работы, посвященные изучению экстракционной способности бифункциональных нейтральных экстрагентов по отношению к РЗЭ и актиноидам.

Методическая часть. Определение концентрации РЗЭ и урана в водных фазах проводили фотоколориметрическим методом с арсеназо-III на фотоэлектроколориметре КФК–3. Кислотности водных растворов определяли методом потенциометрического титрования с использованием pH метра pH 211*R*. Кислотности органических растворов определяли методом кислотно-основного титрования. Экстракты азотной кислоты фосфорилкетонами исследовали ИК спектроскопическим методом на приборе «*Bruker Tensor37*» и ЯМР спектроскопическим методом на приборе «*Bruker AV-400*».

В качестве разбавителя использовали $CHCl_3$ и $CDCl_3$. Использованные в работе экстрагенты приведены в табл.1.

Таблица 1

Экстрагенты, их структуры и условное обозначение*

			
(ФК-***I***) *1-(дифенилфосфорил) пропан-2-он*	(ФК-***II***) *4-(дифенилфосфорил) бутан-2-он*	(ФК-***III***) *4-(дифенилфосфорил) нонан-2-он*	(ФК-***IV***) *4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он*
			
(ФК-***V***) *4-(дифенилфосфорил)-4-(тиен-2-ил)бутан-2-он*	(ФК-***VI***) *4-(дифенилфосфорил)-4-(фур-2-ил)бутан-2-он*	(ФК-***VII***) *4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-он*	(ФО-V***III***) *бутилдифенил фосфиноксид*
			
(ФК-***IX***) *(E)-4-(дифенилфосфорил) бут-3-ин-2-он*	(ФК-***X***) *3-((дифенилфосфорил) (фенил)метил)пентан-2,4-дион*	(ФК-***XI***) *4-(4-хлорфенил)-4-(дифенилфосфорил)бутан-2-он*	(ФК-***XII***) *4-(диизопропилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он*
			
(ФО-***XIII***) *дифенил-2-пропенилфосфиноксид*	(ФК-***XIV***) *4-(дициклогексилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он*	(ФК-***XV***) *1-(2-(дифенилфосфорил) циклогексил) этанон*	(ФК-***XVI***) *4-(ди-трет-бутилфосфорил)бутан-2-он*

***В дальнейшем для краткости фосфорилкетоны обозначены аббравиатурой ФК, фосфиноксиды – ФО.**

Экстрагенты ФК-***I***, ФК-***II***, ФК-***III***, ФК-***IV***, ФК-***V***, ФК-***VI***, ФК-***VII***, ФО-***VIII***, ФК-***IX***, ФК-***X***, ФК-***XI***, ФК-***XII***, ФО-***XIII***, ФК-***XIV*** и ФК-***XV*** были предоставлены лабораторией ФОС ИНЭОС РАН (зав. лаб. член-корреспондент РАН Э.Е.Нифантьев).

Экстрагент ФК-***XVI*** 4-(ди-*трет*-бутилфосфорил)бутан-2-он был синтезирован и предоставлен ведущим специалистом ОАО «ОХК «Уралхим» А.В. Лесивым.

Глава I. Экстракция азотной кислоты

Предварительно исследована экстракция азотной кислоты растворителем.(рис.1) Холостой опыт показал, что экстракция кислоты в хлороформ до ~3 моль/дм^3 HNO_3 незначительна, а в диапазоне ее концентраций в водной фазе от ~6 до ~8 моль/дм^3 резко возрастает. Содержание кислоты в экстракте из ~8 моль/дм^3 HNO_3 достигает 0,02 моль/дм^3.

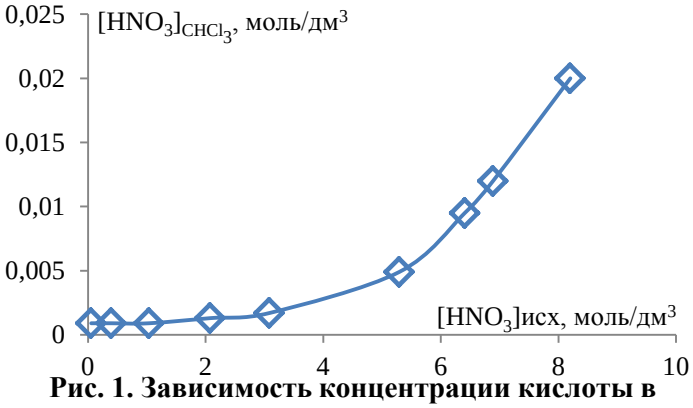


Рис. 1. Зависимость концентрации кислоты в хлорофоме от концентрации азотной кислоты в водной фазе при 25°С (О:В=1:1)

Была исследована экстракция азотной кислоты различной концентрации 0,01 моль/дм^3 растворами фосфорилкетонов в хлороформе. Содержание HNO_3 в органической фазе рассчитывалось за вычетом данных холостого опыта. Получены изотермы экстракции HNO_3 в следующие фосфорилкетоны ФК-***II***, ФК-***IV*** и ФК-***VII***. (рис.2) Согласно данным по распределению азотной кислоты между равновесными водной и органической фазами в исследуемых экстрактах мольное соотношение ФК : HNO_3 для ФК-***II***, ФК-***IV*** и ФК-***VII*** равно 1:2; 1:1,6 и 1:1,25 соответственно.

Для исследованных фосфорилкетонов экстракция HNO_3 в органическую фазу начинается при ее концентрации в водной фазе ~1 моль/дм^3. Фосфорилкетон ФК-***II*** экстрагирует аддукт с азотной кислотой состава ФК:HNO_3 = 1:1 при концентрации HNO_3 в водной фазе ~4 моль/дм^3, затем экстракция возрастает, и при ~8 моль/дм^3 состав аддукта становится равным 1:2. Зависимости для фосфорилкетонов ФК-***IV*** и ФК-***VII*** имеют более сложный вид: экстракция HNO_3 растет до концентрации ~4 моль/дм^3, в диапазоне 4-7 моль/дм^3 почти не меняется, выше 7 моль/дм^3 вновь растет, причем состав аддукта равной 1:2 не достигается.

