

Особенности экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) производными 2-((дифенилфосфорил)метоксифенил)дифенилфосфиноксида

А. М. Сафиулина, к. х. н.^{1,2}, Н. Е. Борисова, к. х. н.³, А. В. Лизунов, к. х. н.¹,
А. А. Семенов, к. х. н.¹, М. С. Григорьев, д. х. н.⁴, Д. В. Баулин⁴,
В. Е. Баулин, д. х. н.⁵, А. Ю. Цивадзе, д. х. н.⁴

УДК 542.61

С целью поиска новых эффективных экстрагентов для f-элементов в настоящей работе проведено сравнительное изучение ряда 1,4-дифосфорильных соединений, включающих 2-((дифенилфосфорил)метоксифенил)дифенилфосфиноксид **1** и его аналоги **5–7**, в которых группа фосфиноксидного типа заменена на фосфоновые фрагменты. Выполнено квантово-химическое моделирование структур фосфорилподандов **1** и **5–7**, которые впоследствии были подтверждены данными рентгеноструктурного анализа. Исследованы особенности экстракции азотной кислоты, а также U(VI), Th(IV), Nd(III) и Ho(III) из азотнокислых сред в 1,2-дихлорэтан. Определен состав экстрагируемых комплексов.

Ключевые слова: экстракция, азотнокислые растворы, дифосфоновые кислоты, фосфорилподанды кислотного типа, концентрирование U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III); разделение U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III)

In order to search for new effective extractants for f-elements, a comparative study of a number of 1,4-diphosphoryl compounds, including 2-((diphenylphosphoryl) methoxyphenyl) diphenylphosphine oxide **1** and its analogues **5–7**, in which the group the phosphine oxide type is replaced by phosphonic fragments. Quantum-chemical modeling of the structures of phosphoryl podands **1** and **5–7** was performed, which were subsequently confirmed by the data of X-ray structural analysis. The features of the extraction of nitric acid, as well as U(VI), Th(IV), Nd(III), and Ho(III), from nitric acid media into 1,2-dichloroethane were studied. The composition of the extracted complexes has been determined.

Keywords: extraction, nitric acid solutions, diphosphonic acids, acid-type phosphoryl podandy, concentration of U(VI), Th(IV) and REE(III); separation of U(VI), Th(IV) and REE(III)

Статья получена 22.10.2020
Принята к публикации 2.11.2020

¹ АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А. А. Бочвара», 123060, г. Москва, ул. Рогова, 5.

² amsafiulina@bochvar.ru.

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1.

⁴ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

⁵ Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Московская область.

Систематическое исследование экстракционных свойств полидентатных органических соединений представляет интерес для поиска новых эффективных экстрагентов для извлечения ряда промышленно значимых элементов [1-5]. Синтетически доступные ациклические аналоги краун-эфиров – поданды – являются весьма перспективным классом комплексообразующих соединений для использования в процессе экстракции металлов. Поскольку фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью, синтетически доступные фосфорилсодержащие поданды представляют интерес как научный, так и практический. Преимуществом фосфорилподандов, с одной стороны, является возможность изменять в широких пределах координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей при атоме фосфора [6, 7]. С другой стороны, методы органической химии позволяют конструировать широкий структурный набор фосфорилсодержащих подандов, различающихся конформационной жесткостью и количеством координирующих центров, что открывает широкие возможности для направленной модификации их экстракционных свойств [8-12].

Среди изученных фосфорилподандов 1,4-дифосфорильные соединения нейтрального типа, производные 2-((дифенилфосфорил)метокси)фенил)дифенилфосфиноксида **1-4**, обладают высокой экстракционной способностью по отношению к Am(III), U(IV), Th(IV) и трехвалентным редкоземельным элементам (РЗЭ(III)) [13-15]. Рассмотрено влияние природы заместителей при фосфорильной группе на экстракционную способность и селективность по отношению к U(IV) и Th(IV) [16, 17]. Установлено, что диоксид тетра(п-толил)[о-фенилен]оксиметиленадифосфина **3** является весьма эффективным экстрагентом лантанидов [18].

Изучена экстракция РЗЭ из азотнокислых растворов в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол – вода с использованием фосфорилподанда **4**. Показано, что увеличение концентрации HNO_3 с 1 моль/л и выше резко повышает коэффициенты распределения РЗЭ, которые достигают 5,5 для элементов иттриевой подгруппы при концентрации 6М. Найдено, что РЗЭ иттриевой группы экстрагируются значительно лучше, чем РЗЭ цериевой группы при прочих равных условиях, причем коэффициенты распределения в обеих группах плавно возрастают с увеличением порядкового номера элемента. Методом сдвига экстракционного равновесия показано, что соотношение компонентов в экстрагируемых комплексах $M:L$ независимо

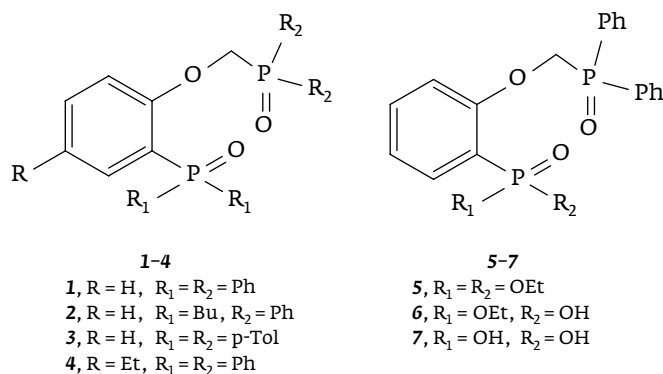


Рис. 1. Структуры исследованных соединений

от природы РЗЭ равно 1:2. Методом РСА установлено строение комплекса с неодимом, монокристаллы которого были выделены из экстракционного раствора [19], и эрбием [20]. Установлено, что замена одной группы $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ в молекуле диоксида **1** на алкиламидную группу $-\text{C}(\text{O})\text{NAlk}_2$ весьма существенно влияет на экстракцию РЗЭ(III) и Sc(III) [21].

С другой стороны, известно, что фосфорилподанды, производные фосфоновых кислот, также являются эффективными экстрагентами f-элементов [22-24].

С целью поиска новых эффективных экстрагентов для f-элементов в настоящей работе проведено сравнительное изучение ряда 1,4-дифосфорильных соединений, включающих 2-((дифенилфосфорил)метокси)фенил)дифенилфосфиноксид **1** и его аналоги **5-7**, у которых одна группа фосфиноксидного типа заменена на фосфоновые фрагменты (рис. 1).

Выполнено квантово-химическое моделирование структур фосфорилподандов **1** и **5-7**, которые впоследствии были подтверждены данными рентгеноструктурного анализа. Проведено моделирование строения координационных соединений исследуемых в данной работе фосфорилподандов с нитратами тория, урана и неодима. Изучена особенность экстракции азотной кислоты и U(VI), Th(IV), Nd(III), а также Ho(III) из азотнокислых растворов в 1,2-дихлорэтан. Проведено сравнение экстракционной способности соединений **1**, **5-7** по отношению к U(VI), Th(IV), Nd(III) и Ho(III) с реперными кислотными соединениями: ди-2-этилгексифосфорная кислота (**8**), амилфосфоновая (**9**) и дифенилфосфоновая кислота (**10**), а также экстрагентами трибутилфосфат (**11**) и дифенилдибутилкарбамоилметилфосфиноксид (**12**), принадлежащими к классу нейтральных.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P записывали на спектрометре BrukerCXP-200; стандарты – ТМС (внутренний) и 85% H_3PO_4 (внешний).

Диэтил(2-[(дифенилфосфорил)метокси]фенил)фосфонат 5. К раствору 3,55 г (15,4 ммоль) 2-диэтилфосфорилфенола в 45 мл сухого диоксана добавили 0,68 г (15,4 ммоль) 55% суспензии гидрида натрия в вазелиновом масле. Смесь нагрели до кипения и перемешивали 15 мин, затем добавили 5,71 г (15,4 ммоль) тозилата дифенилфосфорилметанола. Смесь перемешивали 8 ч и упаривали диоксан в вакууме. К остатку добавили 100 мл воды, подкислили концентрированной HCl до $\text{pH}=1$, затем смесь экстрагировали хлороформом (3×30 мл). Экстракт промыли водой (3×25 мл) и упарили растворитель в вакууме. К остатку добавили 50 мл гексана и отфильтровали осадок 5. Аналитический образец получен препаративной колоночной хроматографией на силикагеле марки L, элюент хлороформ и хлороформ – $i\text{-Pr-OH}$ (10 : 1). Выход соединения 5 составил 4,85 г, 71%, т. пл. = 91–93 °C (бензол-гексан). Найдено, %: C 61,91, 62,07; H 5,55, 5,78; P 13,74, 13,87. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{P}_2$. Вычислено, %: C 62,16; H 5,90; P 13,94. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-d}_6 + \text{CCl}_4$, δ , м. д.): 1,45 т ($^3\text{J}_{\text{H-P}}=7,2$ Гц, 6H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,90 м (4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4,85 д ($^2\text{J}_{\text{H-P}}=7,4$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$); 7,20 м (1H, Ar-H); 7,26 м (1H, Ar-H); 7,52 м (8H, Ar-H); 8,00 м (4H, Ar-H). Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMSO-d}_6 + \text{CCl}_4$, δ , м. д.): 17,34; 26,8.

Этил(2-[(дифенилфосфорил)метокси]фенил)фосфонат 6. Раствор, содержащий 4,44 г (10 ммоль) 5, 2,00 г (50 ммоль) NaOH в 30 мл 50% этилового спирта кипятили 8 ч, охладили, подкислили концентрированной HCl до $\text{pH}=1$ и смесь экстрагировали хлороформом (3×30 мл). Экстракт промыли водой (3×25 мл) и упарили в вакууме. К остатку добавили 20 мл сухого диэтилового эфира и отфильтровали осадок. Выход соединения 6 составил 3,62 г, 87%, т. пл. = 152–154 °C ($i\text{-Pr-OH}$). Найдено, %: C 60,42, 60,56; H 5,24, 5,19; P 14,53, 14,65. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{P}_2$. Вычислено, %: C 60,58; H 5,33; P 14,88. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 1,07 т ($^3\text{J}_{\text{H-P}}=7,5$ Гц, 3H, OCH_2CH_3); 3,90 м (2H, OCH_2CH_3); 4,88 д ($^2\text{J}_{\text{H-P}}=5,5$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$); 6,98 м (2H, Ar-H); 7,25 м (7H, Ar-H); 7,95 м (5H, Ar-H); 10,93 с (1H, $\text{P}(\text{O})\text{-OH}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м. д.): 15,77; 30,66.

2-[(дифенилфосфорил)метокси]фенил)фосфоновая кислота 7. К раствору 5,31 г (10,5 ммоль) 5 в 30 мл сухого ацетонитрила прибавили 4,12 г (40,0 ммоль) обезвоженных бромистого натрия и 4,32 г (40 ммоль) триметилхлорсилана. Реакционную смесь кипятили 6 ч, охладили, отфильтровали осадок и упарили в вакууме. К остатку добавили 20 мл воды

и отфильтровали осадок. Выход соединения 7 составил 3,25 г, 84%, т. пл. = 268–270 °C (этанол). Найдено, %: C 58,64, 58,71; H 4,43, 4,57; P 15,80, 15,67. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{P}_2$. Вычислено, %: C 58,77; H 4,67; P 15,95. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-d}_6 + \text{CCl}_4$, δ , м. д.): 4,72 с (2H, $2\text{P}(\text{O})\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$); 5,00 д ($^2\text{J}_{\text{H-P}}=5,5$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$); 7,00 м (1H, Ar-H); 7,16 м (1H, Ar-H); 7,52 м (8H, Ar-H); 8,00 м (4H, Ar-H). Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMSO-d}_6 + \text{CCl}_4$, δ , м. д.): 10,4; 27,63.

