На правах рукописи

КОСТИН Геннадий Александрович

S, PO-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КАЛИКСАРЕНЫ: ЭКСТРАКЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

24 АПР 2014

Новосибирск – 2014

005547446

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Научный консультант:
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Торгов Владислав Германович
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией
Мустафина Асия Рафаэльевна
ФГБУН Институт органической и физической химии
Казанского научного центра РАН(г. Казань)

доктор химических наук, профессор, заместитель директора
Сидоров Алексей Анатольевич
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
(г. Москва)

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией
Муринов Юрий Ильич
ФГБУН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН
(г. Уфа)

Ведущая организация
ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится «18» июня 2014 г. в 10-00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
и на сайте: http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser/

Автореферат разослан «11» апреля 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Использование макроциклических систем (краун-эфиры, поданды, циклодекстрины, каликсарены и др.) в разработке новых технологий для селективного и эффективного извлечения различных металлов в первую очередь связано с методом молекулярного распознавания – созданием энергетически максимально выгодного сочетания ион металла – лиганд при подборе типа донорных атомов и их пространственного расположения в макроцикле. Основными принципами выбора макроциклических лигандов для целевого извлечения металлов являются: 1) природа донорных атомов лиганда, в первую очередь влияющая на избирательность и эффективность извлечения по отношению к конкретным ионам или группам ионов; 2) строение макроцикла, позволяющее достичь максимальной термодинамической стабильности металлокомплекса за счет наилучшего пространственного соответствия между размерами иона и геометрией расположения донорных атомов; 3) варьирование заместителей при донорных атомах для дополнительного увеличения селективности или эффективности извлечения. Основным преимуществом каликсаренов в сравнении с другими макроциклическими платформами является легкость функционализации, что позволяет в полной мере использовать весь набор функциональных групп, ранее изученных в экстракционных системах с монодентатными экстрагентами. Пространственая комплиментарность металл – лиганд может быть достигнута как изначальным варьированием размеров каликс[n]ареновой платформы, так и подбором спейсера между макроциклической платформой и донорным атомом. Для дальнейшего практического применения необходимо, чтобы лиганды удовлетворяли также следующим требованиям: доступность, конформационная и химическая стабильность в экстракционных системах.

Анализ литературных данных показал, что экстракционные системы на основе функционализированных каликсаренов в настоящее время достаточно широко изучены лишь для кинетически лабильных металлокомплексов: щелочные, щелочноземельные металлы, лантаниды, актиниды и другие оксофильные с N,O-донорными каликсаренами в качестве экстрагентов. Для благородных металлов (**БМ**), за исключением серебра, присутствуют лишь отдельные примеры изучения экстракционных свойств каликсаренов (в первую очередь серусодержащих) и полностью отсутствуют систематические исследования, позволяющие выявить основные закономерности комплексообразования в этих системах, а также оценить влияние различных факторов (строение лиганда, составы контактирующих фаз) на степень извлечения металлов. В тоже время, учитывая отмеченные выше особенности каликсаренов, можно предположить, что по совокупности указанных требований экстрагенты на основе каликс[n]аренов являются одними из наиболее перспективных макроциклических систем, в том числе и для выделения благородных металлов из хлоридных

сред, традиционных для аффинажа и аналитической химии БМ, нитратных, карбонатных и аммиачных систем при выделении осколочных БМ из отработанного ядерного топлива.

Цель работы. Целью настоящей работы является установление основных закономерностей экстракции и комплексообразования благородных металлов S, PO-функционализированными каликс[n]аренами при извлечении из хлоридных, нитратных, карбонатных и аммиачных растворов и разработка подходов к созданию новых экстракционных систем для извлечения благородных металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач:**

- получение основных количественных и качественных закономерностей распределения БМ в зависимости от природы каликсарена (тип донорных групп, конформация, природа мостиковых групп), состава водной и органической фаз. Определение стехиометрии и строения экстрагируемых комплексов;
- сопоставление каликс[n]аренов и их монодентатных аналогов для выявления эффектов, связанных с полидентатной природой экстрагента и пространственным расположением донорных групп;
- обоснование возможности извлечения и разделения БМ в системах на основе функционализированных каликсаренов.

Научная новизна работы. Для каликс[n]арен-тиоэфиров (**КТЭ**) получены новые данные по экстракции Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(II, IV) из хлоридных и нитратно-нитритных сред. Определены основные закономерности влияния состава водной и органической (строение экстрагентов, свойства растворителя) фаз на коэффициенты извлечения металлов. Для хлоридных систем установлен ряд экстрагируемости металлов Pt(IV) < Pt(II) < Ag(I) << Pd(II), Au(III), качественно совпадающий с таковым для монодентатных экстрагентов при увеличении коэффициентов распределения (D_M) для Pd, Ag, Pt за счет хелатной координации экстрагента. В случае палладия бидентатная координация экстрагента подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (**РСтА**). Экстракционными и спектральными методами определена стехиометрия экстрагируемых форм: $(AuCl_3)_nL$ (n = 1-4), $(PdCl_2)_2L$ (n=1-2), AgClL при экстракции из хлоридных растворов; $[AgNO_3]_nL$ and $[Pd(NO_3)_2]_2L$ при экстракции серебра и палладия из азотнокислых растворов. Проведено количественное описание экстракции комплексных форм $(AuCl_3)_nL$ (n = 1-4), $(PdCl_2)_nL$ (n = 1-2) и $(AgNO_3)_nL$ (n = 1-2). Показано, что скорость экстракция палладия КТЭ из солянокислых растворов (1 М HCl) на два порядка выше, чем в случае монодентатных тиоэфиров, при кислотности 1-6 М HCl дополнительное ускорение экстракции происходит за счет увеличения поверхностно-активных свойств экстрагента благодаря его бинарной природе.

Для каликс[n]арен-фосфиноксидов (**КФО**) показано, что синергетическая экстракция формы $[RuNO(NO_2)_4OH]^{2-}$ в присутствии нитратов переходных металлов (M^{2+} = Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) как и в случае монодентатных фосфиноксидов обусловлена образованием гетерометаллических комплексов $[RuNO(NO_2)_4OHML_n]$. Хелатная координация РО-групп к катиону M^{2+} и координация рутениевого аниона посредством мостиковых ОН- и NO_2-групп обоснованы данными ИК- и ЯМР-спектроскопии экстрактов и подтверждены рентгеноструктурным анализом синтезированных комплексов. Ряд экстрагируемости Ru/M комплексов в зависимости от природы цветного металла для КФО с донорными группами в верхнем ободе (Zn^{2+}, Cu^{2+} > Co^{2+}, Ni^{2+}) качественно совпадает с рядом Ирвинга-Вильямса, тогда как ряд экстрагируемости Ru/M комплексов для КФО с донорными группами в нижнем ободе (Co^{2+}, Zn^{2+} > Ni > Cu^{2+}) дополнительно обусловлен стерическими факторами при близком расположении РО-групп. Определены основные закономерности влияния строения КФО (заместители при РО-группе, число арильных фрагментов, конформация) на экстрагируемость Ru/Zn комплексов и $Zn(NO_3)_2$.