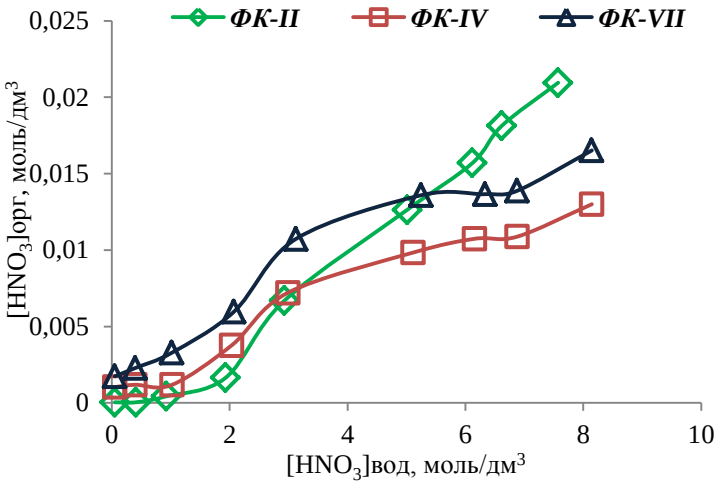


Рис. 2. Экстракция HNO_3 фосфорилкетонами ФК-*II*, ФК-*IV* и ФК-*VII* в $CHCl_3$ при 25°С (О:В=1:1)

Исследованы экстракты HNO_3 с фосфорилкетонами ФК-***II***, ФК-***IV*** и ФК-***VII*** методом ИК спектроскопии. На рис.3 представлены ИК спектры раствора ФК-***II*** в $CDCl_3$ и его растворов после контакта с HNO_3 с вычитанием холостого опыта (спектров растворителя после экстаркции HNO_3 соответствующей концентрации). После взаимодействия раствора фосфорилкетона ФК-***II*** с ~3-молярной HNO_3 в спектре появляются полосы колебаний молекулы HNO_3: $\nu_{as}(NO_2)$ при 1640 см$^{-1}$, $\nu_s(NO_2)$ при 1295 см$^{-1}$, ν_s(N-OH) при 950 см$^{-1}$ и δ(NO-H) –

низкочастотное плечо у полосы фосфорилкетона при 1412 см$^{-1}$.(рис.3) После взаимодействия с ~6-, ~7- и ~8-молярной HNO_3 интенсивности этих полос возрастают. Спектры, полученные после контакта с ~7- и ~8-молярной HNO_3, аналогичны спектру с ~6-молярной HNO_3.

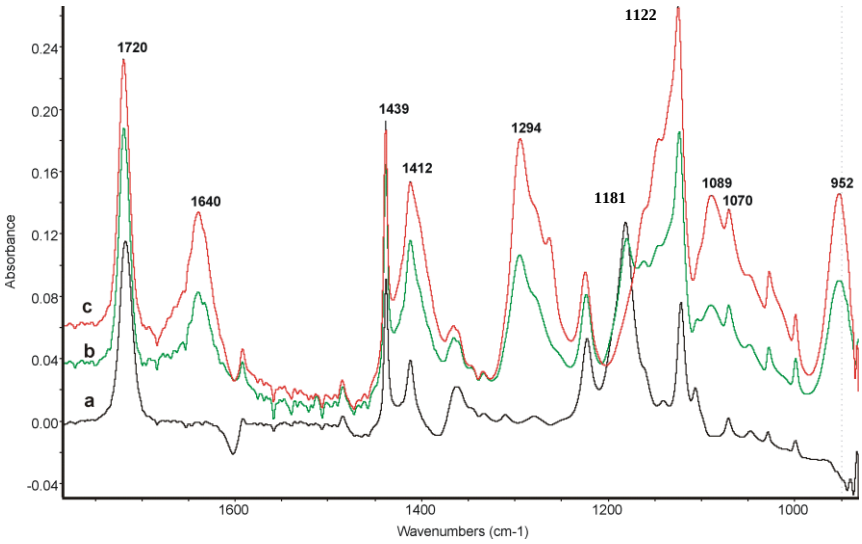


Рис. 3. Фрагменты ИК спектров фосфорилкетона ФК-*II* в $CDCl_3$ (спектра) и его экстрактов после контакта с HNO_3 при концентрациях 3,138 моль/дм^3 (спектр b) и 6,510 моль/дм^3 (спектр c)

Таблица 2

ИК спектроскопия ФК-***II***, ФК-***IV***, ФК-***VII*** и экстрактов HNO_3

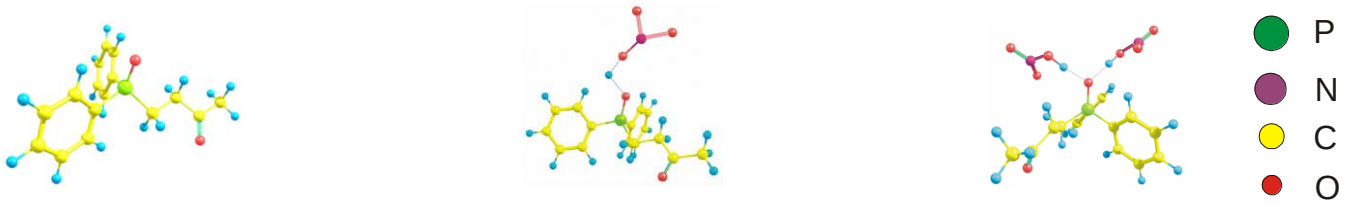
№	$[HNO_3]$, моль/дм^3	ФК		HNO_3 - ФК							
		1720cm-1, C=O(своб)	1172cm^{-1}, 1181cm^{-1} и 1184cm^{-1},P=O(своб)	1135cm^{-1}, 1145cm^{-1}и 1154cm^{-1}, P=O···HNO_3	1085cm^{-1}, 1089cm^{-1} и 1092cm^{-1}, P=O···2HNO_3	1720cm^{-1}, C=O	1640cm^{-1}, $\nu_{as}(NO_2)$	1295cm^{-1}, $\nu_s(NO_2)$	950cm^{-1}, ν_s(N-OH)	1412cm^{-1}, δ(N-OH)	1112cm^{-1}, 1119cm^{-1} и 1122cm^{-1}, (C–C)
1	-	Δ□⌂	Δ□⌂	-	-	Δ□⌂	-	-	-	Δ□⌂	Δ□⌂
2	3,1	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂
3	6,5	Δ□⌂	-	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂
4	8,1	Δ□⌂	-	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂	Δ□⌂

Δ(ФК-*II*) **□(ФК-*IV*)** **⌂(ФК-*VII*)**

В таблице 2 приведено отнесение частот в ИК спектрах ФК-***II***, ФК-***IV*** и ФК-***VII*** и экстрактов HNO_3. ИК спектры показали, что контакт фосфорилкетонов ФК-***II***, ФК-***IV*** и ФК-***VII*** с HNO_3 при всех использованных концентрациях не приводит к понижению частоты колебания связи C=O: 1720 см$^{-1}$ в фосфорилкетонах ФК-***II*** и ФК-***IV***, 1715 см$^{-1}$ - в фосфорилкетоне ФК-***VII***. Следовательно, *группа C=O не участвует в координации*, молекулы фосфорилкетонов образуют аддукты за счет координации P=O группы.