Квантово-механические расчеты выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jssc.ru). Все расчеты проводили с использованием программы «Природа» [25, 26] (функционал PBE0 [25, 26]). Для всех систем использовали разложение электронной плотности во вспомогательном базисе. Геометрии всех соединений оптимизировали без ограничения на симметрию.

Анализ колебательных спектров использовали для идентификации стационарных точек. Расчеты энергетических характеристик проведены с учетом поправки на нулевой колебательный уровень. Для изучения конформационного поведения для всех атомов применяли базисный набор TZ [27]. Для каждого из изученных конформеров были получены значения относительной энергии и свободной энергии Гиббса образования конформеров как разность соответствующих величин для одного соединения.

Для изучения структур предполагаемых комплексов с f-элементами расчеты проводили с использованием базиса cc-pVDZ [28]. Исходные геометрии молекул базировались на данных PCA.

Рентгеноструктурный анализ

Пригодные для PCA бесцветные прозрачные кристаллы соединений 6 и 7 получены при изотермическом испарении при комнатной температуре растворов соединений в 1,2-дихлорэтаноле. Эксперименты по рентгеновской дифракции проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II [29] (излучение $\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор) при 100 К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [29]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [30]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов [31, 32]. Атомы H групп CH , CH_2 и CH_3 размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{H}}=1,2U_{\text{экви}}(\text{C})$ для групп CH и CH_2 и $U_{\text{H}}=1,5U_{\text{экви}}(\text{C})$ для CH_3 . Атомы H групп OH локализованы из разностного фурье-синтеза и уточнены с индивидуальными

температурными параметрами с ограничением расстояний О–Н.

Детали рентгеноструктурного эксперимента и основные кристаллографические данные приведены в табл. 1.

Исследование экстракции металлов

Растворы готовили объемно-весовым методом в бидистиллированной воде. В работе использовали 1,2-дихлорэтан («х. ч.»), арсеназо III («ч. д. а.»), HNO_3 («ос. ч.»), ГСО 8363-2003 закись-окись урана, аттестовано на содержание урана $84,784 \pm 0,016\%$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («х. ч.»), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («х. ч.»), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («х. ч.»), $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («х. ч.»). Растворы нитратов исследуемых элементов готовили растворением навески соответствующего нитрата в 0,01 моль/л растворе HNO_3 . Концентрацию растворов нитратов металлов (0,1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [33] с использованием спектрофотометра Thermo Scientific Gallery. Концентрацию растворов HNO_3 определяли потенциометрическим титрованием 0,1 моль/л NaOH с использованием pH-метр/кондуктометра S470 SevenExcellence (Mettler Toledo) с точностью $\pm 0,01$ ед. pH. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам с pH 1,68; 4,01 и 9,21 (Mettler Toledo) (значения при 20 °C). Концентрацию раствора NaOH уточняли потенциометрическим титрованием с 0,1 моль/л HCl (фиксанал).

Методика исследования экстракции катионов металлов

В пробирку с притертой пробкой вносили 1,5 мл раствора азотной кислоты, концентрацию которой варьировали от 0,053 до 5,15 моль/л, 0,5 мл 0,1 ммоль/л раствора нитрата металла, 2 мл 0,01 моль/л раствора лиганда в 1,2-дихлорэтано. Фазы перемешивали в течение 20 мин в ротаторе со скоростью 80 об/мин. Расслаивание фаз

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 6 и 7

Параметр	Соединение 6	Соединение 7
Брутто-формула	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{P}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{P}_2$
M	416,32	388,27
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/n$, 4	Моноклинная, $P2_1/c$, 4
a, Å	8,0671 (13)	13,0212 (3)
b, Å	18,393 (4)	11,2464 (3)
c, Å	14,410 (3)	12,5224 (3)
β , град	92,309 (8)	105,213 (1)
V, Å ³	2136,5 (7)	1769,54 (8)
D _x , г/см ³	1,294	1,457
Излучение, λ, Å	MoK_α , 0,71073	MoK_α , 0,71073
T, K	100 (2)	100 (2)
Размеры кристалла, мм	0,40×0,10×0,10	0,26×0,20×0,18
θ_{max} , град	27,5	30
Область h, k, l	$-10 \leq h \leq 6$, $-23 \leq k \leq 20$, $-17 \leq l \leq 18$	$-18 \leq h \leq 18$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$
Число отражений: измеренных/независимых, R _{int}	14159/4729, 0,0759	46482/5118, 0,0325
Число уточняемых параметров	257	243
R(F), wR(F ²) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0499, 0,0978	0,0312, 0,0794
R(F), wR(F ²) [весь массив]	0,0960, 0,1153	0,0377, 0,0833
S	0,988	1,052
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	0,358, –0,418	0,472, –0,268

осуществляли центрифугированием. После разделения фаз концентрацию катионов металлов в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [33]. Контроль элементов при равновесном распределении в результате жидкостной экстракции из азотнокислого раствора смеси металлов осуществляли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICP-MS) с помощью масс-спектрометра PlasmaQuad (VG Elemental). Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Относительное значение доверительных границ суммарной погрешности при трех независимых измерениях с доверительной вероятностью 0,95 составляет 0,33. Соответственно доверительный

интервал определяемых концентраций металлов спектрофотометрическим методом составил $3,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Все эксперименты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Коэффициенты распределения при экстракции ($D = [M]_{\text{org}} / [M]_{\text{aq}}$) определяли при постоянных концентрациях экстрагента (1 ммоль/л в 1,2-дихлорэтаноле) и исходных концентрациях металла в эксперименте (0,025 ммоль/л в водной фазе).

Результаты и их обсуждение

Соединение **1** получено по описанной нами ранее методике [34]. Соединение **5** синтезировано аналогичным образом, алкилированием 2-диэтоксифосфорилфенола [34] дифенилфосфорилметил-4-метилбензолсульфонатом в присутствии гидрида натрия в кипящем диоксане. Щелочным гидролизом в водно-спиртовом растворе NaOH получен полуэфир **4**. Ди(триметил)силиловый эфир **5a**, полученный взаимодействием **5** с триметилбромсиланом, образующимся реакцией триметилхлорсилана с бромистым натрием в кипящем ацетонитриле, не выделяя, гидролизовали водой до фосфоновой кислоты **7** (рис. 2).

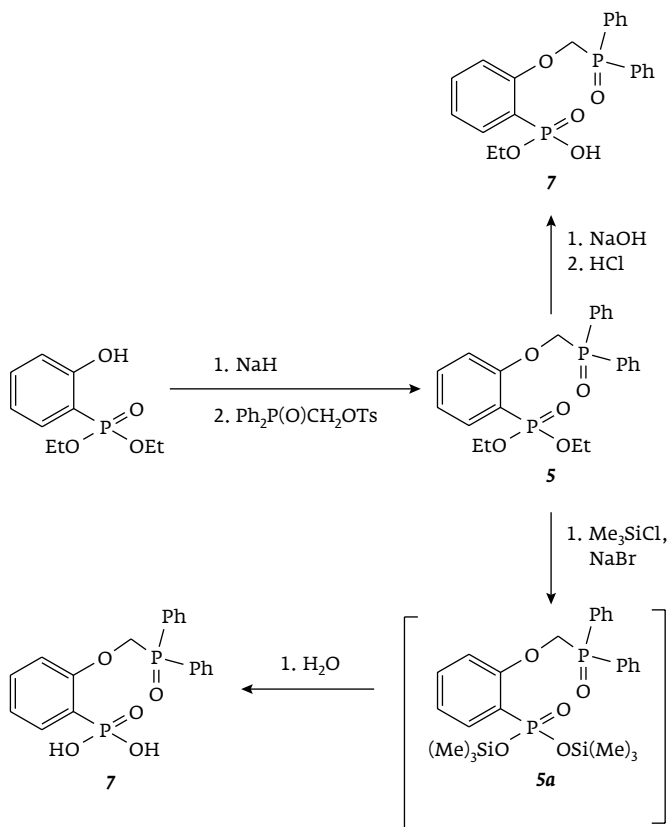


Рис. 2. Схема получения соединений 5–7

Структуры соединений **6** и **7** установлены методом РСА. Геометрия молекул и схемы нумераций атомов показаны на рис. 3–4. Межатомные расстояния и валентные углы в окружении атомов Р в обеих структурах близки (табл. 2). В обеих структурах присутствуют внутримолекулярные Н-связи (рис. 3–4, табл. 3). В структуре **6** – это слабая связь типа С–Н...О, в структуре **7** – прочная связь типа О–Н...О. За счет прочных межмолекулярных Н-связей типа О–Н...О (табл. 3) в структуре **6** образуются цепочки в направлении [100] (рис. 5), а в структуре **7** – centrosymmetric димеры (рис. 6).

В структуре **6** молекулы из соседних цепочек связаны пи-стэкинговым взаимодействием между фенильными кольцами C(11) C(12) C(13) C(14) C(15) C(16) (рис. 7). Расстояние между плоскостями колец составляет 3,657 Å, расстояние между центроидами колец – 3,910 Å, сдвиг – 1,384 Å.

При исследовании экстракции металлов необходимо учитывать влияние среды на лиганд, в нашем случае азотной кислоты. Азотная кислота образует комплексы с органическим лигандом, вследствие этого уменьшается количество свободного экстрагента. В связи с этим необходимо знать коэффициенты распределения азотной кислоты

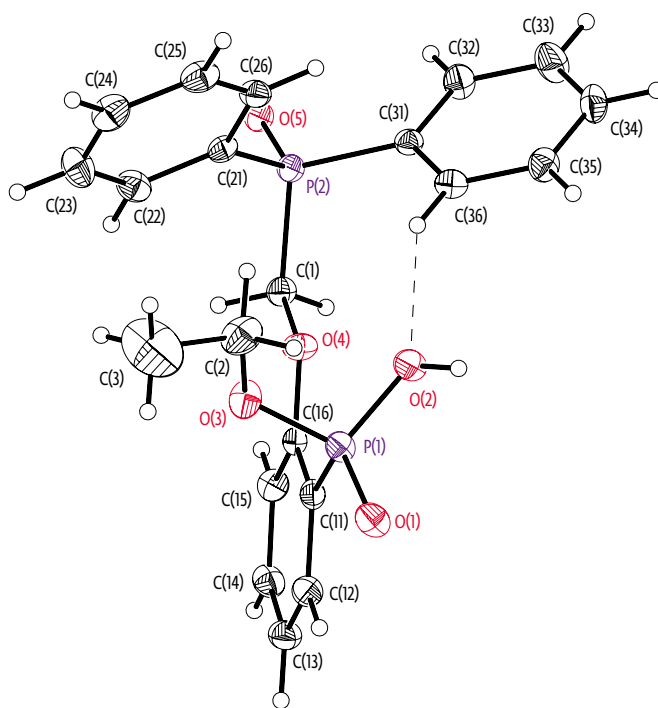


Рис. 3. Молекулярная структура **6**. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Атомы Н изображены сферами произвольного радиуса. Н-связь обозначена пунктирной линией

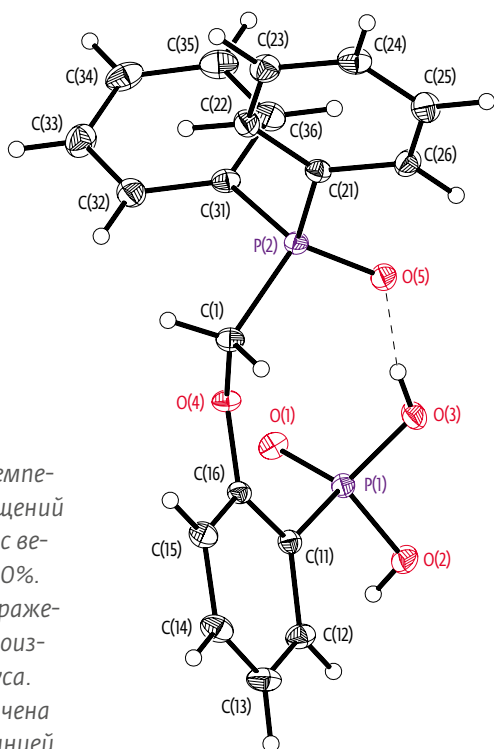


Рис. 4.
Молекулярная структура 7. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Атомы Н изображены сферами произвольного радиуса. Н-связь обозначена пунктирной линией

количественно, чтобы охарактеризовать ее связывание с органическим лигандом. Поэтому следующий этап работы заключался в исследовании экстракции азотной кислоты 0,01-моль/л раствором лиганда **6** в 1,2-дихлорэтано (рис. 8 а и б). Изотерма экстракции HNO_3 0,01-моль/л раствором реагента **6** в 1,2-дихлорэтано не выходит на плато насыщения в изученном диапазоне концентраций HNO_3 (рис. 8а). При анализе полученных экспериментальных данных методом сдвига равновесия выявлено стехиометрическое соотношение лиганд: $\text{HNO}_3 = 1:2$, что свидетельствует об извлечении двух молекул азотной кислоты одной молекулой реагента (рис. 8б).