Определены концентрационные константы равновесий экстракции $[RuNO(NO_2)_4ML_n]$ и $[M(NO_3)_2]_nL_m$, показано, что межфазное распределение металлов в основном определяется формами $[RuNO(NO_2)_4OHML]$ и $M(NO_3)_2L$, вклад форм с n > 1 становится существенным лишь при более чем 10-кратном избытке металлов по отношению к экстрагенту.

Для тиакаликс[4]аренов (**ТКА**) получены новые результаты рентгеноспектральных и квантовохимических исследований, свидетельствующие о наличии на мостиковых атомах серы значительной электронной плотности, обусловленной вкладом 3*p*-атомных орбиталей серы в верхние занятые молекулярые молекул. Мостиковое положение атомов серы в молекулах тиакаликс[4]аренов между двумя бензольными циклами не приводит к делокализации 3*p*-электронной плотности на бензольные кольца, как этого можно было бы ожидать по аналогии с K_β-спектрами Ph_2S.

Показано, что при переходе от каликс[4]аренов к тиакаликс[4]аренам за счет возрастания кислотных свойств ОН-групп нижнего обода и близких к R_2S донорных свойств мостиковых атомов серы наблюдается совместная экстракция лабильных палладия и серебра из щелочных растворов и избирательная координационная экстракция палладия из нитратно-нитритных сред. Определены термодинамические параметры экстракции палладия из азотнокислых сред и серебра из карбонатных сред.

На основании сопоставления полученных данных по экстракции, комплексообразованию и строению комплексных форм БМ с функционализированными каликс[n]аренами и монодентатными аналогами показано, что кооперативные эффекты (2-3 порядка) при экстракции палладия, платины и серебра из хлоридных сред, палладия и серебра из нитратных сред, рутения в виде гетеро-

металлических комплексов из нитратных сред обусловлены в первую очередь хелатной координацией донорных групп экстрагента к соответствующему металлоцентру. При экстракции золота из хлоридных сред при монодентатной координации КТЭ к металлу макроциклические эффекты не превышают одного порядка. Сопоставление ТКА и их ациклических аналогов при экстракции палладия показало, что в области насыщения экстрагента значения D_{Pd} близки, поскольку характер комплексообразования одинаков в связи с присутствием в обоих типах лигандов бидентатного донорного S,O-центра. В условиях избытка экстрагента D_{Pd} существенно выше для ациклических аналогов по сравнению с ТКА в связи с образованием формы Pd:L = 1:2, отсутствующей в случае ТКА.

Практическая значимость работы. Фундаментальная информация о механизмах экстракции БМ функционализированными каликсаренами служит основой для обоснования и разработки новых экстракционных методик выделения БМ. В частности, на основе каликсарентиоэфиров возможно создание экстракционных систем для быстрого совместного извлечения золота и палладия из хлоридных сред без использования ускоряющих добавок. Тиакаликсарены могут быть использованы для совместного извлечения палладия и серебра из карбонатных (аммиачно-карбонатных) растворов в перспективных процессах переработки отработанного ядерного топлива (карбэкс, уникс). Экстракция рутения каликсаренфосфиноксидами в виде гетерометаллических комплексов может быть использована для выделения этого металла из растворов после пурекс-процесса в виде отдельной фракции или совместно с фракцией лантанидов-актинидов. Повышение коэффициентов распределения БМ при переходе от монодентатных аналогов к функционализированным каликсаренам представляет интерес и для использования этих экстрагентов в варианте твэкс. Способы выделения палладия импрегнированными экстрагентами на основе КТЭ и рутения импрегнированными экстрагентами на основе КФО были успешно протестированы в НПО «Маяк» на реальных растворах высокоактивных отходов (совместно с НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина).

На защиту выносятся:

- новые результаты и установленные на их основе закономерности экстракции (влияние строения экстрагента, состава водной и органической фаз) благородных металлов S,PO-функционализированными каликсаренами из нитратных, хлоридных и карбонатных растворов;
- количественное описание комплексообразования благородных металлов при экстракции S,PO-функционализированными каликсаренами – состав и строение экстрагируемых форм, оценка термодинамических и кинетических параметров процессов;

- новые данные по рентгеноспектральному и квантовохимическому анализу тиакаликсаренов: K_α, K_β-спектры и их сопоставление с распределением электронной плотности в ТКА;
- рекомендации по разработке новых способов экстракционного выделения и концентрирования благородных металлов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на XI, XIII Российских конференциях по экстракции (Москва, 1998, 2004), XVII, XVIII, XIX, XX Международных Черняевских конференциях по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2001, 2006; Новосибирск, 2010; Красноярск, 2013), Украинско-Польско-Молдавском симпозиуме по супрамолекулярной химии (Киев, 2003), 2-й Международной конференции по макроциклической и супрамолекулярной химии ISMSC-2007 (Salice-Terme, Италия, 2007), Международном симпозиуме по соединениям включения ISIC 11 (Киев, 2007), 15 Международной конференции по химии фосфора (Санкт-Петербург, 2008), Международной конференции по экстракции ISEC-2008 (Tucson, USA, 2008), ,4, 5-м Международных симпозиумах «Design and synthesis of supramolecular architecture» (Казань, 2006, 2009), 1-м симпозиуме «Supramolecular chemistry for materials and life sciences» (Новосибирск, 2010), XX Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Новосибирск, 2010), 7 семинаре СО-УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, 2010), 3-ей Международной летней школе «Supramolecular systems in chemistry and biology», (Lviv, Ukraine,2010), Международном конгрессе по органической химии, (Казань, 2011), 2-й Российской конференции «Новые подходы в химической технологии минерального сырья» (Санкт-Петербург, 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 22 статьи в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах (список ВАК) и тезисы 22 докладов на конференциях и совещаниях.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертации результаты получены самим автором, либо при его непосредственном участии. Тема и задачи работы и пути их решения сформулированы автором совместно с научным консультантом.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН в период с 2002 по 2013 г. и на отдельных этапах была поддержана грантами МНТЦ (3405 и 2068) и ПФИ ОХНМ РАН (5.8.2, 5.9.2), интеграционными проектами СО РАН–НАН Украины (4.07, 4.12).

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 244 страницах, содержит 107 рисунков и 59 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной

части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3, 4, 5), выводов и списка цитируемой литературы (254 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследований, приведены положения, выносимые на защиту.