Для изображения конформации молекул фосфорилкетона и его комплексов с HNO_3 был проведен квантово-химический расчет[1] частот и форм нормальных колебаний молекулы фосфорилкетона ФК-***II***, а также ее комплексов с одной и двумя молекулами HNO_3 в глобальном энергетическом минимуме (рис.4). При этом в равновесии могут находиться аддукт P=O•••HNO_3 и P=O···2HNO_3 (вилочковая связь).

[1]Квантово-химический расчет был выполнен С.В Матвеевым, которому соискатель выражает глубокую признательность.



а)молекула ФК- ***II*** **б)**аддукт 1 **в)**аддукт 2

Рис. 4. Конформации молекулы фосфорилкетона ФК-*II* (а) и ее комплексов с одной (б) и двумя (в) молекулами HNO_3, в глобальном минимуме энергий

Далее были исследованы экстракты HNO_3 с фосфорилкетонами методом ЯМР спектроскопии. Метод ЯМР (^1H, $^{13}C\{^1H\}$ и $^{31}P\{^1H\}$) спектроскопии был использован для установления строения аддуктов, образующихся при экстракции HNO_3 фосфорилкетонами ФК-***II,*** ФК-***IV*** и ФК-***VII*** в дейтерохлороформе из водных растворов ~8 моль/дм^3 HNO_3. Данные спектров ЯМР исследуемых аддуктов в сравнении с таковыми свободных фосфорилкетонов ФК-***II,*** ФК-***IV*** и ФК-***VII*** для наиболее чувствительных к ассоциации ядер приведены в таблице 3.

Таблица 3

Изменения химических сдвигов сигналов некоторых ядер (Δδ, м.д.) в спектрах ЯМР (^1H, $^{13}C\{^1H\}$ и $^{31}P\{^1H\}$) экстрактов HNO_3 в ФК-*II*, ФК-*IV* и ФК-*VII* из ~8 моль/дм^3 относительно сигналов свободных фосфорилкетонов ФК-*II*, ФК-*IV* и ФК-*VII* (разбавитель $CDCl_3$, концентрация фосфорилкетонов 0,02 моль/дм^3)

Соединение	$\Delta\delta_P$, м.д.	$\Delta\delta_H$, м.д.			$\Delta\delta_C$, м.д.				
	P=O	**PC$\underline{H}_2$/C$\underline{H}$**	**C$\underline{H}_2$C(O)**	**C$\underline{H}_3$**	**P$\underline{C}H_2$**	**$\underline{C}H_2$C(O)**	**$\underline{C}$(O)**	**C(O)$\underline{C}H_3$**	**C_6H_5P**
ФК-*II*	8,00	0,13–0,09	0,02–(-0,01)	0,03	-0,77	-0,45	-0,1	0,02	-3,13
ФК-*IV*	6,80	0,13	0,05	0,08	-0,38	-0,60	0,09	0,00	-3,20; -2,93
ФК-*VII*	6,56	–	0,01	0,03	0,01	-0,46	0,12	-0,16	-2,93

Δδ = δ(экстракт) – δ(ФК)

В спектрах ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ всех экстрактов регистрируется один синглетный сигнал, смещенный относительно сигнала свободного экстрагента в слабое поле (табл.3), что свидетельствует об участии P(O)-группы в координации с азотной кислотой. Наибольший сдвиг демонстрирует спектр экстракта ФК-***II*** (8,0 м.д.). Величины $\Delta\delta_P$ в спектрах экстрактов ФК-***IV*** и ФК-***VII*** равны 6,80 и 6,56 соответственно. Сигналы всех протонов в спектрах экстрактов сдвигаются в слабое поле относительно сигналов свободного фосфорилкетона.Значения сдвигов невелики и очень мало различаются, что не позволяет уверенно определить центр или центры протонирования в аддуктах. В отличие от спектров протонного резонанса спектры ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ позволяют установить строение аддуктов. Анализ этих данных свидетельствует о том, что во всех исследованных экстрактах карбонильная группа не принимает участия в координации с молекулами азотной кислоты, что подтверждает данные ИК спектроскопии. Значения $\Delta\delta_C$ углеродных ядер карбонильной группы в спектрах экстрактов фосфорилкетонов ФК-***II***, ФК-***IV*** и ФК-***VII*** меняются незначительно.

Глава II. Механизм экстракции РЗЭ и урана(VI) фосфорилкетонами

На примере фосфорилкетона ФК-***VII*** методом сдвига равновесия был установлен состав комплексов, образующихся в органической фазе при экстракции лантана из 2,52 моль/дм^3 HNO_3. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения ($logD_{La}$) от концентрации экстрагента (log[L]) ФК-***VII*** показана на рис.5.

Тангенс угла наклона зависимости $logD_{La}$ = f(log[L]) оказался равным ~**3**. Это означает, что наиболее стабильными при данных условиях являются сольваты, содержащие три молекулы фосфорилкетона. Так как изучаемые нами экстрагенты относятся к классу нейтральных соединений, соответственно, в результате экстракции образуется трисольват. $La^{3+} + 3NO_3^- + 3L = La(NO_3)_3 \cdot 3L$

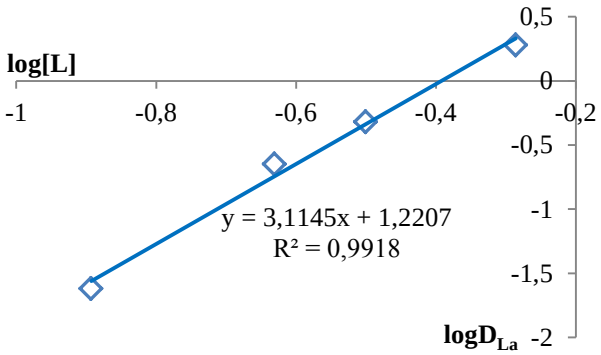


Рис. 5. Зависимость $logD_{La}$ от log[L] ФК-*VII* при экстракции из 2,52 моль/дм^3 HNO_3 при 25°C

Далее было выполнено установление состава экстрагируемых в фосфорилкетоны: ФК-***XVI***, ФК-***IV*** и ФК-***VII***, комплексов U(VI), образующихся при экстракции из азотной кислоты 0,98 и 1,66 моль/дм^3. Логарифмические зависимости коэффициента распределения от концентрации экстрагента показана на рис.6 (ФК-***XVI***) и рис.7 (ФК-***IV*** и ФК-***VII***).