Для выяснения позиции протонирования соединения **6** было проведено квантово-химическое

Таблица 2. Избранные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах **6** и **7**

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Соединение 6			
P(1)–O(1)	1,4827 (18)	O(1)–P(1)–O(2)	113,26 (10)
P(1)–O(2)	1,565 (2)	O(1)–P(1)–O(3)	114,94 (10)
P(1)–O(3)	1,5923 (19)	O(1)–P(1)–C(11)	110,93 (11)
P(1)–C(11)	1,798 (3)	O(2)–P(1)–O(3)	104,87 (10)
		O(2)–P(1)–C(11)	110,37 (11)
		O(3)–P(1)–C(11)	101,74 (10)
P(2)–O(5)	1,5111 (17)	O(5)–P(2)–C(1)	106,68 (10)
P(2)–C(1)	1,832 (3)	O(5)–P(2)–C(21)	115,51 (10)
P(2)–C(21)	1,816 (3)	O(5)–P(2)–C(31)	111,60 (10)
P(2)–C(31)	1,801 (2)	C(1)–P(2)–C(21)	106,66 (12)
		C(1)–P(2)–C(31)	108,84 (11)
		C(21)–P(2)–C(31)	107,29 (11)
Соединение 7			
P(1)–O(1)	1,4969 (9)	O(1)–P(1)–O(2)	113,23 (5)
P(1)–O(2)	1,5550 (9)	O(1)–P(1)–O(3)	114,23 (5)
P(1)–O(3)	1,5481 (9)	O(1)–P(1)–C(11)	111,50 (5)
P(1)–C(11)	1,8002 (11)	O(2)–P(1)–O(3)	102,56 (5)
		O(2)–P(1)–C(11)	105,51 (5)
		O(3)–P(1)–C(11)	109,11 (5)
P(2)–O(5)	1,5021 (9)	O(5)–P(2)–C(1)	109,58 (5)
P(2)–C(1)	1,8219 (12)	O(5)–P(2)–C(21)	111,61 (5)
P(2)–C(21)	1,7901 (11)	O(5)–P(2)–C(31)	112,97 (5)
P(2)–C(31)	1,7926 (12)	C(1)–P(2)–C(21)	106,09 (5)
		C(1)–P(2)–C(31)	108,08 (5)
		C(21)–P(2)–C(31)	108,21 (5)

Таблица 3. Водородные связи в структурах **6** и **7**

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град	Операция симметрии для A
Соединение 6					
O(2)–H(2)...O(5)	0,78 (3)	1,78 (3)	2,562 (2)	177 (4)	1+x, y, z
C(36)–H(36A)...O(2)	0,95	2,34	3,196 (3)	149	
Соединение 7					
O(2)–H(2)...O(1)	0,80 (3)	1,77 (3)	2,5725 (13)	176 (3)	2–x, 1–y, 1–z
O(3)–H(3)...O(5)	0,79 (3)	1,74 (3)	2,5190 (12)	169 (3)	

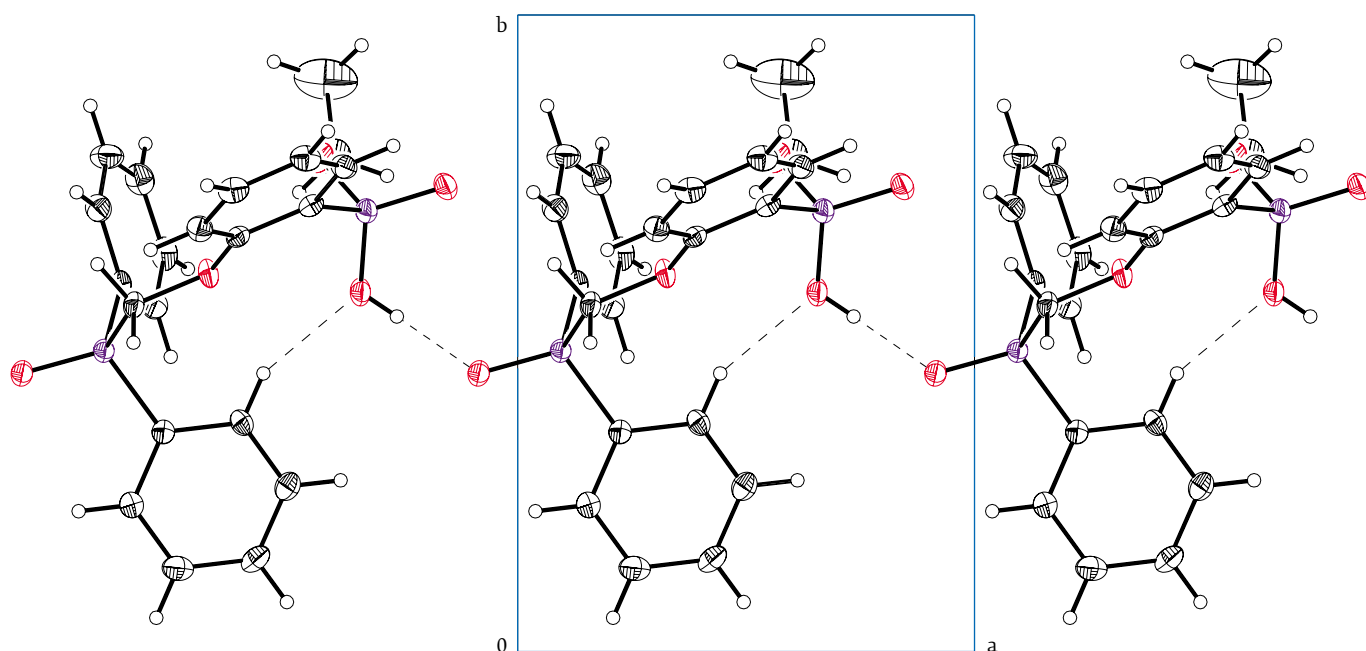


Рис. 5. Образованная за счет Н-связей цепочка в структуре 6

моделирование структур органических реагентов и расчеты в рамках функционала плотности химических сдвигов. В релаксированных структурах фосфорилсодержащих подандов наблюдается локализация отрицательного заряда на атомах кислорода фосфиноксидных групп (табл. 4). Для реагентов 1 и 5 заряды на атомах кислорода Р=О-групп близки, несмотря на различия в строении заместителей при атоме

фосфора (R=Ph для соединения 1 и R=OEt для 5). Для кислых реагентов 6 и 7 наибольший заряд несет атом кислорода фосфиноксидной группы, в то время как атом кислорода фосфоновой кислоты несет меньший заряд. Важно отметить повышение заряда на атоме кислорода фосфиноксидного фрагмента реагентов 6 и 7 по сравнению с аналогичным зарядом для 1 и 5. Для реагентов 6 и 7 наблюдается образование сильной

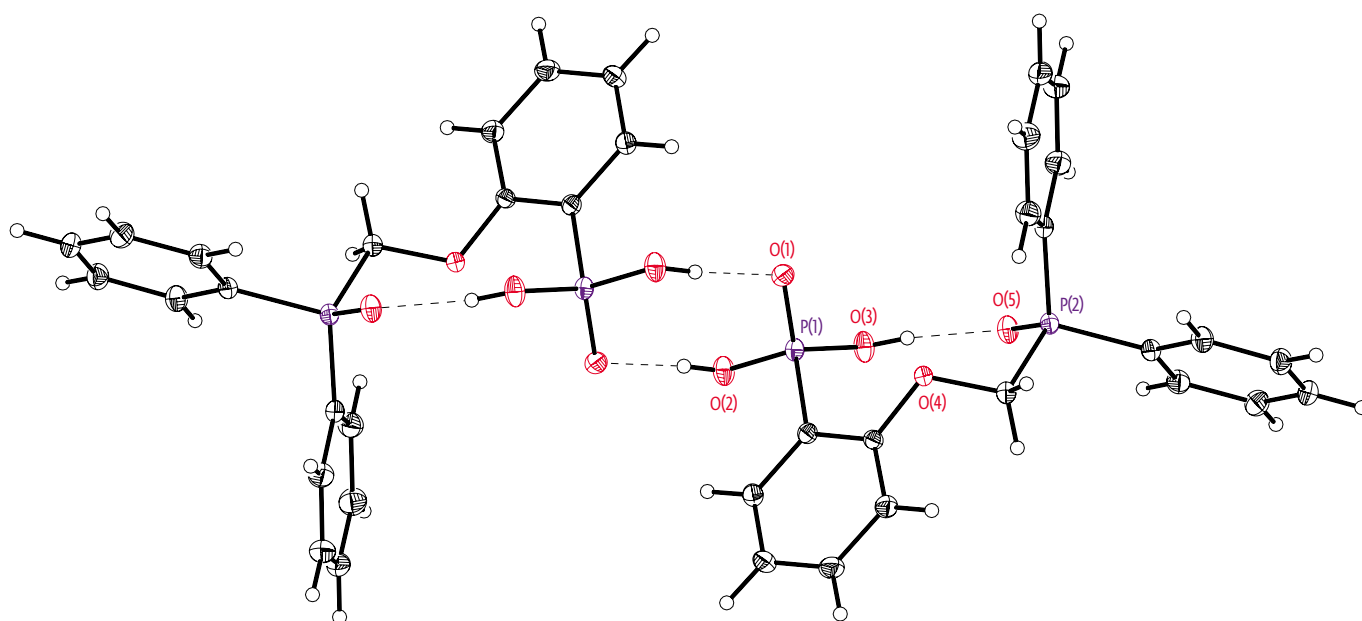


Рис. 6. Центросимметричный димер в структуре 7

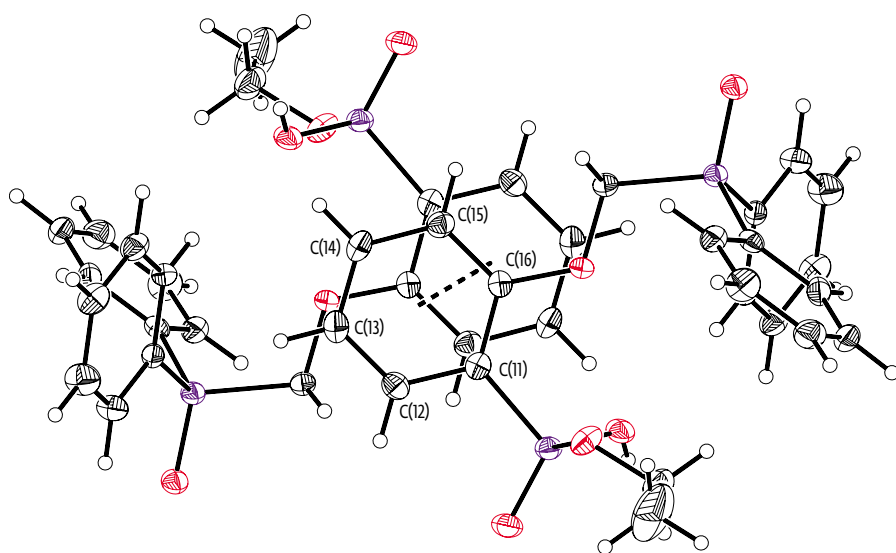


Рис. 7. Пи-стэкинг-овое взаимодействие в структуре 6

внутримолекулярной водородной связи между атомом кислорода фосфиноксидной группы и атомом водорода остатка фосфоновой кислоты (табл. 4).