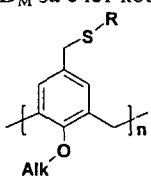
Первая глава представляет собой краткий обзор основных параметров каликс[n]аренов и имеющихся литературных данных об экстракции БМ этим классом экстрагентов.

Вторая глава содержит описания оборудования и методов измерений, использованных в работе для физико-химической характеризации сопряженных фаз и полученных соединений, описание методик физико-химических экспериментов и методик синтеза комплексов металлов с использованными каликс[n]аренами, а также методик математической обработки экспериментальных данных.

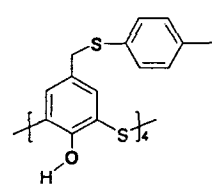
В ***третьей, четвертой и пятой главах*** представлены результаты исследования экстракции металлов S,PO-содержащими каликс[n]аренами, полученные в работе, и проведено их обсуждение.

ГЛАВА 3. ЭКСТРАКЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАЛИКС[n]АРЕН-ТИОЭФИРАМИ ИЗ ХЛОРИДНЫХ И НИТРАТНЫХ СРЕД

Органические сульфиды (диалкилсульфиды, сульфиды нефти) в настоящее время широко применяются при экстракционной переработке концентратов платиновых металлов, в аналитической химии Pd, Ag, Au, предложены для выделения осколочных серебра и палладия из нитратных растворов высокоактивных отходов (**ВАО**) с последующей глубокой очисткой палладия от серебра в хлоридных системах. При переходе к макроциклическим лигандам возможно увеличение D_M за счет кооперативных эффектов.



	R	Alk	n
1а	Me	Pr	4
1б	Bu	Pr	4
1в	p-Tol	Pr	4
1г	Me	Me	6
1д	Bu	Me	6
1е	p-Tol	Me	6



2

Схема 1

В связи с этим для извлечения халькофильных благородных металлов из хлоридных и нитратных сред были использованы каликс[n]арен-тиоэфиры **1а-1е** (*схема 1*).

Экстракция золота из солянокислых сред

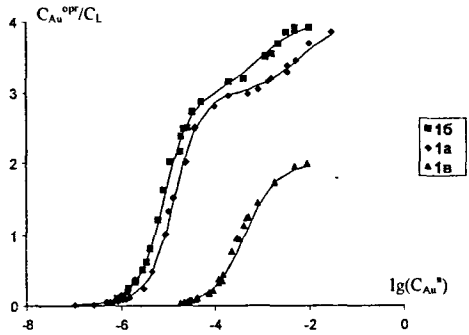


Рис. 1. Изотермы экстракции золота (III) из 3 М HCl растворами **1а-1в** в толуоле

Весь набор данных по стехиометрии экстрагируемых комплексов в диапазоне C_{Au} (10^{-5} – 10^{-1} М) и C_L (10^{-3} – 10^{-1} М) свидетельствует о том, что экстракция золота(III) каликс[4]арен-тиоэфирами из солянокислых сред описывается равновесиями:

$$n\overline{AuCl_4}_{(в)} + L_{(орг)} = (AuCl_3)_nL_{(орг)} + n\overline{Cl}_{(в)} \quad (1),$$

где n = 1-4 для каликсаренов **1а, 1б** и n = 1,2 для **1в**.

Соответствующие этим равновесиям эффективные константы экстракции $K_{1,n}$ (табл. 1) были определены с учетом литературных данных о коэффициентах активности водной фазы:

$$K_{1,n} \simeq \frac{[(AuCl_3)_n L][Cl^-]^n}{[AuCl_4^-]^n[L]} \cdot \frac{y_{HCl}^{2n}}{y_{HAuCl_4}^{2n}} \quad (2)$$

Таблица 1

Эффективные константы экстракции золота(III) из 3 М HCl растворами КТЭ в толуоле и ступенчатые константы присоединения

КТЭ	$\lg K_{1,1}$ ($\lg K^{(1)}_{пр}$)	$\lg K_{1,2}$ ($\lg K^{(2)}_{пр}$)	$\lg K_{1,3}$ ($\lg K^{(3)}_{пр}$)	$\lg K_{1,4}$ ($\lg K^{(4)}_{пр}$)	s_r^* (m)
1а	5,45 (5,45)	10,84 (5,39)	16,21 (5,37)	18,93 (2,72)	0,07 (24)
1б	5,68 (5,68)	11,32 (5,64)	16,71 (5,39)	20,28 (3,57)	0,06 (20)
1в	3,93 (3,93)	7.82 (3,89)	-	-	0,07 (22)

*Здесь и далее $s_r = \sqrt{\frac{U}{(m-n)}}$, где m – число экспериментальных точек, n – число определяемых констант, $U = \Sigma(1 - C_M^{орг.\ расч}/C_M^{орг.\ эксп})^2$.

Сопоставление экстракционных характеристик каликсарен-тиоэфиров и их монодентатных аналогов (бензилоктилсульфид – **БОС**, дибензилсульфид – **ДБнС**) показало наличие небольших кооперативных эффектов (**КЭ**, отношение коэффициентов распределения для каликс[n]аренов и монодентатных

аналогов при одинаковой концентрации донорных центров) на уровне 5 – 10. Сопоставление констант экстракции для **1а** и **1б** с данными для диамилсульфида (**ДАС**, $\lg K_{1,1} = 5{,}18$) также свидетельствует о том, что КЭ при экстракции золота не превышают одного порядка. Невысокие кооперативные эффекты в совокупности с данными о стехиометрии экстрагируемых форм (Au:Cl=1:3) являются косвенным подтверждением монодентатной координации L к каждому металлоцентру.

Константы последовательного присоединения $K^{(n)}_{пр}$ (табл. 1), отвечающие равновесиям:

$$L(AuCl_3)_{n-1(орг)} + AuCl_4^-{}_{(в)} = L(AuCl_3)_{n(орг)} + Cl^-_{(в)} \qquad (3),$$

рассчитаны как отношения соответствующих констант экстракции. Оценка уменьшения последовательных констант за счет статистического фактора дает отношение $K^{(1)}_{пр}/K^{(2)}_{пр} = K^{(3)}_{пр}/K^{(4)}_{пр} = 2{,}66$ и $K^{(2)}_{пр}/K^{(3)}_{пр} = 2{,}25$. Для исследованных систем отношения $K^{(1)}_{пр}/K^{(2)}_{пр}$ и $K^{(2)}_{пр}/K^{(3)}_{пр}$ примерно равны единице, т.е. координация первых трех фрагментов $AuCl_3$ происходит независимо, а отклонения от статистических величин могут быть связаны с незначительным изменением конформации экстрагента после координации $AuCl_3$. Уменьшение $K^{(4)}_{пр}$ по сравнению с $K^{(3)}_{пр}$ для каликсаренов **1а** и **1б** на 2–3 порядка связано со пространственными затруднениями при координации четвертого фрагмента $AuCl_3$ к молекуле каликсарена. Для каликсарена **1в,** исходя из отношений $K^{(2)}_{пр}/K^{(3)}_{пр}$ для **1а** и **1б**, можно было ожидать значение $K^{(3)}_{пр}$ на уровне 10^3 и, соответственно, присутствия формы $(AuCl_3)_3L$ в органической фазе. Отсутствие в этой системе форм с отношением Au/L > 2 может объясняться стерическими свойствами жестких *n*-толильных радикалов, блокирующих присоединение третьего фрагмента $AuCl_3$.