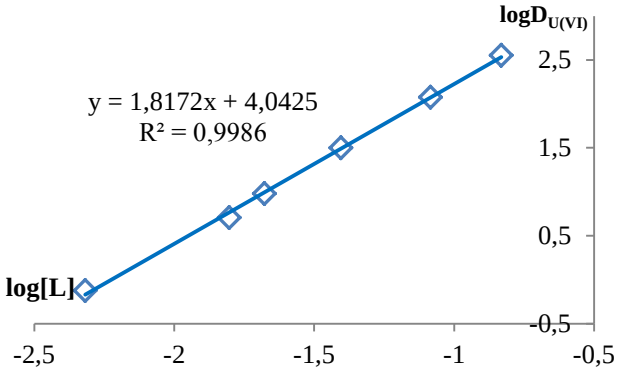


Рис. 6. Зависимость $logD_{U(VI)}$ от log[L] ФК-*XVI* при экстракции из 2,52 моль/дм^3 HNO_3 при 25°C

Тангенс угла наклона зависимости $logD_{U(VI)}$ = f(log[L]) при экстракции ФК-***XVI*** оказался равным ~**2**. Это означает, что наиболее стабильными при данных условиях являются сольваты, содержащие две молекулы фосфорилкетона: в результате экстракции образуется дисольват. $UO_2^{2+} + 4NO_3^- + 2L = UO_2(NO_3)_2 \cdot 2L$

Тангенс угла наклона зависимости $logD_{U(VI)}$ = f($logC_L$) при экстракции ФК-***IV*** и ФК-***VII*** в обоих случаях оказался равным ~**1,5**. Это означает, что при экстракции наиболее стабильными являются сольваты, содержащие одну или две молекулы фосфорилкетона. Следовательно, в результате экстракции образуются моносольват и дисольват.

$2UO_2^{2+} + 4NO_3^- + 3L = UO_2(NO_3)_2 \cdot L + UO_2(NO_3)_2 \cdot 2L$

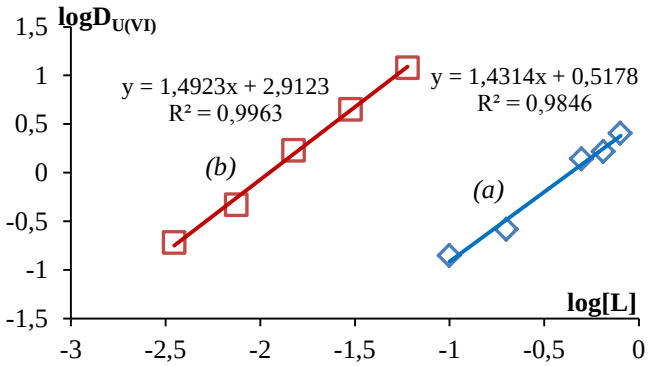


Рис. 7. Зависимость $logD_{U(VI)}$ от log[L] при экстракции ФК-*IV* из 0,98 моль/дм^3*(a) и ФК-VII из* 1,66 моль/дм^3*((b)* HNO_3 при 25°C

Сравнение ЭС фосфорилкетонов (без C=O и с C=O) показано, что введение C=O группы в структуру экстрагента практически не сказывается на экстракционной способности.

Глава III. Экстракция лантаноидов и актиноидов

Зависимость экстракционной способности экстрагентов от кислотности водной фазы. На примере 14-фосфорилкетонов, 2-фосфиноксидов и 3-известных экстрагентов (ТБФ, ТОФО и КМФО) была исследована ЭС экстрагентов различного строения по отношению к лантаноидам в зависимости от кислотности водной фазы. Концентрация экстрагента в хлороформе составила 0,01 моль/дм^3, исходная концентрация соли металла – 2,5·10^{-4} моль/дм^3. Для двух фосфорилкетонов экстракционные кривые приведены на графиках: рис.8 (РЗЭ) и рис.9 (уран(VI)) для ФК-***II*** и рис.10 (РЗЭ) и рис.11(уран(VI)) для ФК-***XVI*** соответственно.

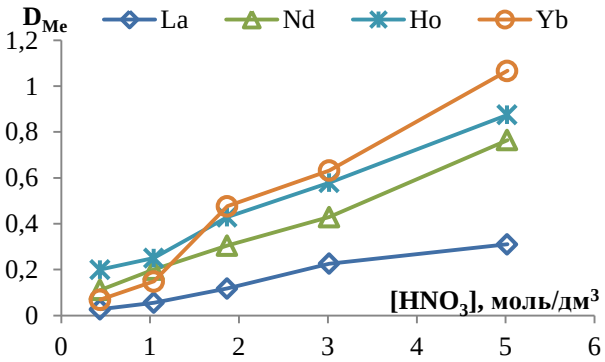


Рис. 8. Зависимость ЭС ФК-*II* по отношению к РЗЭ от конц. HNO_3 водной фазы при 25°С (О:В=1:1)

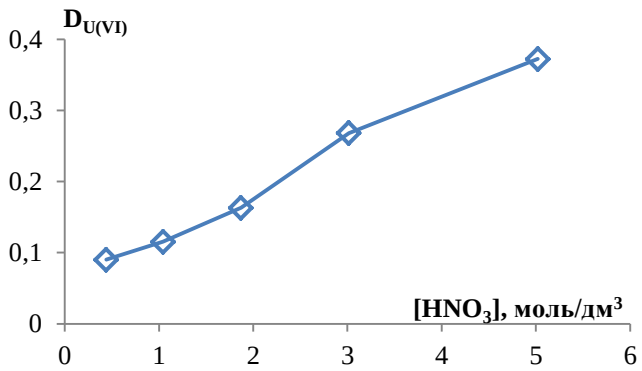


Рис. 9. Зависимость ЭС ФК-*II* по отношению к урану(VI) от конц. HNO_3 водной фазы при 25°С (О:В=1:1)

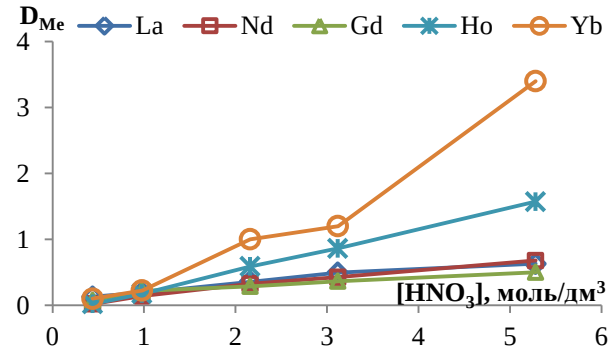


Рис. 10. Зависимость ЭС ФК-*XVI* по отношению к РЗЭ от конц. HNO_3 водной фазы при 25°С (О:В=1:1)

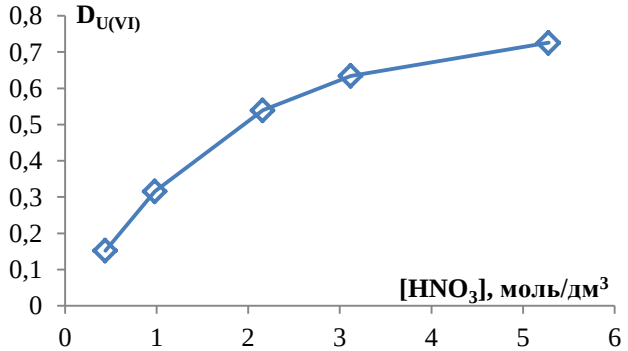


Рис. 11. Зависимость ЭС ФК-*XVI* по отношению к урану(VI) от конц. HNO_3 водной фазы при 25°С (О:В=1:1)

ЭС всех исследуемых фосфорилкетонов, фосфиноксидов и известных экстрагентов по отношению к РЗЭ и к урану(VI) возрастает с ростом концентрации HNO_3 водной фазы, следовательно с понижением гидратационной энергии.