Следовательно, можно предположить образование сильных водородных связей между атомами двух O=P-групп и молекулами азотной кислоты, что объясняет наблюдаемую стехиометрию экстракции кислоты реагентом 6. В результате предполагается образование дважды протонированного реагента, в котором один из протонов протонирует фосфиноксидную группу, как это наблюдается в нейтральных монодентатных фосфорорганических соединениях (11), а другой – атом кислорода O=P-группы фосфоновой кислоты, как это наблюдается

в производных фосфорорганических кислот, в частности 8 [35].

Исследована экстракция f-элементов реагентами 1 и 5 (рис. 9), проявляющими нейтральные свойства, так как у атома фосфора в арильной части молекулы содержится два фенильных радикала.

По данным квантово-химического моделирования, исследуемые реагенты могут быть разбиты на две группы согласно относительному распределению зарядов на атомах кислорода P=O-групп: заряды на атомах кислорода P=O-групп в соединениях 1 и 5 близки друг к другу, следовательно нельзя явно выделить наиболее основной атом кислорода,

в то время как для соединений 6 и 7 заряд на атоме кислорода фосфиноксидной группы значительно превышает не только таковой на атоме кислорода P=O-группы фосфоновой кислоты, но также и аналогичные заряды для реагентов 1 и 5.

Извлечение урана и лантанидов начала (Nd) и конца (Ho) ряда следует классической зависимости экстракции с насыщением. Максимум извлечения для этих металлов достигается при 1,66 моль/л азотной кислоты для 1 и 2,64 моль/л HNO₃ для реагента 5. При этом следует отметить, что экстракционная способность по отношению к урану(VI) значительно выше ($D_U \sim 10$ при $C_{HNO_3} > 2$ моль/л), чем к лантанидам ($D_{Nd} \sim 0,7$; $D_{Ho} \sim 0,8$ при $C_{HNO_3} > 2$ моль/л).

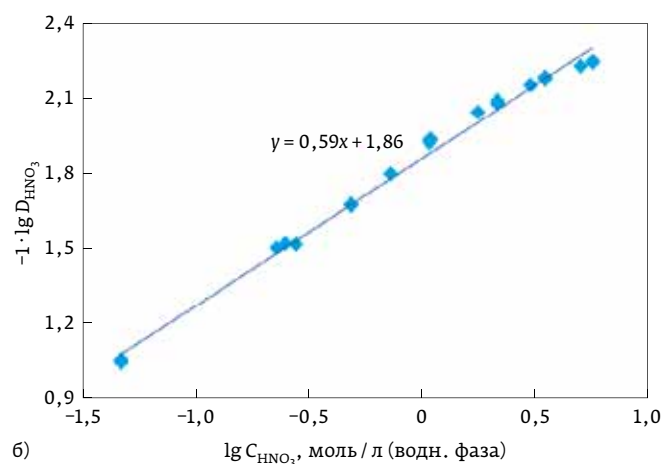
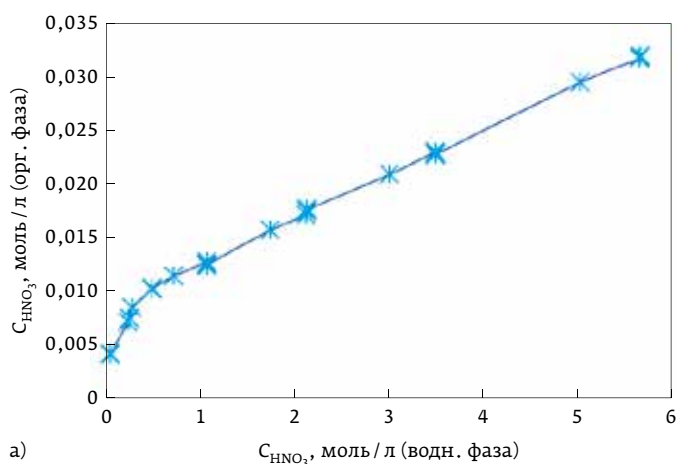


Рис. 8. Экстракция азотной кислоты 0,01-моль/л раствором лиганда 6 в 1,2-дихлорэтане: а – изотерма экстракции при температуре 20 °С, б – логарифмическая зависимость коэффициента распределения азотной кислоты от ее равновесной концентрации в водной фазе

Таблица 4. Заряды по Малликену на атомах кислорода фосфорильных групп и параметры (длины в Å и углы) внутримолекулярных водородных связей подандов 1, 5–7

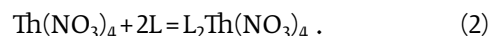
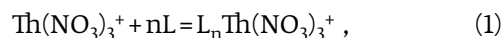
Соединения	1	5	6	7
$q\text{O}=\text{PAr}_3$	–0,4801	–0,4735	–0,5100	–0,5182
$q\text{O}=\text{P}(\text{R}_2)\text{CH}_2$	–0,4701	–0,4698	–0,4901	–0,4816
$\text{H}\cdots\text{O}=\text{P}, \text{Å} (^\circ)$	–	–	1,647 (164,167)	1,636 (169,931)

Яркое различие наблюдается по отношению к извлечению иона тория реагентами 1 и 5. Коэффициенты распределения тория(IV) при экстракции 0,01-моль/л раствором реагента 5 монотонно возрастают с увеличением концентрации HNO_3 и при $C_{\text{HNO}_3}=3,83$ моль/л $D_{\text{Th(IV)}}$ достигает 16, в то время как реагентом 1 в тех же условиях эксперимента Th извлекается практически целиком ($D_{\text{Th}}\sim 53$) во всем диапазоне концентраций азотной кислоты.

Для объяснения этого факта мы провели квантово-химическое моделирование строения комплексов тория с реагентами 1 и 5. На основании предварительных экспериментов с лигандом 1 [14] установлено, что стехиометрия экстрагируемых комплексов с ионами тория соответствует образованию частиц ThL и ThL_2 . Основываясь на этом факте, мы провели моделирование комплексов тория с нейтральными лигандами 1 и 5 состава ThL и ThL_2 (табл. 5).

Все модельные комплексы имеют отрицательные энергии комплексообразования, что свидетельствует о принципиальной возможности образования комплексов. Строение комплексов слабо зависит от природы лиганда, а тип координации лиганда определяется прежде всего составом комплекса. Модельные мооядерные комплексы лигандов 1 и 5 состава

$\text{LTh}(\text{NO}_3)_3^{3+}$ представляют собой комплексы тория с координационным числом 8, содержащие координированные по бидентатно-мостиковому типу нитрат-анионы и бидентатно-координированный лиганд. Интересно отметить, что атом кислорода мостика находится на не связывающем расстоянии от иона металла (свыше 4 Å для всех исследованных типов лигандов и составов комплексов). Комплексообразование тория с лигандами 1 и 4 при экстракции можно описать следующими уравнениями:



Из представленных данных (табл. 5) видно, что комплексообразование тория с дифосфиноксидом 1 предпочтительнее, чем с нейтральным фосфонатом 5.

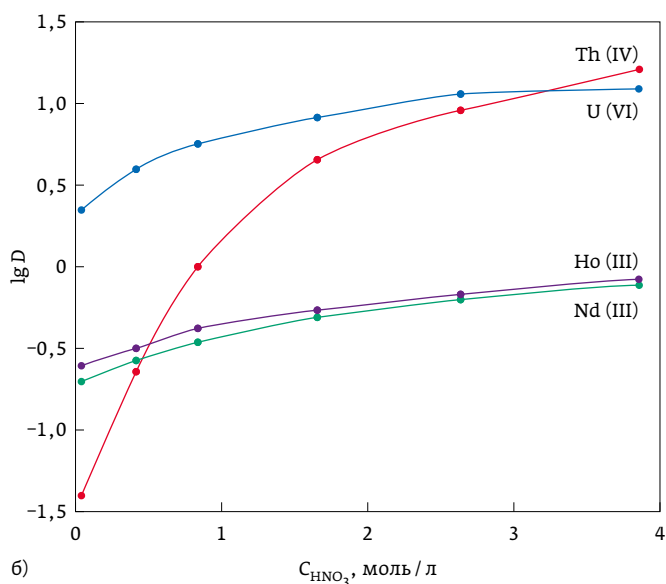
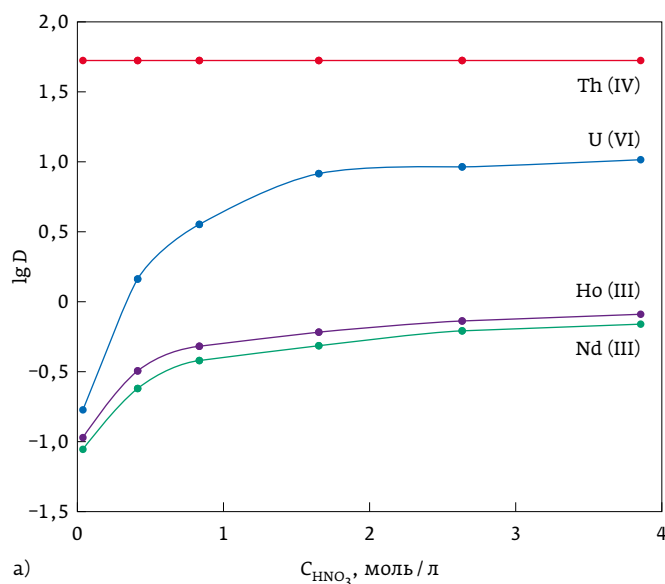


Рис. 9. Зависимость логарифма коэффициента распределения металлов от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,01-моль/л растворами лигандов 1 (а) и 5 (б) в 1,2-дихлортане

Об этом свидетельствует более высокая энергия комплексообразования для катионного комплекса $1\text{Th}(\text{NO}_3)_3^{3+}$, а также значительно меньшие длины связей металл – кислород в фосфиноксидной части молекулы по сравнению с фосфонатной (табл. 5, № 1 и 4). Исследование влияния состава комплекса на энергии комплексообразования провели на примере хорошо изученного лиганда **1** (табл. 5, № 1 и 5). Оказалось, что вхождение второй молекулы реагента в состав катионного комплекса сопровождается меньшим выигрышем в энергии из расчета на вхождение одного лиганда в комплекс. Образование же нейтрального комплекса $1_2\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ энергетически еще менее выгодно, энергия комплексообразования (см. уравнение 2) составляет всего $-60,40$ ккал/моль (табл. 5, № 6). Для нейтрального фосфоната **5** эта энергия также оказывается ниже и составляет всего $-56,12$ ккал/моль (табл. 5, № 9). Любопытен также тот факт, что в случае нейтрального фосфоната **5** при вхождении второй молекулы лиганда в комплекс происходит его монодентатная координация по фосфиноксидному фрагменту по сравнению с бидентатной координацией для монолигандных комплексов и комплекса реагента **1** (рис. 10). Следовательно, более высокое сродство фосфиноксида **1** к ионам тория может быть причиной высоких коэффициентов распределения металла при экстракции и отсутствия зависимости от

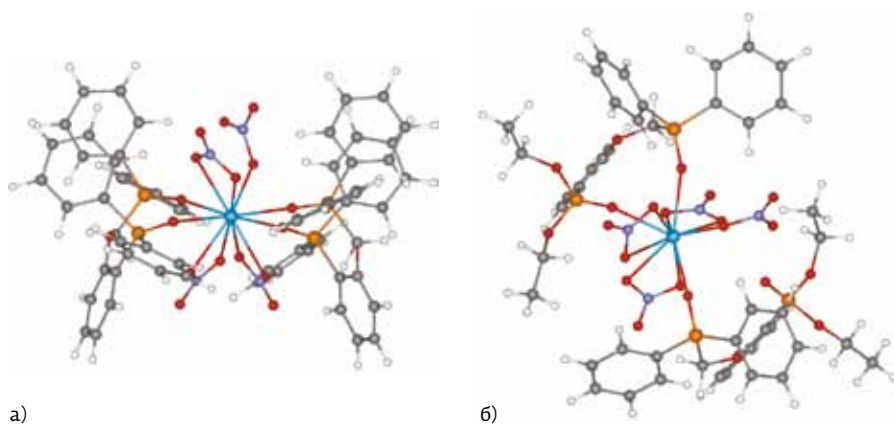


Рис. 10. Структуры модельных комплексов $1_2\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и $5_2\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

концентрации азотной кислоты в выбранном нами диапазоне, как наблюдается на рис. 9.