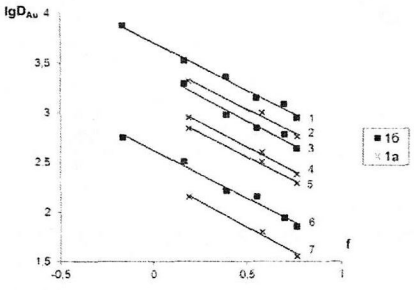


Рис. 2. Зависимость D_{Au} от кислотности водной фазы при экстракции растворами **1а, 1б** в дихлорэтане (1,2), толуоле (3,4), бензоле (5), CCl_4(6,7)

Увеличение кислотности исчерпываемой водной фазы при экстракции золота растворами **1а, 1б** во всех изученных растворителях приводит к снижению D_{Au}. Поскольку R_2S практически не извлекают HCl (pK_a для Et_2S=-6,8), уменьшение коэффициентов распределения качественно объясняется смещением равновесий (1) в сторону реагентов с увеличением концентрации хлорид-иона в водной фазе.

В условиях большого избытка экстрагента ($C_L >> C_{Au}$) доминирующей формой золота в органической

фазе является форма $AuCl_3L$ и экстракция описывается уравнением (1) при n=1. В этом случае при известных коэффициентах активности компонентов в водной фазе, эффективные константы экстракции $K_{1,1}$ могут быть рассчитаны из зависимости D_{Au} от концентрации HCl:

$$\overline{K_{11}} = D_{Au} \cdot \frac{C_{cr} \cdot y_{HCl}^2}{C_L \cdot y_{H_1AuCl_4}^2} = \frac{D_{Au}}{C_L} f \qquad (4),$$

$$\lg D_{Au} = \lg f + \lg(K_{11} C_L) \qquad (5).$$

Билогарифмические зависимости $\lg D_{Au} - \lg f$ (рис. 2) в диапазоне C_{HCl}=0,5–6 М линейны с наклоном близким к единице во всех исследованных системах, а величины $K_{1,1(толуол)}$, полученные таким образом (табл. 2), удовлетворительно совпадают с данными, полученными при обработке изотерм экстракции при постоянной кислотности водной фазы (3 М HCl).

Таблица 2

Эффективные константы экстракции золота каликсарентиоэфирами и их монодентатными аналогами

L	$\lg K_{1,1}$				
	CCl_4	толуол	ДХЭ	бензол	$CHCl_3$
1а	4,63±0,35	5,40±0,47	5,77±0,78	5,34±0,50	
1б	4,95±0,05	5,92±0,19	6,13±0,25		-
ДАС*	3,75±0,07	5,04±0,21		5,15±0,19	
СН*	3,65±0,10	4,67±0,15	-	-	5,30±0,16

*Торгов В.Г., Корда Т.М., Юделевич И.Г. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. С. 2341-2348.

Влияние природы разбавителя на величину $K_{1,1}$ определяется его сольватационными свойствами по отношению к L и экстрагируемым формам золота. Для R_2S (диамилсульфид, сульфиды нефти (**СН**)) ранее была обнаружена однопараметровая корреляция $\lg K_{1,1}$ с параметром Димрота-Рейнхардта (E_T), обусловленная линейной зависимостью энергии сольватации комплекса от E_T при незначительном изменении сольватации экстрагента. Для каликсарентиоэфиров **1а, 1б** наблюдается качественно аналогичное увеличение K_{11} в ряду CCl_4 < толуол, бензол < 1,2-дихлорэтан (**ДХЭ**).

Кинетика побочного процесса восстановления золота(III) в органических экстрактах

По данным потенциометрического определения количества координированных и некоординированных хлорид-ионов и ИК-спектроскопии экстрактов процесс восстановления протекает согласно стехиометрическому уравнению:

$$AuCl_3SR + SR + H_2O = AuClSR + RSO + 2HCl, \qquad (6),$$

аналогичному реакциям восстановления комплексов золота с монодентатными R_2S, где SR – условное обозначение для тиоэфирной группы в молекуле каликсарена, координированной к атому золота ($AuCl_3SR$, AuClSR) или свободной (SR, RSO).

Поглощение продуктов реакции в диапазоне 300–500 нм практически отсутствует и оптическая плотность экстрактов прямо пропорциональна концентрации золота(III). Во всех опытах при соотношении $C_L^0 >> C_{Au}^0$ (образование на стадии экстракции комплекса $AuCl_3L$) закон скорости имеет вид:

$$d[Au^{III}]/dt = -k_н[Au^{III}], \quad (7),$$

отвечающий псевдопервому порядку реакции, а зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации L в этих условиях определяются линейным уравнением (рис. 3):

$$k_н = k_1 + k_2 C_L. \quad (8).$$

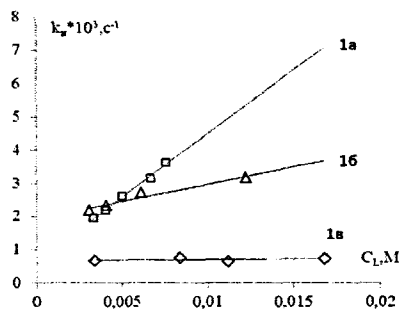


Рис. 3. Зависимости $k_н - C_L$ при восстановлении золота(III) (C_{Au} =5,0·10⁻⁴ М) в экстрактах **1а-1в** в толуоле

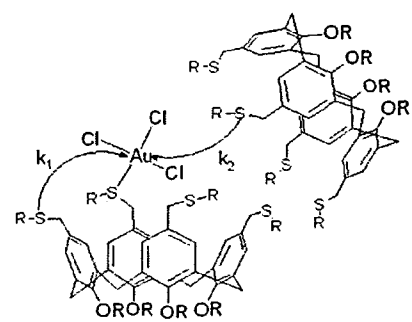


Рис. 4. Внутримолекулярный (k_1) и межмолекулярный (k_2) механизм восстановления $AuCl_3L$

Константа k_1 в уравнении (8) соответствует внутримолекулярной реакции восстановления (некоординированная SR-группа и $AuCl_3SR$ принадлежат одной молекуле каликсарена, рис. 4), константа k_2 – межмолекулярному восстановлению (некоординированная SR-группа и фрагмент $AuCl_3SR$ находятся в разных молекулах каликсарена).