Сравнение ЭС фосфорилкетонов и известных экстрагентов. На примере семи фосфорилкетонов была изучена их ЭС по отношению к РЗЭ по сравнению с известными экстрагентами ТБФ, ТОФО и КМФО из 5,28 моль/дм^3 HNO_3. При этом фосфорилкетоны эффективнее экстрагируют РЗЭ, чем ТБФ, ТОФО и КМФО. (рис.12) Из этих исследуемых фосфорилкетонов ФК-***XVI***, представляющий собой фосфорилкетон с двумя *трет*-бутилными заместителями при атоме фосфора, отличается повышенной ЭС.

Для сравнения ЭС фосфорилкетонов ФК-***XII***, ФК-***XIV*** и ФК-***XVI*** с известными экстрагентами ТБФ, ТОФО и КМФО в отношении урана(VI) была проведена экстракция из азотной кислоты в диапазоне 0,44 – 5,28 моль/дм^3.(рис.13)

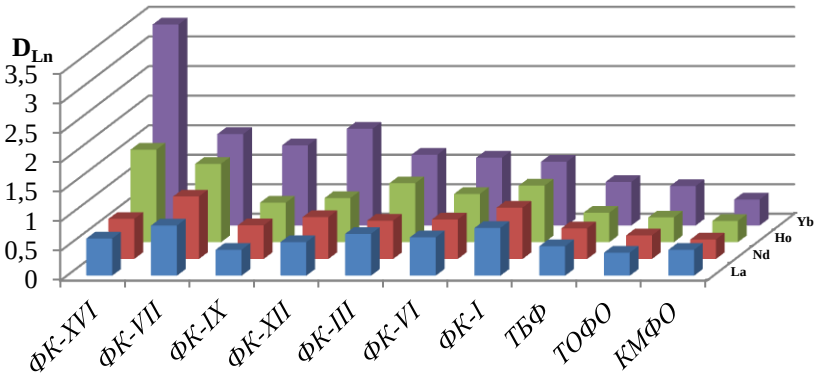


Рис. 12. Экстракция РЗЭ 0,01моль/дм^3 фосфорорганическими соединениями из 5,28 моль/дм^3 HNO_3 при 25°С (О:В=1:1)

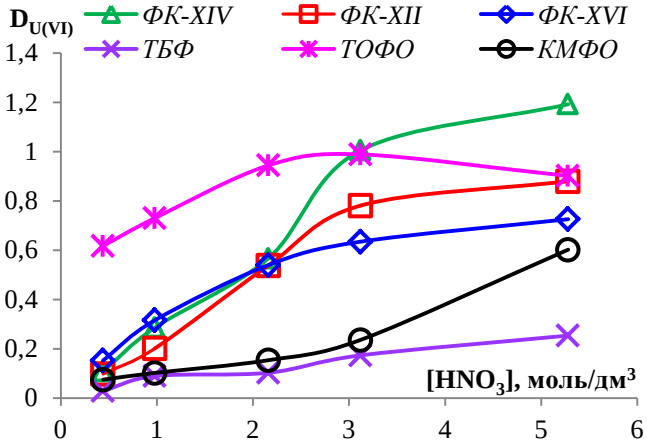


Рис. 13. Экстракция урана(VI) 0,01моль/дм^3 растворами фосфорорганических соединений из HNO_3 при 25°С (О:В=1:1)

Можно видеть, что ФК-***XII,*** ФК-***XIV*** и ФК-***XVI*** лучше ***ТБФ*** и ***КМФО*** при всех кислотностях, но хуже чем ***ТОФО*** при кислотности до трёх молярной кислоты. При дальнейшем увеличении килотности фосфорилкетон ФК-***XIV*** лучше других исследованных экстрагентов экстрагирует U(VI).

ЭС фосфорилкетонов с фенильными заместителями ниже, чем у других фосфорилкетонов. Не наблюдалось аномальное арильное упрочнение (ААУ): поскольку С=О группа не участвует во взаимодействии, то связь между экстрагируемым металлом и фосфорилкетоном монодентатна, экстракция осуществляется по электронодонорно-ацепторному механизму, коэффициенты распределения металлов не велики.

Исследование зависимости экстракционной способности от строения линкера между С=О и Р=О группами. Исследование влияния строения линкера на ЭС проводили на примере близких по строению фосфорилкетонов, отличающихся структурой линкеров. Изменение длины и строения линкера может влиять на ЭС фосфорилкетона вследствие различных факторов: вследствие изменения индукционного эффекта, липофильности экстрагентов и комплексов, пространственных затруднений при координации. Введение алкильного заместителя к **α**-углеродному линкеру должно увеличивать как прочность комплексов так и липофильность экстрагентов и комплексов. Экстракционные свойства фосфорилкетона с объемным заместителем в линкере (Ph) должны быть ниже, чем ЭС фосфорилкетона с алкильным заместителем. Коэффициенты распределения элементов, полученные при экстракции металлов 0,01 моль/дм^3 растворами некоторых фосфорилектонов из HNO_3, приведены в таблицах(4-5).

При замене метиленового линкера между С=О и Р=О группами на этиленовый линкер (ФК-***I*** и ФК-***II***) коэффициенты распределения металлов изменяются незначительно при их экстракции из азотной кислоты в диапазоне 0,98 – 5,28 моль/дм^3. (табл.4)

При замене этиленового линкера, связывающего P=O и C=O группы фосфорилкетона ФК-***II***, на виниленовый линкер, связывающий P=O и C=O группы фосфорилкетона ФК-***IX***, ЭС фосфорилкетона сравнительно уменьшается по отношению к лантаноидам и к U(VI).(табл.4)

Таблица 4

Коэффициенты распределения РЗЭ и U(VI) при экстракции растворами фосфорилкетонов ФК-***I***, ФК-***II*** и ФК-***IX*** в $CHCl_3$ из азотной кислоты