Другую группу реагентов составили одно- и двухосновные кислоты **6** и **7**. Для них также было изучено извлечение ионов f-элементов в зависимости от концентрации азотной кислоты (рис. 11). Извлечение лантанидов этими реагентами зависит от основности кислоты: для одноосновной кислоты **6** извлечение лантаноидов следует классической кривой с насыщением (максимальное извлечение достигается выше $2,64$ моль/л азотной кислоты), в то время как для двухосновной кислоты зависимость коэффициентов распределения неодима и гольмия аналогично наблюдаемому для фосфорорганических кислотных экстрагентов, например **8** [35]. Аналогично, кривая зависимости извлечения урана одноосновной кислотой **6** носит промежуточный

Таблица 5. Энергии комплексообразования ΔE (рассчитанные по уравнениям 1 и 2) и межатомные расстояния для модельных комплексов лигандов **1** и **4** с нитратом тория

№	Комплексы	ΔE , ккал/моль (ур. 1 или 2 соотв.)	Th-O=PCH ₂ , Å	Th-O=P(OEt), Å	Th-O=PPh ₂ , Å	Th...O, Å
1	$1\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+$	$-126,63$	2,338		2,307	4,236
2	$(2\text{H})\text{Th}(\text{NO}_3)_3$	$-211,43$	2,368	2,216		4,309
3	$3\text{Th}(\text{NO}_3)_3$	$-211,18$	2,369	2,204		4,298
4	$4\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+$	$-119,77$	2,330	2,354		4,291
5	$1_2\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+$	$-180,12$	2,417		2,436	4,388/4,385
6	$1_2\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$-60,40$	2,458/2,500		2,675/2,652	4,582/4,787
7	$(2\text{H}_2)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$-54,92$	2,439/2,398		2,465/4,987	4,656/5,419
8	$(3\text{H})_2\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$-42,43$	2,535/2,429		2,519/3,796	4,669/5,073
9	$4_2\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$-56,12$	2,524/2,445	2,519/3,811		4,613/5,116

характер между соответствующими кривыми реагентов **5** и **7**.

Извлечение тория, как и для реагента **1**, не зависит от кислотности среды.

При экстракции урана(VI) 0,01-моль/л раствором экстрагента **6** в 1,2-дихлорэтане наблюдается снижение коэффициентов распределения по сравнению с данными, полученными при использовании экстрагента **1**, **7** и **5**. Коэффициенты распределения неодима и гольмия для двухосновной кислоты **7** выше, чем для одноосновной кислоты **6**, а также бидентатных реагентов **1** и **5**.

Сравнение результатов квантово-химического моделирования комплексов кислотных реагентов **6** и **7** с аналогичными данными для нейтральных реагентов **1** и **5** позволяет сделать ряд выводов об особенностях их комплексообразования. Так лиганды **6** и **7** входят в состав нейтральных монолигандных комплексов состава $LTh(NO_3)_3$ в виде моноанионов, бидентатная координация этих лигандов аналогична наблюдавшейся для нейтральных реагентов **1** и **5**. Для нейтральных комплексов состава $L_2Th(NO_3)_4$ координация двух молекул протонированного реагента аналогична таковой для нейтрального фосфоната **5**, но не фосфиноксида **1**. Таким образом, все три производные фосфоновой кислоты способны образовывать комплексы схожего строения. Энергия комплексообразования разительно отличается. Так, для реагентов **6** и **7** при образовании нейтральных комплексов состава $LTh(NO_3)_3$ наблюдается значительно больший выигрыш по энергии по сравнению с их катионными аналогами (табл. 5, № 2 и 3). При

образовании нейтральных комплексов с протонированными лигандами, что может быть моделью комплексообразования в высококислых средах, наблюдается умеренная энергия комплексообразования, ниже аналогичных значений для эфира **5** (табл. 5, № 7 и 8). Следовательно, для реагентов **6** и **7** можно ожидать более высокого сродства к ионам тория по сравнению с реагентом **1** в области умеренных концентраций азотной кислоты, а в области ее высоких концентраций экстракционная способность может несколько снижаться, что полностью соответствует классическому поведению кислотных экстрагентов и подтверждается экспериментальными данными (рис. 12).

Известно, что фосфиноксид **1** при извлечении ионов лантанидов, и неодима в частности, образует комплексы состава $L_2Nd(NO_3)_3$, как было показано [15]. Моделирование комплексов неодима с реагентами **1**, **5-7** было проведено исходя из предположения о сходных процессах комплексообразования для всех исследуемых лигандов. Все модельные комплексы имеют отрицательные энергии комплексообразования, что свидетельствует о принципиальной возможности их образования. Для всех исследованных соединений атом кислорода мостикового фрагмента не участвует в координации с ионом металла, поскольку находится на расстояниях свыше 4Å. Оказалось, что, несмотря на общую для всех исследованных реагентов стехиометрию образующихся комплексов, координация лигандов различается в зависимости от присутствия в молекуле кислых протонов. Все комплексы неодима содержат

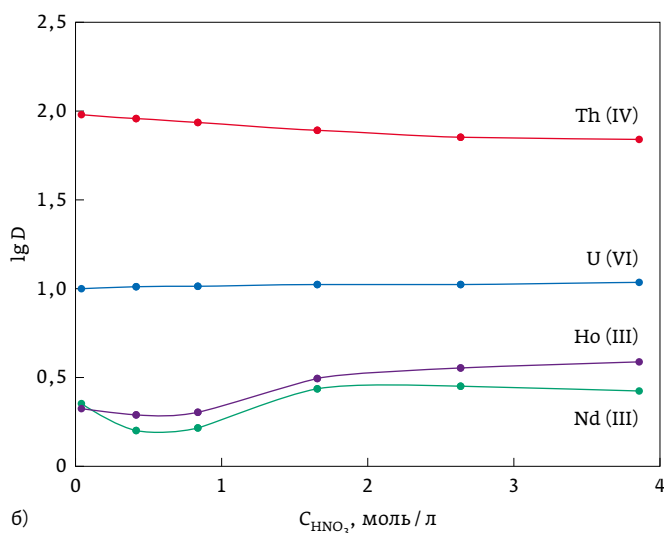
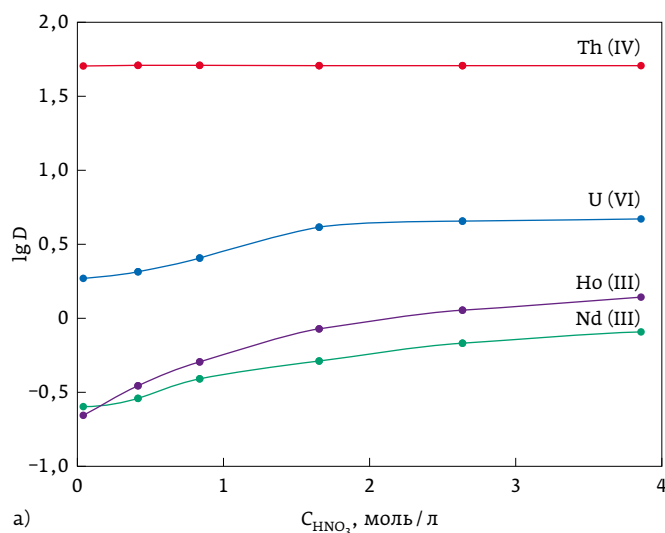


Рис. 11. Зависимость логарифма коэффициента распределения металлов от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,01-моль/л растворами лигандов **6** (а) и **7** (б) в 1,2-дихлорэтане

16-й МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ИННОВАЦИОННЫЙ ФОРУМ И ВЫСТАВКА

MetrolExpo'2020

**ТОЧНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ –
ОСНОВА КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ**

**1–3 декабря
Москва, ВДНХ, пав. 55**



**Новый гибридный формат выставки
офлайн + онлайн**



**Стирает
границы**

неограниченное
количество участников
со всего мира



**Увеличивает
охват**

использование искусственного
интеллекта для формирования
рекомендаций и нетворкинга



**Упрощает
коммуникации**

благодаря современным
IT-технологиям



Платформа представлена в связке классических
веб-страниц и приложения для iOS и Android.

ОРГАНИЗАТОР:

Выставочная компания «ВЭСТСТРОЙ ЭКСПО»

Телефон/Факс: +7 (495) 937-40-23 (многоканальный)

E-mail: metrol@expoprom.ru



www.metrol.expoprom.ru

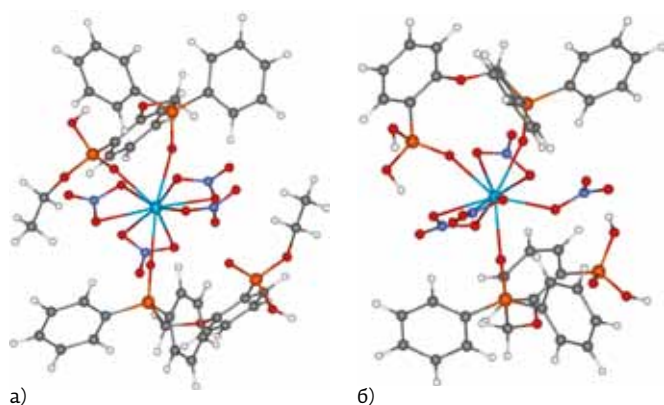


Рис. 12. Структуры модельных комплексов $(6H)_2Th(NO_3)_4$ и $(7H)_2Th(NO_3)_4$

три бидентатно-координированных нитрат-аниона, а также один бидентатно-координированный и один монодентатно-терминальный органический лиганд. Если для нейтральных реагентов **1** и **5** монодентатный лиганд координирован фосфиноксидной группой метилфосфиноильного фрагмента (рис. 13), как и предполагалось исходя из большей его основности, то при координации протонированных реагентов **6** и **7** происходит координация фосфонатной группы с ионом металла. Это происходит из-за внутримолекулярного протонирования более основной фосфиноксидной группы кислым протоном реагента (рис. 12). Таким образом, внутримолекулярные водородные связи удерживают оба атома кислорода реагента. Кроме того, наблюдается дополнительная стабилизация комплекса за счет внутримолекулярных водородных связей. Все это приводит к повышению энергии комплексообразования, и в результате устойчивость комплексов падает в ряду: **1** > **7** > **6** > **5**, но различия носят незначительный характер и энергия комплексообразования падает от **1** к **7** лишь на 5 ккал/моль (табл. 6). Это приводит к малому различию в экстракционной эффективности всех исследованных реагентов.