Значения k_1 и k_2, найденные из экспериментальных зависимостей $k_н - C_L$ в толуоле при T = 293–323K, и соответствующие энергии активации приведены в табл. 3. Для каликсарена **1в** была определена только константа внутримолекулярного восстановления, так как значение k_2 в данном случае мало и является статистическим нулем. Для каликсаренов **1а** и **1б** были дополнительно определены наблюдаемые константы скорости внутримолекулярного восстановления в экстрактах, насыщенных золотом ($C_{Au}^{org} > C_L$), которые практически постоян-

ны при $C_{Au}^{орг}/C_L$ = 1–2, и удовлетворительно совпадают со значениями k_1, определенными из зависимостей $k_н - C_L$.

Таблица 3

Константы скорости межмолекулярного (k_2) и внутримолекулярного (k_1) процесса восстановления золота в толуольных экстрактах

L	T, K	$k_1 \cdot 10^3$, $с^{-1}$	k_2, л/(моль·с)
1а	303	0,64±0,06	0,38±0,01
	313	1,2±0,2	0,58±0,02
	323	1,9±0,2	0,94±0,08
	E_a, кДж/моль	42±1	31±2
1б	293	1,0±0,2	0,07±0,01
	303	1,8±0,1	0,11±0,02
	313	3,12±0,08	0,20±0,01
	323	5,7±0,1	-*
	E_a, кДж/моль	45±4	39±3
1в	303	0,67±0,06	-
	313	2,0±0,08	-
	323	4,7±0,2	-
	E_a, кДж/моль	75±1	-

*Константа скорости межмолекулярного процесса не определялась в связи с большой скоростью восстановления золота(III) при $C_L >> C_{Au}$

Экстракция палладия из солянокислых сред

Экстракция палладия из солянокислых растворов монодентатными R_2S (9-11) лимитируется стадией комплексообразования в водной фазе (10), скорость которой зависит от константы межфазного распределения R_2S (9):

$$R_2S_{(орг)} = R_2S_{(в)} \quad (9),$$

$$PdCl_4^{2-}{}_{(в)} + R_2S_{(в)} = PdCl_2(R_2S)_{2(в)} + 2Cl^-_{(в)} \quad (10),$$

$$PdCl_2(R_2S)_{2(в)} = PdCl_2(R_2S)_{2(орг)} \quad (11).$$

При одинаковой концентрации донорных центров каликсарентиоэфиры **1а**, **1б**, **1г**, **1д** извлекают палладий быстрее, чем монодентатные БОС и ДБнС (рис. 5). Оценка наблюдаемых констант скорости в условиях псевдопервого порядка $[Pd]_в = C_{Pd}^0 \cdot \exp(-k_н \cdot t)$ позволяет расположить исследованные экстрагенты в следующий ряд: **1а**, **1г** ($k_н$ = 0,03 $с^{-1}$) > **1б** ($6 \cdot 10^{-3}$) ≥ **1д** ($5 \cdot 10^{-3}$) > **2** ($2 \cdot 10^{-3}$) > БОС ($5 \cdot 10^{-4}$) ≥ **1в**, ДБнС ($4 \cdot 10^{-4}$), при этом для метильных производных **1а**, **1г** скорость экстракции на полтора – два порядка выше, чем для монодентатных R_2S.

Скорость экстракции и коэффициенты распределения палладия растворами **1в** в толуоле возрастают с кислотностью (1–6 М HCl, рис. 6), несмотря на увеличение концентрации конкурирующих хлорид-ионов и практически

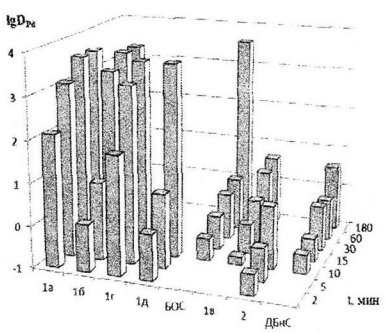


Рис. 5. Временные зависимости D_{Pd} для исследованных каликсаренов при экстракции из 3 М HCl в толуол

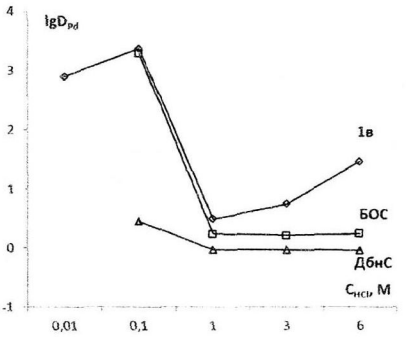


Рис. 6. Влияние концентрации HCl на D_{Pd} для 1в, БОС, ДБнС при экстракции в течение 60 мин

не изменяются при $C_{HCl} > 1$ М для монодентатных ДБнС и БОС. Полученные экспериментальные различия между каликсарентиоэфирами и монодентатными R_2S могут быть связаны с бинарной природой КТЭ – присутствием пропоксигрупп в нижнем ободе, протонирование которых будет приводить к увеличению поверхностно-активных свойств КТЭ. Ускорение экстракции для КТЭ может быть связано как с каталитическим переносом $PdCl_4^{2-}$ в органическую фазу по анионообменному механизму, так и с локализацией реакции замещения (10) вблизи или на поверхности раздела фаз. Атом серы в R_2S характеризуется намного меньшей основностью, чем атом кислорода в R_2O (pK_a равно -2,42 для Et_2O и -6,8 для Et_2S), вследствие чего при экстракции палладия диалкилсульфидами подобные эффекты не наблюдаются.

Для растворов **1б** в различных растворителях наибольшее извлечение палладия при времени контакта фаз 2-10 мин наблюдается для CCl_4, а величины R_{Pd} для растворов **1б** в толуоле и ДХЭ близки при сравнимых концентрациях **1б.** Увеличение $R(D)_{Pd}$ в ряду ДХЭ ≤ толуол < CCl_4 антибатно изменению их сольватирующей способности, а наиболее высокое извлечение палладия при использовании CCl_4 в качестве разбавителя в кинетических условиях обусловлено наибольшей величиной константы равновесия (10) и большей концентрацией L в водной фазе.

Кинетический характер изменения D_{Pd} и их высокие значения при экстракции палладия каликс[4]арен-тиофирами из солянокислых растворов не позволяют определить состав всех экстрагируемых форм и термодинамические параметры традиционными экстракционными методами.

В условиях насыщения ($C_L << C_{Pd}^0$) отношение C_{Pd}^{opz}/C_L близко к двум, что отвечает образованию формы Pd:L = 2:1, для каликсарена **1б** этот комплекс удалось выделить в индивидуальную фазу и охарактеризовать структурно

(рис. 7). По данным ^{13}C ЯМР спектроскопии и электронной спектроскопии свежеприготовленных экстрактов **1а** в с различной степенью насыщения C_{Pd}^{opz}/C_L = 1,0 – 2,0 установлено, что форма Pd:L = 2:1 с аналогичным строением доминирует в насыщенных по металлу органических растворах. При снижении степени насыщения в растворах также присутствует форма Pd:L = 1:1 с бидентатной координацией к палладию двух соседних SR-групп.