[HNO_3], моль/дм^3	ФК-***I*** (–CH_2–)				ФК-***II*** (–CH_2CH_2–)				ФК-***IX*** (–CH=CH–)			
	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}	$D_{U(VI)}$	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}	$D_{U(VI)}$	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}	$D_{U(VI)}$
0,98	0,10	0,15	0,26	0,14	0,20	0,25	0,15	0,12	0,13	0,05	0,06	0,03
2,16	0,36	0,50	0,41	0,24	0,30	0,43	0,48	0,16	0,20	0,18	0,27	0,04
3,12	0,48	0,67	0,60	0,30	0,43	0,58	0,63	0,27	0,29	0,33	0,43	0,06
5,28	0,87	0,96	1,08	0,54	0,76	0,88	1,07	0,37	0,33	0,43	0,65	0,11

При замене нормального пентильного заместителя в линкере, связывающем P=O и C=O группы фосфорилкетона ФК-***III***, на фенильный заместитель в линкере, связывающем P=O и C=O группы фосфорилкетона ФК-***IV***, ЭС экстрагента по отношению к лантаноидам сравнительно падает.(табл.5)

Таблица 5

Коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции растворами фосфорилкетонов ФК-***III*** и ФК-***IV*** в $CHCl_3$ из азотной кислоты

[HNO_3], моль/дм^3	ФК-***III*** (–*н*-C_5P_{11})				ФК-***IV*** (–Ph)			
	D_{La}	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}	D_{La}	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}
2,16	0,36	0,24	0,36	0,43	0,24	0,19	0,17	0,37
3,12	0,47	0,41	0,55	0,65	0,31	0,39	0,23	0,44
5,28	0,71	0,55	1,00	1,20	0,48	0,67	0,69	0,63

Влияние групп-заместителей при атоме фосфора на экстракционную способность фосфорилкетонов по отношению к лантаноидам и к актиноидам. На примере пяти фосфорилкетонов (ФК-***II***, ***IV***, ***XII***, ***XIV*** и ***XVI***) было изучено влияние групп-заместителей при атоме фосфора на ЭС по отношению к лантаноидам и урану(VI).

При замене дифенильного заместителя у атома фосфора (ФК-***II***) на ди-*трет*-бутильный заместитель (ФК-***XVI***) экстракционная способность (ЭС) фосфорилкетона отличается незначительно по отношению к La, Nd и Ho, но для Yb, значительно улучшается. (табл.6)

Таблица 6

Коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции растворами фосфорилкетонов ФК-***II*** и ФК-***XVI*** в $CHCl_3$ из азотной кислоты

[HNO_3], моль/дм^3	ФК-***II***				ФК-***XVI***			
	D_{La}	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}	D_{La}	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}
0,98	0,06	0,20	0,25	0,15	0,19	0,14	0,17	0,22
2,16	0,12	0,30	0,43	0,48	0,35	0,33	0,59	1,00
3,12	0,23	0,43	0,58	0,63	0,49	0,43	0,86	1,20
5,28	0,31	0,76	0,88	1,07	0,63	0,68	1,57	3,40

При замене фенильных заместителей у атома фосфора фосфорилкетона ФК-***IV*** на *изо*–пропильные заместители фосфорилкетона ФК-***XII*** ЭС возрастает по отношению к РЗЭ и особенно к U(VI), (для U(VI) ЭС возрастает больше, чем в 2 раза).(табл.7)

Таблица 7

Коэффициенты распределения РЗЭ и U(VI) при экстракции растворами фосфорилкетонов ФК-***IV*** и ФК-***XII*** в $CHCl_3$ из 5,28 моль/дм^3 HNO_3

ФК-***IV***					ФК-***XII***				
D_{La}	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}	$D_{U(VI)}$	D_{La}	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}	$D_{U(VI)}$
0,48	0,67	0,69	0,63	0,35	0,57	0,71	0,75	1,64	0,88

Замена дифенильного заместителя у атома фосфора фосфорилкетона ФК-***IV*** на дициклогексильный заместитель фосфорилкетона ФК-***XIV*** повышает ЭС экстрагента по отношению не только к лантаноидам, но и в большой степени по отношению к U(VI). (табл.8)

Таблица 8

Коэффициенты распределения РЗЭ и U(VI) при экстракции растворами фосфорилкетонов ФК-***IV*** и ФК-***XIV*** в $CHCl_3$ из азотной кислоты

[HNO_3], моль/дм^3	ФК-***IV***					ФК-***XIV***				
	D_{La}	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}	$D_{U(VI)}$	D_{La}	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}	$D_{U(VI)}$
0,98	0,18	0,09	0,13	0,30	0,06	0,22	0,06	0,13	0,31	0,29
2,16	0,24	0,19	0,17	0,37	0,09	0,39	0,18	0,22	0,50	0,57
3,12	0,31	0,39	0,23	0,44	0,14	0,58	0,42	0,42	0,62	1,00
5,28	0,48	0,67	0,69	0,63	0,35	0,82	0,78	0,63	0,75	1,19

Замена дициклогексильного заместителя при атоме фосфора фосфорилкетона ФК-***XIV*** на диизопропилльный заместитель (ФК-***XII***) показала, что в отношении легких лантаноидов ЭС экстрагента изменяется мало, а для тяжелого Yb – ЭС экстрагента ФК-***XII*** значительно улучшается. (табл.9)

Таблица 9

Коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции растворами фосфорилкетонов ФК-***XIV*** и ФК-***XII*** в $CHCl_3$ из азотной кислоты

[HNO_3], моль/дм^3	ФК-***XIV***				ФК-***XII***			
	D_{La}	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}	D_{La}	D_{Nd}	D_{Ho}	D_{Yb}
0,98	0,22	0,06	0,13	0,31	0,22	0,14	0,31	0,26
2,16	0,39	0,18	0,22	0,50	0,32	0,20	0,40	0,53
3,12	0,58	0,42	0,42	0,62	0,38	0,33	0,50	0,81
5,28	0,82	0,78	0,63	0,75	0,57	0,71	0,75	1,64

Изменение ЭС коррелирует с изменением электроотрицательности групп-заместителей при атоме фосфора экстрагентов.

Глава IV. Зависимость экстракционной способности фосфорилкетонов от атомного номера лантаноидов. На примере ряда фосфорилкетонов исследовано влияние атомного номера лантаноида на экстрагируемость. Зависимости ЭС 4-х фосфорилкетонов по отношению к РЗЭ от атомного номера рассмотрены ниже.