Таблица 6. Энергии комплексообразования ΔE (рассчитанные по уравнению 3) и межатомные расстояния для модельных комплексов лигандов **1** и **5** с нитратом неодима

№	Комплексы	ΔE , ккал/моль	Nd-O=PCH ₂ , Å	Nd-O=P(OEt), Å	Nd-O=PPh ₂ , Å	Nd...O, Å
1	$1_2Nd(NO_3)_3$	-72,48	2,528/2,467		2,408/5,938	4,296/5,645
2	$(7H)_2Nd(NO_3)_3$	-69,29	2,446/3,913	2,384/2,642	—	4,715/5,787
3	$(6H)_2Nd(NO_3)_3$	-69,05	2,457/5,294	2,490/2,445	—	4,013/5,689
4	$5_2Nd(NO_3)_3$	-63,04	2,504/2,486	2,453/6,794	—	4,474/5,782

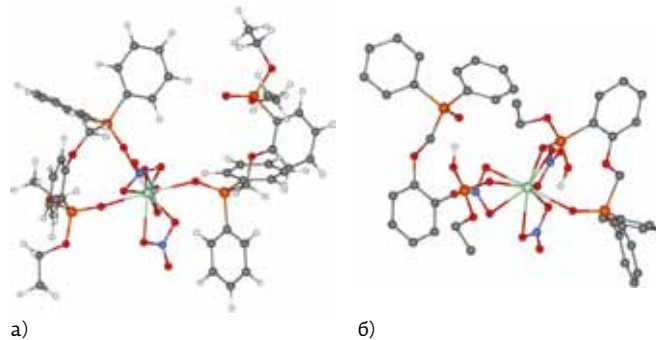
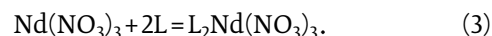


Рис. 13. Структуры модельных комплексов $5_2Nd(NO_3)_3$ и $(6H)_2Nd(NO_3)_3$. В последнем случае для упрощения схемы удалены все атомы водорода, кроме связанных водородной связью

Механизмы комплексообразования неодима(III) с исследуемыми лигандами **1**, **5–7** можно выразить уравнением (3):



Наиболее явно различие в экстракционной способности между нейтральными (**1** и **5**) и кислыми (**6** и **7**) реагентами проявляется при экстракции урана(VI). Согласно литературным данным [17], с использованием реагента **1** экстрагируются комплексы состава как $L(UO_2)(NO_3)_2$, так и $L_2(UO_2)(NO_3)_2$. Нами были промоделированы серии комплексов различного состава для всех четырех исследованных лигандов, уравнения (4) – (6):

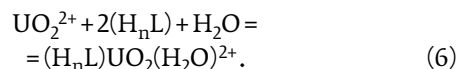
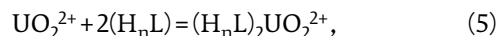
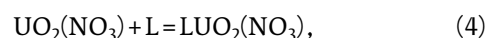




Рис. 14. Структуры модельных комплексов (слева направо) $7\text{UO}_2(\text{NO}_3)$, $(\text{H}_2\text{T})_2\text{UO}_2^{2+}$, $(\text{H}_2\text{T})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})$

Во всех исследованных комплексах координация лигандов осуществляется по бидентатному механизму, атом кислорода метиленового мостика не участвует в координации даже при рассмотрении координационно-ненасыщенных заряженных частиц состава $\text{LUO}_2(\text{NO}_3)^+$ (рис. 14). Образование модельных комплексов состава $\text{L}(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)^{(0/+)}$ (табл. 7, № 1–4) и $\text{L}_2(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)^{(0/+)}$ (табл. 7, № 5–8) для всех лигандов сопровождается значительным выигрышем (более чем в два раза) в энергии, причем, как и в случае модельных комплексов тория, образование нейтральных комплексов с кислыми реагентами **6** и **7** более выгодно, чем с нейтральными **1** и **5**, что полностью соответствует экспериментальным данным. Длины связей иона металла с атомами кислорода фосфиноксидной группы также различается для этих пар лигандов: длина связи U–O составляет

2,32 Å для лигандов **1** и **5**, и 2,36 Å для лигандов **6** и **7**. При этом, длина связи U–O с атомом кислорода фосфонатной группы значительно короче и составляет 2,21 Å. Это выглядит неожиданным, если не принимать во внимание общий отрицательный заряд лиганда, который локализуется на атомах кислорода. Если рассматривать комплексообразование металла с протонированными формами кислых реагентов

(H_2T и **6**), то энергия образования комплексов существенно снижается, а расстояния U–O закономерно увеличиваются. Однако и в этом случае расстояние от металла до атома кислорода фосфиноксидной группы оказывается больше, чем до атома кислорода фосфонатной группы. Другое необычное свойство этих комплексов заключается в низких координационных числах иона металла – координация уранильной группы осуществляется только с четырьмя атомами кислорода. Исследование строения возможных гидратированных частиц показало, что координация молекулы воды с модельным комплексом лиганда **7** ($(\text{H}_2\text{T})_2\text{UO}_2^{2+}$) происходит только за счет образования водородной связи с OH-группой фосфонатного фрагмента (рис. 14), в то время как для других фосфонатных реагентов возможно такое положение молекулы воды, при котором она непосредственно

Таблица 7. Энергии комплексообразования ΔE (рассчитанные по уравнениям 4–6) и межатомные расстояния для модельных комплексов лигандов **1** и **5** с нитратом уранила

№	Комплексы	ΔE , ккал / моль	U–O=PCH ₂ , Å	U–O=P(OEt), Å	U–O=PPh ₂ , Å	U...O, Å
1	$1\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$	–134,91	2,325		2,285	3,852
2	$7\text{UO}_2(\text{NO}_3)$	–218,23	2,354	2,207		3,563
3	$6\text{UO}_2(\text{NO}_3)$	–216,38	2,368	2,215		3,383
4	$5\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$	–128,83	2,322	2,303		3,534
5	1_2UO_2^{2+}	–393,01	2,337 / 2,337		2,302 / 2,302	4,188 / 4,187
6	$(7\text{H})_2\text{UO}_2$	–586,22	2,399 / 2,356	2,222 / 2,233		4,057 / 3,800
7	6UO_2	–579,00	2,415 / 2,366	2,244 / 2,244		4,197 / 3,754
8	5_2UO_2^{2+}	–377,95	2,319 / 2,321	2,325 / 2,327		4,127 / 4,111
9	$(7\text{H}_2)_2\text{UO}_2^{2+}$	–357,87	2,320 / 2,340	2,290 / 2,297		3,986 / 3,830
10	$(6\text{H})_2\text{UO}_2^{2+}$	–359,77	2,314 / 2,319	2,323 / 2,336		4,120 / 3,722
11	$1_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	–395,09	2,350 / 2,445		2,325 / 2,346	4,321 / 3,625
12	$(7\text{H}_2)_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	–376,28	2,311 / 2,316	2,294 / 2,293		4,006 / 4,878
13	$(6\text{H})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	–591,61	2,350 / 2,485	2,418 / 2,484		4,118 / 3,644
14	$5_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	–596,81	2,348 / 2,476	2,454 / 2,448		4,341 / 3,642

координирована с ионом урана, дополняя его координационное число до 7 (рис. 15, табл. 8).

На основании данных моделирования можно с новой стороны подойти к вопросу влияния структуры поданда на селективность его связывания с ионами металлов. Имеющиеся данные показывают, что, несмотря на отсутствие координации иона металла с атомом кислорода поданда, они существенно сближены: 4,2–4,6 Å для тория, 4,0–4,7 для неодима и 3,9–4,3 для урана. Замена атома кислорода на метиленовую группу существенно увеличит объем заместителя и, таким образом, возрастут расстояния между боковой углеводородной цепью и ионом металла, что приведет к снижению экстракционных свойств реагентов, как это видно из сравнения свойств 1,5-дифосфорильных производных пентана и 3-оксапентана [22].

Количественные характеристики исследуемых лигандов 1–4 при экстракции U(VI), Th(IV), Nd(III) и Ho(III) сравнили с известными аналогами класса нейтральных фосфорорганических соединений трибутилфосфат (№ 11) и дифенилдибутилкарбамоилметилфосфиноксид (№ 12) (табл. 9), а также и соединениями класса кислотных фосфорорганических соединений ди-2-этилгексилфосфорная кислота (№ 8), амилфосфоновая кислота (№ 9) и фенилфосфоновая кислота (№ 10) (табл. 10). Следует отметить, что экстракцию актинидов и лантанидов как исследуемыми 1, 5–7, так и реперными

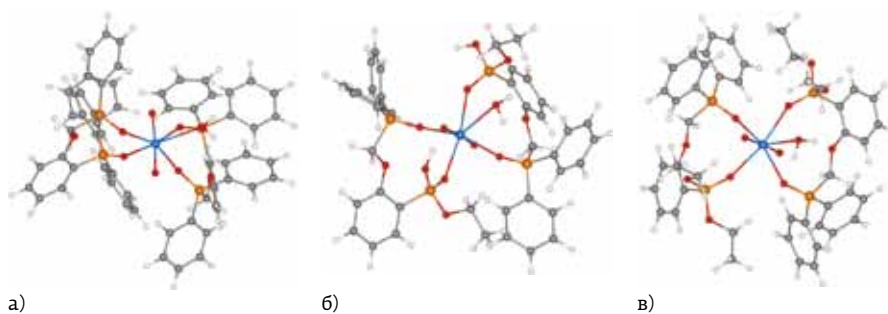


Рис. 15. Структуры модельных комплексов (слева направо) $UO_2(H_2O)_2$, $(H_6)_2UO_2(H_2O)$ и $S_2UO_2(H_2O)$

Таблица 8. Межатомные расстояния и углы в молекулах воды модельных комплексов лигандов 1 и 5 состава $L_2UO_2(H_2O)^{2+}$

	1	7	6	5
U–OH ₂ , Å	2,768	4,878	2,840	2,855
HO–H...O, Å	–	1,519	1,936	1,968/2,103
∠HO–H...O, °	–	176,38	131,59	150,5/121,2

соединениями 8–12 проводили в одних условиях эксперимента.