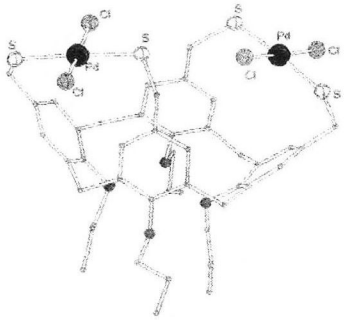


Рис. 7. Строение комплекса $(PdCl_2)_2L$ для каликсарена **1б**.
Алкильные заместители при атомах серы не показаны

Таким образом, совокупность спектральных и структурных данных отвечает наличию в органической фазе двух форм палладия $(PdCl_2)_nL$ (n = 1,2), образующихся согласно стехиометрическим уравнениям:

$$nPdCl_4^{2-}{}_{(в)} + L_{(орг)} = (PdCl_2)_nL_{(орг)} + 2nCl^-{}_{(в)} \qquad K_{1,n} \qquad (12).$$

Константы экстракции этих форм были определены методом сопряженных равновесий:

$$PdCl_4^{2-} + 2QCl_{(орг)} = Q_2PdCl_{4(орг)} + 2Cl^-{}_{(в)} \qquad K_{ан} \qquad (13),$$

$$Q_2PdCl_{4(орг)} + L_{(орг)} = 2QCl_{(орг)} + PdCl_2L_{(орг)} \qquad \beta_{1,1} \qquad (14),$$

$$2Q_2PdCl_{4(орг)} + L_{(орг)} = 4QCl_{(орг)} + (PdCl_2)_2L_{(орг)} \qquad \beta_{1,2} \qquad (15),$$

с использованием литературных данных о константах анионообменной экстракции ($\lg K_{ан}$ = 5,82 (толуол), 4,85 (CCl_4)) палладия хлоридом триоктиаммония (QCl). Константы замещения в органической фазе ($\beta_{1,1}$, $\beta_{1,2}$) и коэффициенты экстинкции комплекса $(PdCl_2)_2L$ (ε_2) были определены спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн 400-450 нм с использованием независимо определенных величин ε_0 (Q_2PdCl_4) и ε_1 ($PdCl_2L$). На основании значений $\beta_{1,n}$ и с учетом величин констант анионообменной экстракции рассчитаны концентрационные константы координационной экстракции $K_{1,n} = \beta_{1,n} \cdot K_{ан}^n$ (табл. 4).

Близкие к единице величины констант диспропорционирования (табл. 4):

$$2PdCl_2L_{(орг)} = (PdCl_2)_2L_{(орг)} + L_{(орг)} \qquad K_{\partial} \qquad (16),$$

в которых исключен вклад сольватации исходной формы палладия $Q_2[PdCl_4]$ и QCl, косвенно свидетельствуют о том, что собственная сольватация L при координации меняется незначительно, а сольватация неорганической части комплексов изменяется пропорционально числу атомов палладия. Согласно Бьер-

руму величина K_∂ может быть представлена как сумма статистического фактора (lgS = -0,9) и остаточного эффекта (лиганд-эффекта) связанного в данном случае с изменением пространственного расположения донорных центров каликс[4]аренов при координации атомов палладия. Положительная величина остаточного эффекта (0,77–1,00) означает, что координация первого атома палладия приводит к конформационным изменениям экстрагента, благоприятствующим дальнейшей координации.

Таблица 4

Средние значения констант замещения, координационной экстракции и диспропорционирования комплексов $(PdCl_2)_nL$

Растворитель	L	$lg\beta_{11}$	$lg\beta_{12}$	lgK_{11}	lgK_{12}	lgK_∂
толуол	**1а**	1,52±0,03	3,14±0,05	7,34±0,03	14,78±0,05	-0,1
	1б	1,26±0,01	2,66±0,05	7,08±0,01	14,30±0,05	-0,14
	1в	0,35±0,03	0,83±0,02	6,17±0,03	12,46±0,02	-0,13
CCl_4	**1б**	2,24±0,01	4,38±0,02	7,09±0,01	14,07±0,02	0,1

Экстракция серебра и платины. Общие закономерности экстракции благородных металлов каликсарентиоэфирами из хлоридных сред

Экстракция комплексов серебра каликсарен-тиэофирами является достаточно быстрым процессом – коэффициенты распределения достигают постоянных значений ($D_{Ag}^{экс} \approx D_{пром}$) в течение 10 мин. Для всех исследованных соединений и разбавителей увеличение кислотности исчерпываемой водной фазы приводит к снижению D_{Ag}, что согласуется с предложенным ранее для ациклических R_2S координационным механизмом экстракции согласно уравнению:

$$AgCl_{2\,(в)}^{-} + L_{(орг)} = AgClL_{(орг)} + Cl^{-}_{(орг)} \qquad (17)$$

с концентрационной константой $K_{1,1} = D_{Ag} \cdot C_{Cl^-}/C_L$. Эмпирическая зависимость K_{11} от макросостава водной фазы хорошо описывается уравнением Сеченова: $lgK_{1,1} = \mathbf{p}+\mathbf{q}I$, где I – ионная сила раствора (рис. 8).

Независимо от состава органической фазы (каликсарен, разбавитель) коэффициент **q** (0,17–0,22), характеризующий влияние состава водной фазы, для всех изученных систем близок к таковому при экстракции сульфидами нефти (0,219), что косвенно свидетельствует в пользу одинакового механизма экстракции в обоих случаях. Эмпирический коэффициент **p** (1,0–1,9), характеризующий свойства органической фазы, для всех систем существенно выше, чем при экстракции сульфидами нефти в 1,2,4 - триэтилбензоле (**p**=-0,75). Коэффициенты распределения серебра и эффективные константы экстракции возрастают с увеличением полярности растворителя (ДХЭ > толуол > CCl_4), что, как и

при экстракции золота, объясняется преимущественным увеличением сольватации экстрагируемого комплекса.