Изучено влияние атомного номера РЗЭ на извлечение при экстракции растворами фосфорилкетона ФК-***II*** из растворов азотной кислоты при различных концентрациях. Из экспериментальных результатов можно видеть, что ЭС ФК-***II*** растет с увеличением атомного номера при всех использованных концентрациях азотной кислоты. При этом La хуже экстрагируется, чем Nd и Ho, а Yb экстрагируется лучше всего. (рис.14)

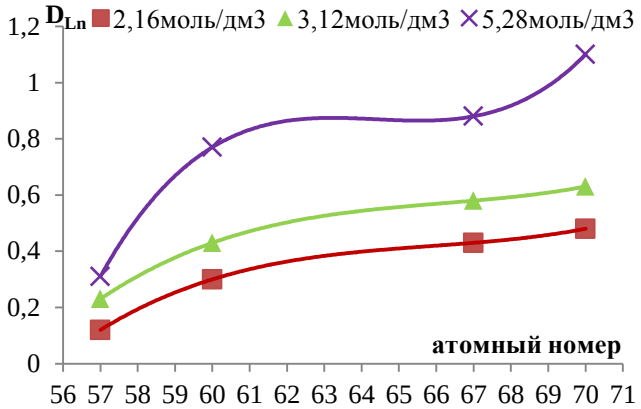


Рис. 14. Зависимость коэффициентов распределения латаноидов от их атомного номера при экстракции растворами ФК-*II*

Была исследована зависимость ЭС экстрагента ФК-***IV*** от атомного номера РЗЭ при экстракции из растворов азотной кислоты различных концентраций (1,54 моль/дм^3; 3,12 моль/дм^3 и 5,28 моль/дм^3). Для данного экстрагента была также исследована экстракция гадолиния. Зависимости, представленные на рис.15, показывают, что при экстракции ФК-***IV*** при кислотности 1,54–3,12 моль/дм^3 HNO_3 зависимость коэффициента распределения лантаноидов мало зависит от атомного номера. Следует только отметить некоторое увеличение коэффициента распределения при переходе от Ho и Yb и незначительный максимум зависимости при экстракции Gd. Максимум коэффициента распределения при экстракции Gd особенно заметен при кислотности 5,28 моль/дм^3 HNO_3. В целом, данный экстрагент не проявляет заметной селективности.

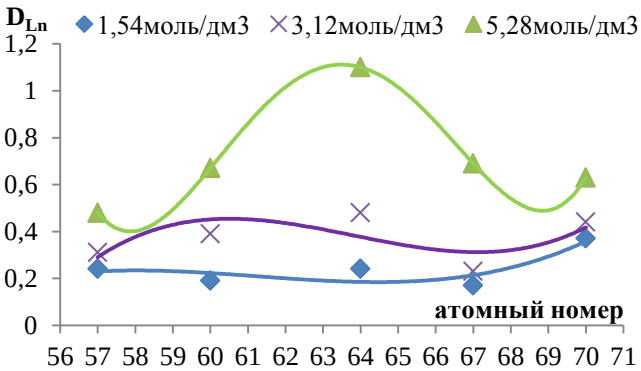


Рис. 15. Зависимость коэффициентов распределения латаноидов от их атомного номера при экстракции растворами ФК-*IV*

Изучение влияния атомного номера РЗЭ на экстрагируемость при экстракции растворами фосфорилкетона ФК-***XII*** из растворов азотной кислоты при различных концентрациях (рис.16) показало, что коэффициенты распределения трех лантаноидов (La, Nd и Ho) почти одинаковы. При этом более высокая ЭС фосфорилкетона наблюдается по отношению к иттербию, особенно при 5,28 моль/дм^3 азотной кислоты. Коэффициент

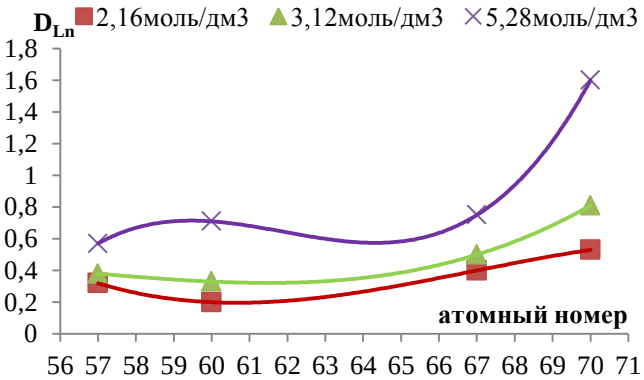


Рис. 16. Зависимость коэффициентов распределения латаноидов от их атомного номера при экстракции растворами ФК-*XII*

разделения лантаноидов тяжелой подгруппы (иттербия) от легкой подгруппы (лантана) составляет D_{Yb}/D_{La}=2,88.

ЭС фосфорилкетона ФК-***XVI*** в отношении лантаноидов легкой подгруппы незначительно – тяжелой подгруппы значительно увеличивается. (рис.17) При этом для всех лантаноидов коэффициенты распределения выше, чем у ФК-***XII***. При кислотности 5,28моль/дм^3 коэффициенты разделения лантаноидов тяжелой подгруппы от лантаноидов легкой подгруппы составляют D_{Ho}/D_{Nd}=2,31 и D_{Yb}/D_{La}=5,40.

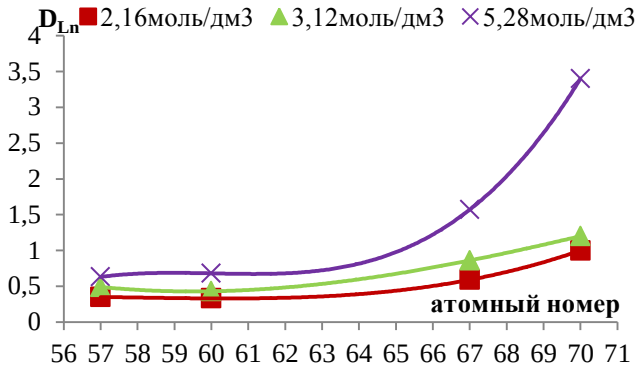


Рис. 17. Зависимость коэффициентов распределения латаноидов от их атомного номера при экстракции растворами ФК-*XVI*

Изученные фосфорилкетоны по селективности разделения тяжелых лантаноидов от легких можно расположить в следующий ряд: фосфорилкетон с алкильными заместителями при атоме фосфора и без заместителя в линкере > фосфорилкетон с фенильными заместителями при атоме фосфора и без заместителя в линкере > фосфорилкетон с фенильными заместителями при атоме фосфора и с фенильным заместителем в линкере.

Таблица 10

Сравнение селективности фосфорилкетонов ФК-***VII*** , ФК-***XVI*** и ТБФ, ТОФО, КМФО

Экстрагент	**[HNO_3] = 0,98 моль/дм^3**	**[HNO_3] = 5,28 моль/дм^3**
	$\beta_{Yb/La}$	$\beta_{Yb/La}$
ФК-***XVI***	1,2	5,4
ФК-***VII***	0,6	1,8
ТБФ	0,7	1,4
ТОФО	–	1,7
КМФО	0,7	1,0

Данные табл.10 показывают, что фосфорилкетоны с алкильными заместителями при атоме фосфора характеризуются более высокой селективностью по отношению к тяжелым-легким РЗЭ, чем известные экстрагенты ТБФ, ТОФО и КМФО в одинаковых условиях.