Характеры поведения зависимостей коэффициентов распределения (D) актинидов и лантанидов от концентрации азотной кислоты схожи как для исследуемых соединений 1 и 5, так и для аналогов – 11 и 12, с ростом концентрации HNO₃ D актинидов и лантанидов возрастают (табл. 9). Исключением является экстракция тория(IV) раствором лиганда 1, где D_{Th(IV)} не зависят от концентрации HNO₃ вследствие, возможно, большой разницы в концентрациях лиганда и металла. При этом следует отметить, что экстракционная эффективность соединения 1 по отношению к Th(IV) значительно

Таблица 9. Сравнение коэффициентов распределения U(VI), Th(IV), Nd(III) и Ho(III) при экстракции 0,01-моль/л растворами исследуемых нейтральных соединений 1 и 5 с аналоговыми нейтральными фосфорорганическими соединениями 11 и 12

Соединение	U(VI)		Th(IV)		Nd(III)		Ho(III)	
	C _{HNO3} , моль / л							
	0,045	3,86	0,045	3,86	0,045	3,86	0,045	3,86
	Коэффициент распределения (D)							
1	0,17	10,3	53	53	0,09	0,7	0,11	0,82
5	2,24	12,3	0,040	16	0,20	0,79	0,25	0,85
11	0,019	0,38	0	0,19	0	0,35	0,04	0,42
12	0,05	0,60	0,030	0,20	0	0,33	0	0,38

Таблица 10. Сравнение коэффициентов распределения U(VI), Th(IV), Nd(III) и Ho(III) при экстракции 0,01-моль/л растворами исследуемых кислотных соединений **6** и **7** с аналоговыми кислотными фосфорорганическими соединениями **8–10**

Соединение	U(VI)		Th(IV)		Nd(III)		Ho(III)	
	C _{HNO3} , моль/л							
	0,045	3,86	0,045	3,86	0,045	3,86	0,045	3,86
	Коэффициент распределения (D)							
6	1,83	4,68	50	51	0,25	0,82	0,22	1,37
7	9,88	10,8	95	70	2,28	2,69	2,1	3,86
8	10	0,62	74	0,056	0,11	1,08	0,24	1,68
9	1,08	0,49	52	0,05	0,24	0,71	0,06	0,73
10	0,023	0,47	53	0	0,13	0,49	0,07	1,34

выше по сравнению с лигандом **5** и особенно с реперными лигандами **11** и **12**. Экстракционная эффективность соединений **1** и **5** по отношению к урану(VI) также как и в случае с Th(IV) значительно выше по сравнению с реперными **11** и **12** (табл. 9). Количественные характеристики экстракции трехвалентных лантанидов меньше по сравнению с актинидами, однако, значения D как для неодима, так и для гольмия вдвое выше D, полученных при экстракции аналоговыми соединениями **11** и **12** (табл. 9).

Аналогичным образом провели сравнение количественных характеристик при экстракции актинидов и лантанидов кислотными лигандами **6** и **7** с реперными **8–10** (табл. 10).

Значения коэффициентов распределения урана(VI), полученные при использовании исследуемого экстрагента **7** и реперного **8** в области концентрации HNO_3 0,045 моль/л, сравнимы (~10). Следует отметить, $D_{U(VI)}$ в случае экстрагента **7** значительно выше в сравнении с $D_{U(VI)}$ при использовании реперных экстрагентов **9** и **10**. При экстракции урана(VI) в области C_{HNO_3} = 0,045 моль/л раствором лиганда **6** $D_{U(VI)}$ = 1,83, что уступает в сравнении с реперным **8**, но выше чем реперные **9** и **10** (табл. 10). Экстракция урана(VI) в области C_{HNO_3} = 3,86 моль/л растворами исследуемых лигандов **6** и **7** количественно эффективнее в сравнении со всеми реперными экстрагентами **8–10** (табл. 10).

Экстракция тория(IV) в области C_{HNO_3} = 0,045 моль/л как растворами исследуемых лигандов **6** и **7**, так и реперных **8–10** эффективна, и Th(IV) извлекается в фазу экстрагента количественно. Однако при C_{HNO_3} = 3,86 моль/л экстракционная способность реперных соединений **8–10** по отношению к Th(IV) значительно уступает соединениям **6** и **7**, экстракция которыми проходит в области HNO_3 3,86 моль/л практически целиком.

Экстракционная способность исследуемых кислотных лигандов **6** и **7**, а также реперных **8–10** по отношению к трехвалентным лантанидам практически сравнима. Исключением является лиганд **7**, экстракционная способность которого более чем в два раза выше по сравнению с другими. Необходимо отметить относительно высокие коэффициенты распределения неодима и гольмия в области C_{HNO_3} = 0,045 моль/л.

Таким образом, исследуемые соединения **1**, **5–7**, полученные из доступных исходных реагентов, являются перспективными экстрагентами для извлечения и разделения актинидов и лантанидов, при этом различия в значениях D для изученных элементов позволяет создать условия для эффективного экстракционного разделения, что может быть предпосылкой создания технологии переработки техногенных отходов различного происхождения.

Для полноты понимания экстракционных свойств нового класса соединений **1**, **5–7** было проведено исследование экстракции из раствора смеси солей металлов на примере соединения **6**, использованного в качестве экстрагента ионов металлов в азотнокислом растворе. Выбор **6** в качестве экстрагента обусловлен как его синтетической доступностью, так и выявленными экстракционными свойствами. Для этого приготовили смесь солей металлов в азотнокислом растворе (C_{HNO_3} = 2,58 моль/л) (табл. 11). Концентрацию HNO_3 в растворе смеси солей металлов уточняли кислотно-основным титрованием с 0,1 моль/л NaOH и метиловым оранжевым. Выбор метилового оранжевого в качестве индикатора обусловлен подходящими условиями точки перехода (pH=3) при титровании, так как в этих условиях не образуются осадки металлов в виде гидроксидов.

Экстрагент **6** характеризуется высокой избирательностью по отношению к U(VI), Th(IV), Hf(IV), Zr(IV)

Таблица 11. Степени извлечения металлов из раствора, содержащего смесь катионов металлов, при экстракции 0,01-моль / л раствором лиганда 3 в 1,2-дихлорэтано

Элемент	Содержание в водной фазе, мг / л		Степень извлечения, %
	до экстракции	после экстракции	
Na	0,58	0,578	0,34
Mg	0,5	0,4	20
Al	0,2	0,19	5
K	0,41	0,409	0,15
Ca	2,7	2,5	7,41
Sc	0,04	0,00031	99
Ti	0,057	0,037	35
Cr	1,3	1,3	0
Mn	0,42	0,416	0,83
Fe	0,33	0,33	0
Ni	0,36	0,359	0,11
Cu	0,93	0,927	0,35
Zn	3,1	3,095	0,16
Sr	0,0023	0,00227	1,32
Mo	1,1	1,068	2,9
Ag	0,02	0,019	5
Cd	0,65	0,648	0,31
Sn	0,17	0,169	0,41
Cs	0,45	0,449	0,27
La	0,64	0,56	12
Ce	0,071	0,058	18
Nd	0,81	0,64	21
Eu	0,044	0,034	23
Gd	0,052	0,041	21
Ho	0,074	0,06	19
Er	0,0027	0,0022	19
Yb	0,32	0,27	16
Zr	0,37	0,01	97
Hf	0,42	0,013	96
Hg	1,3	1,3	0
Pb	4,8	4,786	0,29
Y	0,058	0,05	14
Th	0,44	0,0062	98
U	2,1	0,35	83

и Sc(III) (табл. 11). При экстракции U(VI), Th(IV), Hf(IV), Zr(IV) и Sc(III) из раствора в 2,58 моль / л HNO₃ (табл. 11) ионы этих металлов извлекаются практически полностью в одну стадию процесса. При этом титан(IV) извлекается в органическую фазу на 35% в первую стадию (табл. 11). Трехвалентные лантаниды и иттрий(III) экстрагируются из водного раствора со степенями извлечения в диапазоне от 12 до 23 (табл. 11). Другие металлы, содержащиеся в описываемом растворе, практически не экстрагируются (табл. 11).

Представленные данные показали, что исследованные экстрагенты нового класса **1, 5-7** обладают высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к U(VI), Th(IV), Hf(IV), Zr(IV) и Sc(III). Эти соединения могут быть успешно использованы для селективного извлечения и концентрирования U(VI), Th(IV), Hf(IV), Zr(IV), Sc(III) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов.

Расчеты выполнены с использованием кластера mvsl00k межведомственного суперкомпьютерного центра МСЦ РАН (www.jscc.ru).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ 2020 года и частично РФФИ (грант № 18-29-24069).

Литература / References

1. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle // Chemical Society Reviews. 2017. V. 46(23). PP. 7229-7273. <https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>.
2. Jensen M., Chiarizia R., Ulicki J.S., Spindler B.D., Murphy D., Hossain M.M., Roca-Sabio A., Blas A., Rodríguez-Blas T. Solvent Extraction Separation of Trivalent Americium from Curium and the Lanthanides // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2015. V. 33 (4). PP. 329-345. <https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1046292>.
3. Mahanty B., Mohapatra P.K., Leoncini A., Huskens J., Verboom W. Evaluation of three novel benzene-centered tripodal diglycolamide for the pertraction of americium(III) through flat sheet membranes for nuclear waste remediation applications // Separation and Purification Technology. 15 December 2019. V. 229. P. 115846. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115846>.
4. Sasaki Y., Umetani S. Comparison of four bidentate phosphoric and diamide compounds for the extractability of actinides // Journal of Nuclear Science and Technology. 2006. V. 43. No. 7. PP. 794-797. <https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711161>.
5. Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. Synthetic routes to carbamoylmethylphosphoryl compounds-extractants for the processing of spent nuclear fuels // Russian Chemical Reviews. 2014. T. 83. No. 2. PP. 95-119. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004384>.
6. Dam H.H., Reinhoudt D.N., Verboom W. Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. PP. 367-377. <https://doi.org/10.1039/B603847F>.
7. Tatarinov D.A., Mironov V.F., Kostin A.A., Nemtarev A.V., Baronova T.A., Buzykin B.I., Elistratova Yu.G. A New Versatile Synthesis of Functionalized Phosphina Oxide - Efficient Ligands for Rare-Earth Metals Extraction // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 2011. V. 186. PP. 694-697. <https://doi.org/10.1080/10426507.2010.515955>.
8. Swinburne A.N., Steed J.W. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials. Podands. 2012. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc058>.