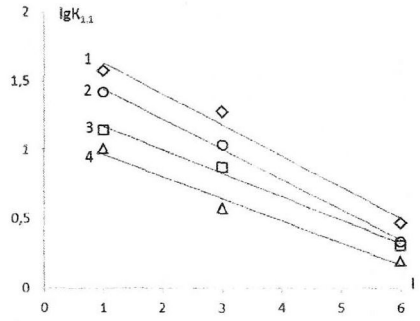


Рис. 8. Зависимости $K_{1,1}$ от ионной силы водной фазы для каликсаренов **1а** (1), **1б** (2-4) при экстракции серебра растворами в толуоле (1,3), ДХЭ (2), CCl_4 (3)

Хлоридные комплексы платины в обеих степенях окисления кинетически более инертны, чем комплексы золота, серебра и палладия, причем скорость процессов замещения в октаэдрических комплексах платины(IV) существенно меньше, чем для квадратных комплексов платины(II). Экстракция платины(IV) растворами КТЭ из солянокислых сред практически не зависит от кислотности (1-6 М HCl) и времени контакта фаз (2-30 мин). При C_L = 0,08 М в толуоле $D_{Pt(IV)}$ = 0,029-0,035 для **6а** и 0,013-0,015 для **6б**. Экстракция более лабильных комплексов платины(II) при малых временах контакта фаз (2-5 минут) характеризуется низкими коэффициентами распределения (D=0,001-0,08), возрастающими на порядок при увеличении времени контакта фаз до 180 мин. Уменьшение $D_{Pt(II)}$ в 3-5 раз с ростом кислотности водной фазы от 1 до 6 М HCl, независимо от времени контакта фаз, как в случае серебра и золота, вероятно, обусловлено смещением равновесия (18) в сторону реагентов:

$$PtCl_4^{2-}{}_{(в)} + L_{(орг)} = PtCl_2L_{(орг)} + 2Cl^-_{(в)} \qquad (18).$$

Координационный механизм экстракции платины косвенно подтверждается и изменением электронных спектров органической фазы по сравнению со спектром $PtCl_4^{2-}$ – пропадает полоса поглощения при 389 нм, и появляется интенсивный максимум в ультрафиолетовой области.

Для каликсарен-тиоэфиров и их монодентатных аналогов ряды экстрагируемости благородных металлов $D_{Pt(IV)} < D_{Pt(II)} \leq D_{Ag(I)} << D_{Pd(II)}$, $D_{Au(III)}$ качественно совпадают (рис. 9). Главным отличием при переходе к КТЭ является значительное увеличение экстракции Pd, Ag и Pt, обусловленное влиянием хелатного эффекта, подтвержденного в том числе и РСтА. При экстракции золота влияние заместителей Bu > Me > *p*-Tol (**1б > 1а > 1в**, **1д > 1г > 1е**) (рис. 9) согласуется с донорными свойствами экстрагентов и соответствует закономерностям, определенным для монодентатных сульфидов. В то же время, при экстракции металлов с хелатной координацией КТЭ происходит трансформация в ряд Me > Bu >> *p*-Tol (**1а>1б>>1в**, **1г>1д**), в котором порядок заместителей в большей степени определяется стерическими характеристиками заместителя при атоме серы.

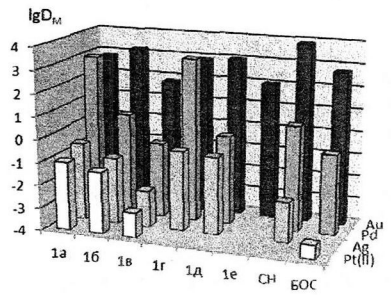


Рис. 9. Коэффициенты распределения БМ при экстракции из 3 М HCl растворами L в толуоле. C_L = 0,01 М (**1а-1в**), 0,067 М (**1г-1е**), 0,040 М (БОС), 0,30 М (СН)

Сравнение экстракционных свойств функционализированных каликс[4]- и каликс[6]аренов не выявило существенных различий при экстракции благородных металлов, что свидетельствует об отсутствии конформационных переходов в макроцикле при координации металла.

Несмотря на то, что при переходе от монодентатных R_2S к каликс[n]арен-тиоэфирам наблюдается увеличение D_M для всех изученных металлов, величина коэффициентов разделения $\alpha_{Pd,Au/Ag,Pt}$ на стадии экстракции составляет 10^3–10^4, что позволяет проводить совместное выделение золота и палладия селективно по отношению к платине и серебру. Преимуществом КТЭ перед монодентатными R_2S является возможность быстрого извлечения палладия из хлоридных систем без использования ускоряющих добавок. Дополнительная очистка от серебра может быть достигнута промывкой раствором HCl с концентрацией 1-3 М.

Экстракционное концентрирование палладия и серебра из нитратно-нитритных сред

Исследование процессов выделения БМ из азотнокислых растворов в первую очередь связано с процессами переработки высокоактивных отходов (**ВАО**) отработавшего ядерного топлива (**ОЯТ**). Выделение осколочных БМ (Pd, Ru, Rh, Ag) до остекловывания отходов устраняет разрушающее действие дисперсных фаз БМ в стеклоподобной матрице. Кроме того, учитывая объем БМ, накопленный к настоящему времени в отходах ОЯТ, их можно рассматривать как потенциальный источник платиновых металлов для промышленного использования. Для извлечения из ВАО палладия и серебра наиболее перспективными являются серосодержащие экстрагенты. Вследствие радиолиза азотной кислоты, растворы ВАО являются нитратно-нитритными (до 0,01 М HNO_2), поэтому исследования проводились как с чистыми азотнокислыми растворами, так и с имитационными растворами, насыщенными окислами азота.

Возрастание коэффициентов распределения D_{Ag} и D_{Pd} с увеличением кислотности водной фазы (рис. 10) обусловлено ростом действующей концентрации NO_3^-. Распределение нитрат-иона в органическую фазу в виде противоиона (Ag) или координированного нитрат-иона (Pd) подтверждено ИК-спектро-

скопией. Насыщение водной фазы окислами азота практически не влияет на экстракцию серебра, но приводит к увеличению D_{Pd}. Это обусловлено

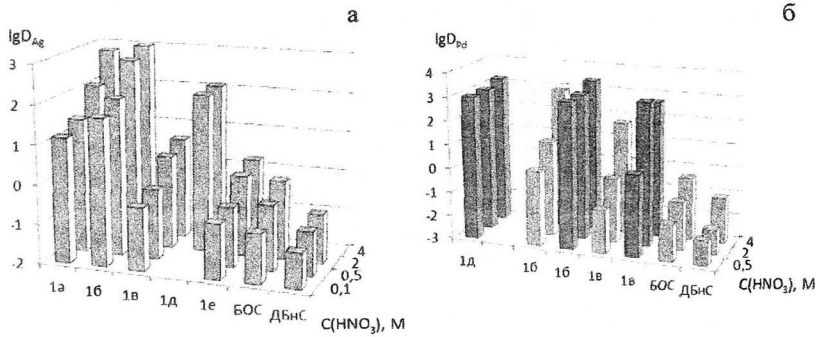


Рис. 10. Экстракция серебра (а) и палладия (б) из азотнокислых растворов в 1,2-дихлорэтан. Концентрации экстрагентов – 2,5 мМ (**1а-1в**), 1,67 мМ (**1д**, **1е**), 10 мМ (БОС, ДБнС). *Темными столбцами показаны величины D_{Pd} после насыщения водной фазы окислами азота*

образованием нитритных форм $[Pd(NO_2)_nX_{2-n}]$ (n =1,2; X = NO_3^-, H_2O), которые экстрагируются лучше, чем аквонитратные и хлоридные комплексы палладия. Сопоставление D_M для КТЭ и монодентатных R_2S показывает, что наиболее высокие кооперативные эффекты наблюдаются для алкильных производных **1а**, **1б**, **1д** (КЭ = 100–1000), тогда как для арильных производных **1в**, **1е** величины КЭ не превышают 30.