Выводы

1. Изучена экстракция HNO_3 следующими фосфорилкетонами: 4-(дифенилфосфорил) бутан-2-он (ФК-***II***), 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он (ФК-***IV***) и 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-он (ФК-***VII***). Показано, что при экстракции HNO_3 может переходить в органическую фазу как в виде моносольвата, так и в виде полусольвата. Методами ИК спектроскопии и ЯМР спектроскопии показано, что в образовании экстрагируемого соединения участвует только фосфорильная группа. Карбонильная группа не образует связи с HNO_3.

2. Изучена экстракционная способность 14 фосфорилкетонов различного состава по отношению к РЗЭ и актиноидам на примере следующих элементов – La, Nd, Gd, Ho, Yb(III) и U(VI) при экстракции из азотнокислых сред.

3. При экстракции La, Nd, Gd, Ho, Yb(III) и U(VI) фосфорилкетонами не наблюдалось аномальное арильное упрочнение (ААУ). Методом сдвига равновесия показано, что лантаноиды(III) экстрагируются фосфорилкетоном 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-он (ФК-***VII***) в виде трисольвата $Ln(NO_3)_3 \cdot 3L$, а уран(VI) экстрагируется фосфорилкетонами 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он (ФК-***IV***) и 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-он (ФК-***VII***) в виде моносольвата $UO_2(NO_3)_2 \cdot L$ и дисольвата $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2L$.

4. Исследовано влияние строения линкера между фосфорильной и карбонильной группами в фосфорилкетоне на ЭС. ЭС фосфорилкетона с метиленовым или этиленовым линкером практически одинакова. Однако, присоединение заместителей к этиленовому ликеру может положительно или отрицательно влиять на экстракционную способность в зависимости от природы заместителей (в зависимости от электроотрицательности, липофильности или стерических препятствий). Наиболее эффективным экстрагентом оказался фосфорилкетон 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-он (ФК-***VII***) (с двумя метильными заместителями, присоединенными к этиленовому линкеру), наименее эффективным экстрагентом оказался фосфорилкетон 1-(2-(дифенилфосфорил) циклогексил) этанон (ФК-***XV***) (с циклогексильным заместителем, присоединенным к этиленовому линкеру).

5. На примере фосфорилкетонов: 4-(дифенилфосфорил)бутан-2-он (ФК-***II***), 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он (ФК-***IV***), 4-(диизопропил-фосфорил)-4-фенилбутан-2-он (ФК-***XII***), 4-(дициклогексилфосфорил)-4-фенилбутан-2-он (ФК-***XIV***) и 4-(ди-*трет*-бутилфосфорил)бутан-2-он (ФК-***XVI***) – исследовано влияние природы групп-заместителей при атоме фосфора на экстракционную способность фосфорилкетонов по отношению к лантаноидам(III) и урану(VI). Показано, что фенильные заместители снижают экстракционную способность по сравнению с алкильными заместителями.

6. Проведено сравнение экстракционной способности по отношению к РЗЭ фосфорилкетонов и известных фосфорорганических экстрагентов – три-*н*-бутилфосфата (***ТБФ***), три-*н*-октилфосфиноксида (***ТОФО***) и (N,N-дибутилкарбамоилметил) дифенилфосфиноксида (***КМФО***) в одинаковых условиях. ЭС фосфорилкетонов по отношению к РЗЭ выше, чем ЭС ТБФ, ТОФО и КМФО. По отношению к урану(VI) ЭС фосфорилкетонов с алкилными радикалами при атоме фосфора выше ЭС ТБФ и КМФО.

7. Показано, что фосфорилкетон 4-(ди-*трет*-бутилфосфорил)бутан-2-он (ФК-***XVI***) не только эффективнее, чем известные соединения три-*н*-бутилфосфат (***ТБФ***), три-*н*-октилфосфиноксид (***ТОФО***), (N,N-дибутилкарбамоилметил)дифенилфосфиноксид (***КМФО***), экстрагирует РЗЭ из азотнокислых сред, но и проявляет довольно высокую селективность в отношении пар тяжелых и легких РЗЭ.

8. Исследована зависимость экстрагируемости РЗЭ фосфорилкетонами от атомного номера РЗЭ при различной кислотности водной фазы (0,44–5,28моль/дм^3). Несмотря на то, что с

ростом кислотности коэффициенты распределения РЗЭ возрастают во всем интервале концентрации HNO_3 фосфорилкетонами, экстракция иттриевой группы лучше цериевой для всех исследованных фосфорилкетонов. При этом фосфорилкетоны с фенильными заместителями характеризуются более низкой селективностью, чем фосфорилкетоны с алкильными заместителями.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Дворянчикова Т.К., Синегрибова О.А., Аунг Мьо Ту, Татаринов Д.А., Костин А.А., Миронов В.Ф., Тананаев И.Г. Ацетилсодержащие фосфиноксиды как экстрагенты для извлечения актинидов и лантанидов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 2. С. 390-396.

2. Матвеева А.Г., Аунг Мьо Ту, Сафиулина А.М., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Синегрибова О.А., Нифантьев Э.Е. Экстракция f-элементов из азотнокислых растворов фосфорилкетонами // Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. № 6. С.1309-1316.

3. Аунг Мьо Ту, Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б. Экстракция актинидов моно- и бис(дифенилфосфорил) моно- и дикетонами // Успехи в химии и химической технологии: Сб. научн. трудов. Москва, 2011. С.28-32.

4. Сафиулина А.М., Аунг Мьо Ту, Синегрибова О.А., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Тананаев И.Г. Влияние структуры фосфорилкетонов на экстракционную способность по отношению к актинидам // Сб. тезисов Российской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии», посвященной 60-летию кафедры радиохимии и прикладной экологии УрФУ» Екатеринбург, 2012. С.291-293.

5. Аунг Мьо Ту, Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И. Экстракция лантанидов и актинидов фосфорилированными кетонами // Сб. тезисов III Международной школы-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, Туапсе, 2011. С.43.

6. Аунг Мьо Ту, Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И. Экстракционные свойства моно- и бис(дифенилфосфорил) моно- и дикетонов по отношению к актинидам // Сб. тезисов III Международной школы-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, Туапсе, 2011. С.50.

7. Аунг Мьо Ту, Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Нифантьев Э.Е., Тананаев И.Г. Фосфорилкетоны – эффективные, селективные экстрагенты для лантанидов // Материалы Молодежной конференции с элементами научной школы (к 25-летию аварии на ЧАЭС). Москва, 2011. С.24.

Подписано в печать 04.10.2013 Заказ № 189. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.
Отпечатано в ООО «Петроруш».
г. Москва, ул. Палиха 2а. тел. (499)250-92-06
www.postator.ru