9. Werner E.J., Biros S.M. Supramolecular ligands for the extraction of lanthanide and actinide ions // *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. PP. 2067–2094. <https://doi.org/10.1039/c9qo00242a>.
10. Борисова Н.Е., Сафиулина А.М., Лизунов А.В., Семенов А.А., Григорьев М.С., Решетова М.Д., Литвинов И.А., Татарин Д.А., Миронов В.Ф. Металлопрототируемое экстракционное депротонирование бидентатных фосфорорганических реагентов: извлечение урана, тория и лантанидов // *Журнал неорганической химии*. 2019. Т. 64. № 3. С. 330–338.
Borisova N.E., Safiullina A.M., Lizunov A.V., Semenov A.A., Grigor'ev M.S., Reshetova M.D., Litvinov I.A., Tatarinov D.A., Mironov V.F. Metal-Promoted Extraction Deprotonation of Bidentate Organophosphoric Reagents: Recovery of Uranium, Thorium, and Lanthanides. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019. V. 64. No. 3. PP. 414–422. <https://doi.org/10.1134/S0036023619030057>.
11. Mohapatra P.K., Kandwal P., Iqbal M., Huskens J., Murali M.S., Verboom W. A Novel CMPO-functionalized task specific ionic liquid: synthesis, extraction and spectroscopic investigations of actinide and lanthanide complexes // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. PP. 4343–4347. <https://doi.org/10.1039/C3DT32967D>.
12. Charpentier C., Salaam J., Lecointre A., Jeannin O., Nonat A., Charbonnière L.J. Phosphonated podand type ligand for the complexation of lanthanide cations // *European Journal of Inorganic Chemistry*. Wiley-VCH Verlag. 2019. V. 16. PP. 2168–2174. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900069>.
13. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Евсеева Н.К., Баулин В.Е., Ушакова А.П. Влияние строения фосфорилсодержащих подандов на экстракцию европия и америция из азотнокислых растворов // *Радиохимия*. 1999. Т. 41. № 3. С. 219–224.
Turanov A.N., Karandashev V.K., Evseeva N.K., Baulin V.E., Ushakova A.P. Effect of the structure of phosphoryl-containing podands on the extraction of europium and americium from nitric acid solutions // *Radiokhimiya (in Russian)*. 1999. V. 41(3). PP. 219–224.
14. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. Экстракция урана и тория нейтральными фосфорсодержащими подандами из азотнокислых сред // *Радиохимия*. 1998. Т. 40. № 1. С. 36–43.
Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. Extraction of uranium and thorium by neutral phosphorus-containing podands from nitric acid media // *Radiokhimiya (in Russian)*. 1998. V. 40(1). PP. 36–43.
15. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. Extraction of Rare Earth Elements From Nitric Solutions by Phosphoryl-containing Podands // *Solvent Extr. and Ion Ex.* 1999. V. 17. No. 6. PP. 1423–1444. <https://doi.org/10.1080/07366299908934656>.
16. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Федосеев А.М., Родыгина Н.И., Баулин В.Е. Влияние строения диоксидов о-фенилметилendifосфинов на их экстракционную способность и селективность в азотнокислых средах // *Радиохимия*. 2005. Т. 47. № 2. С. 158–161.
Turanov A.N., Karandashev V.K., Fedoseev A.M., Rodygina N.I., Baulin V.E. Effect of the structure of o-methyleneoxyphenyldiphosphine dioxides on their extractive power and selectivity in nitric acid solutions // *Radiochemistry*. 2005. T. 47. No. 2. PP. 177–180. <https://doi.org/10.1007/s11377-005-0068-8>.
17. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н., Баулин В.Е. Экстракция U(IV) и Th(IV) диоксидами тетраарилзамещенных (о-фениленоксиметил)дифосфинов из азотнокислых растворов // *Радиохимия*. 2009. Т. 51. № 4. С. 315–319.
Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N., Baulin V.E. Extraction of U(VI) and Th(IV) from nitric acid solutions with tetraaryl-substituted (o-phenyleneoxymethylene)diphosphine dioxides // *Radiochemistry*. 2009. T. 51. No. 4. PP. 359–364. <https://doi.org/10.1134/S1066362209040055>.
18. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Yarkevich A.N., Safronova Z.V. Extraction of Lanthanides(III) from Aqueous Nitrate Media with Tetra(p-tolyl)((o-Phenylene)Oxymethylene)Diphosphine Dioxide // *Solvent Extr. and Ion Ex.* 2009. V. 27. No. 4. PP. 551–578. <https://doi.org/10.1080/07366290903044683>.
19. Демин С.В., Жиллов В.И., Нефедов С.Е., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Экстракция редкоземельных элементов 1-(метоксибензилфосфорил)-2-дифенилфосфорил-4-этилбензолом с использованием 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве растворителя // *Журнал неорганической химии*. 2012. Т. 57. № 6. С. 970–975.
Demin S.V., Nefedov S.E., Zhilov V.I., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. Extraction of rare earth elements with 1-(diphenylphosphoryl-methoxy)-2-diphenylphosphoryl-4-ethylbenzene with the use of 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol as a solvent // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2012. T. 57. No. 6. PP. 897–902. <https://doi.org/10.1134/S0036023612060095>.
20. Полякова И.Н., Баулин В.Е., Иванова И.С., Пятаева Е.Н., Сергиенко В.С., Цивадзе А.Ю. Кристаллическая и молекулярная структура комплексных соединений Er^{3+} с 1-(метоксибензилфосфорил)-2-дифенилфосфорил/бензолом $[\text{ErL}_2^1(\text{NO}_3)_2][\text{Er}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.333} \cdot 2.833\text{H}_2\text{O}$ и его этилзамещенным производным $[\text{ErL}_2^2(\text{NO}_3)_2][\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_{0.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 1. С. 63–68.
Polyakova I.N., Ivanova I.S., Pyatova E.N., Sergienko V.S., Baulin V.E., Tsivadze A.Y. Crystal and molecular structure of the coordination compounds of Er^{3+} with 1-(methoxydiphenylphosphoryl)-2-diphenylphosphorylbenzene $[\text{ErL}_2^1(\text{NO}_3)_2][\text{Er}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.333} \cdot 2.833\text{H}_2\text{O}$ and its ethyl substituted derivative $[\text{ErL}_2^2(\text{NO}_3)_2][\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_{0.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // *Crystallography Reports*. 2015. V. 60. No. 1. PP. 57–62. <https://doi.org/10.1134/S1063774515010162>.
21. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Рычков В.Н., Цивадзе А.Ю. Экстракция редкоземельных элементов и скандия амидами 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот в присутствии ионной жидкости // *Журнал неорганической химии* 2016. Т. 61. No. 3. PP. 396–402.
Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Kalashnikova I.P., Tsivadze A.Y., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Rychkov V.N. Extraction of rare earths and scandium by 2-phosphorylphenoxyacetic acid amides in the presence of ionic liquids // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. V. 61. No. 3. PP. 377–383. <https://doi.org/10.1134/S0036023616030232>.
22. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Григорьев М.С., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения f-элементов. Сообщение 1. Синтез и сопоставление подандов, различающихся длиной и строением полиэфирной цепочки // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2015. № 1. С. 161–168. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0837-2>.
Safiullina A.M., Matveeva A.G., Ivanets D.V., Kudryavtsev E.M., Grigor'ev M.S., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. Phosphoryl-containing acidic podands as extractants for recovery of f-elements 1. Synthesis and comparison of podands different in polyether chain length and structure // *Russian Chemical Bulletin. International Edition*. 2015. V. 64. No. 1. PP. 161–168. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0837-2>.
23. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения f-элементов. Сообщение 2. Синтез и сопоставление подандов, различающихся строением концевых групп // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2015. № 1. С. 169–175.
Safiullina A.M., Matveeva A.G., Ivanets D.V., Kudryavtsev E.M., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. Phosphoryl-containing acidic podands as extractants for recovery of f-elements 2. Synthesis and comparison of podands different in terminal group structure // *Russian Chemical Bulletin. International Edition*. V. 64. No. 1. PP. 169–175. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0838-1>.
24. Тимофеева Г.И., Матвеева А.Г., Сафиулина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения f-элементов. Сообщение 3. Зависимость степени

- ассоциации подандов от природы заместителей и концентрации в водно-метанольных растворах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 224–227.
- Timofeeva G. I., Matveeva A. G., Safiulina A. M., Ivanets D. V., Kudryavtsev E. M., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu. Phosphoryl-containing acidic podands as extractants for recovery of f-elements. 3. Dependence of the degree of association of podands on the nature of substituent and concentration in water – methanol solutions // Russian Chemical Bulletin. International Edition. 2015. V. 64. No. 1. PP. 224–227. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0847-0>.
25. Laikov D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. No. 1–3. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>.
26. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. No. 1–2. P. 151. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2).
27. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. PP. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
28. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 78. P. 1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
29. Sheldrick G. M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. V. 64. No. 1. PP. 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
30. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. V. 71. No. 1. PP. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
31. Bruker (2014) APEX2. version 2014.11–0. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
32. Flack H. D. On enantiomorph-polarity estimation // Acta Crystallogr. Sect. 1983 A39. PP. 876–881. <https://doi.org/10.1107/S0108767383001762>.
33. Саввин С. Б. Арсеназо III. М.: Атомиздат, 1966. 256 с.
34. Savvin S. B. Arsenazo III. M.: Atomisdat, 1966. 256 p. (in Russian).
34. Баулин В. Е., Сюндыкова В. Х., Цветков Е. Н. Фосфорсодержащие поданды. Кислотные моноподанды с фосфинилфенильными концевыми группами // Журн. общей химии. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 62–67.
35. Baulin V. E., Syundyukova V. Kh., Tsvetkov E. N. Zh. Phosphorus-containing podands. Acidic monopodands with phosphinylphenyl end groups // Obshch. Khim. 1989. No. 1. PP. 62–67. (in Russian).
35. Rozen A. M., Krupnov B. V. Dependence of the extraction ability of organic compounds on their structure // Russian Chemical Reviews. 1996. T. 65. No. 11. PP. 973–1000. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>.

НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКЛАХ

Исследователи из Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого в сотрудничестве с коллегами из Санкт-Петербургского национального исследовательского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, института проблем машиностроения РАН и технологического университета города Труа (Франция) зафиксировали образование наночастиц серебра в ионообменном стекле в результате облучения ИК-лазером.

Международная группа ученых изучает рост и свойства металлических наночастиц на поверхности многокомпонентных стекол. Такие структуры применяются в исследованиях с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света с поверхностным усилением (SERS). Этот тип спектроскопии используется для скрининга, контроля и анализа микродоз различных веществ. Подложки с наночастицами из исследованных стекол имеют антибактериальное, противогрибковое и противовирусное применение, дешевы и просты в изготовлении.

Существуют разные способы размещения наночастиц серебра на поверхности стекла – литография, лазерная абляция, осаждение из растворов, термическое или реактивное восстановление ионов серебра с последующей диффузией нейтрального

серебра. Ученые изучали образование наночастиц серебра (НЧС) на поверхности стекла с помощью инфракрасных наносекундных лазерных импульсов. Примененный метод позволил «нарисовать» структуры, состоящие из НЧС на поверхности стекла.

Стекло с ионообменным механизмом для серебра и натрия содержит ионы серебра, равномерно распределенные в приповерхностном слое материала. Под действием лазерного излучения эти ионы превращаются в нейтральные атомы, которые объединяются в наночастицы. При образовании НЧС диаметром 20–30 нм происходят коллективные колебания электронов в металлических наночастицах, оптически возбуждаемых в соответствующем диапазоне длин волн, что приводит к возникновению поверхностного плазмонного резонанса. Вблизи точки резонанса в системе возникает резкое нарастание электрического поля на оптической частоте. Это явление используется для усиления сигнала (в 10^5 – 10^6 раз для НЧС). Полученные чувствительные элементы могут быть использованы в качестве субстратов для анализа различных реагентов, в том числе биологических.

Чувствительные элементы на основе НЧС имеют широкую область применения.



В многокомпонентных стеклах с ионным обменом серебра и натрия НЧС защищены слоем стекла толщиной ~ 20 нм. Опытные образцы датчиков можно носить в кармане и использовать в «полевых условиях». Достаточно провести небольшое химическое травление, чтобы обнажить структуры НЧС, и датчик готов к работе.

Это исследование является результатом многолетнего сотрудничества в области изучения металлических наночастиц. В будущем исследователи собираются изучить рост серебряных игл субмикрометрового размера, что может привести к еще большему улучшению свойств поверхности, используемой в спектроскопии комбинационного рассеяния света с поверхностным усилением.

По материалам <https://www.azonano.com>



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



Снайдер Ллойд Р.,
Киркленд Джозеф Дж.,
Долан Джон У.

Введение в современную жидкостную хроматографию

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 960 с. + 17 с. цв. вкл.
ISBN 978-5-94836-600-5

Цена 2200 руб.

Это третье издание книги «Введение в современную жидкостную хроматографию» на сегодняшний день одно из самых популярных в мире справочных руководств по современной жидкостной хроматографии. Это и учебник, и справочник, и даже энциклопедия по всем (или почти по всем) вопросам, связанным с ВЭЖХ.

В книге освещено огромное количество вопросов, связанных с теорией хроматографии, современным оборудованием ВЭЖХ, методами детектирования и устройством детекторов, подробно рассмотрены теоретические и практические аспекты выбора неподвижных и подвижных фаз. Особое внимание уделено обращенно-фазовой, нормально-фазовой, гель-проникающей, гидрофобной, гидрофильной и другим видам хроматографии. Отдельные главы посвящены разделению синтетических и природных полимеров, препаративной хроматографии, разделению энантиомеров, пробоподготовке, типовым проблемам при работе с хроматографическим оборудованием и, что особенно важно в современных условиях, валидации аналитических методов.

Книга предназначена для широкого круга специалистов, имеющих дело с современной жидкостной хроматографией. Она будет полезна как тем, кто только начинает знакомиться с жидкостной хроматографией, так и специалистам, уже имеющим опыт работы в этой области.

Как заказать наши книги?

По почте: 125319, Москва, а/я 91
По телефону: (495) 234-01-10
E-mail: knigi@technosphaera.ru
sales@technosphaera.ru

ИНФОРМАЦИЯ О НОВИНКАХ
www.technosphaera.ru