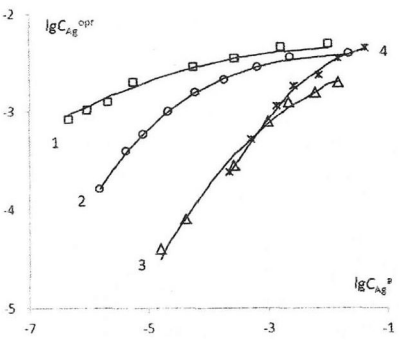


Рис. 11. Изотермы экстракции серебра из 4 М HNO_3. Экстрагенты **1б** (1,2), **1в** (3), **1е** (4). Растворители: НТФБ (1), ДХЭ (2-4)

Последовательность влияния изученных растворителей на $D_{Ag,Pd}$ (*м*-нитро(трифторметил)бензол (**НТФБ**) > ДХЭ > толуол) симбатна изменению параметров полярности растворителя и обусловлена увеличением сольватации экстрагируемых комплексов.

Количественное описание экстракции серебра было проведено с учетом равновесий:

$$nAg^+_{(в)} + nNO_3^-{}_{(в)} + L_{(орг)} = (AgNO_3)_nL \qquad n = 1,2 \qquad (19).$$

Изотермы экстракции (рис. 11) были получены при постоянной кислотности (0,1 и 4 М HNO_3) в диапазоне концентраций серебра C_{Ag}^0 = 0,1–60 мМ.

Соответствующие константы экстракции серебра $K_{1,n}$ (табл. 5) удовлетворительно описывают экспериментальные данные (s_r = 7–11%). Величины $K_{1,n}$ практически одинаковы при экстракции из 0,1 и 4 М азотной кислоты, что косвенно подтверждает предложенный механизм экстракции.

Таблица 5

Константы экстракции серебра из 4 М

L	Растворитель	$lgK_{1,1}$	$lgK_{1,2}$	lgK_d	s_r
1а	ДХЭ	5,18	7,26	-3,1	0,11
1б	ДХЭ	5,34	8,60	-2,1	0,11
1б	НТФБ	5,47	8,18	-2,8	0,06
1б*	ДХЭ	5,63	8,45	-2,8	0,09
1б*	Толуол	3,79	5,70	-1,9	0,08
1в	ДХЭ	2,08	–	-	0,10
1д	ДХЭ	2,05	3,70	-0,4	0,09
БОС	ДХЭ	3,70**	–		0,07
ДБнС	ДХЭ	3,0**	–		0,09

* При экстракции из 0,1 М HNO_3, **$lgK_{2,1}$

Расчет констант диспропорционирования, отвечающих уравнению:

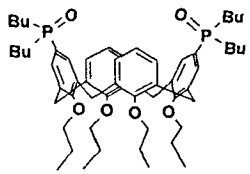
$$2(AgNO_3)L_{(орг)} = (AgNO_3)_2L_{(орг)} + L_{(орг)} \quad (20),$$

с учетом вклада статистического фактора (+0,9), показывает, что для каликс[4]аренов координация первого фрагмента $AgNO_3$ приводит к изменению строения экстрагента, отрицательно влияющего на координацию второго фрагмента $AgNO_3$. Этот вывод также подтверждается масс-спектрами раствора комплекса $(AgNO_3)_2L$ (L = **1б**) в которых отсутствуют сигналы, соответствующие биядерной форме поскольку ее доля, оцененная на основании K_d, не превышает 10%.

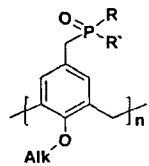
Высокие коэффициенты распределения металлов (10^3 и выше) обуславливают возможность их абсолютного концентрирования. Экспериментально показано, что для растворов **1б** в НТБФ с концентрацией $C_L = 10^{-3}$–$2 \cdot 10^{-2}$ М десятикратное абсолютное концентрирование при степени извлечения металлов выше 99% возможно при соотношении $C_L^0 \geq \Sigma C_M^0 \cdot V_в/V_{орг}$. Концентрация технических экстрагентов (сульфиды нефти) необходимая для достижения аналогичной степени концентрирования составляет 0,3 М. Совместно с НПО «Радиевый институт им В.Г. Хлопина» была протестирована возможность извлечения Pd из реальных растворов ВАО НПО «Маяк» твердым экстрагентом, содержащим 0,06 мМ/г каликсарена **1б** в дивинилбензолстирольной матрице. При весовом соотношении твэкс/ВАО (160 мг/л Pd в 1,8 М HNO_3) 1:20 и 1:40 процент извлечения палладия составляет 96% и 64% соответственно, при этом емкость твердого экстрагента по палладию (0,03–0,04 мМ/г) соответствует 50-60%

от теоретической для стехиометрии Pd_2L. Сорбция рутения, родия, продуктов коррозии (Ni, Cr, Fe), актиноидов и лантаноидов в условиях опыта не отмечена. Таким образом, серусодержащие каликс[4,6]арены аналогично монодентатным R_2S могут быть использованы для выделения палладия из ВАО совместно с серебром, с последующей очисткой палладия от серебра в хлоридных системах.

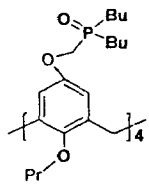
ГЛАВА 4. СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РУТЕНИЯ КАЛИКС[n]АРЕН-ФОСФИНОКСИДАМИ



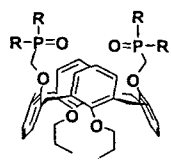
3а



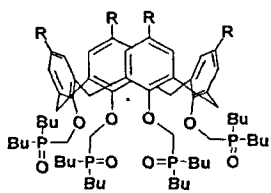
	R	R`	Alk	n
3б	Et	Et	Pr	4
3в	Pr	Pr	Pr	4
3г	Bu	Bu	Pr	4
3д	Bu	Bu	Hexyl	4
3е	Bu	OPr-i	Pr	4
3ж	Ph	Ph	Pr	4
3з	Ph	OPr-i	Pr	4
3и	OPr-i	OPr-i	Pr	4
3к	Ph	Me	Pr	4
4а	Bu	Bu	Me	6
4б	Ph	Ph	Me	6
4в	Ph	OPr-i	Me	6



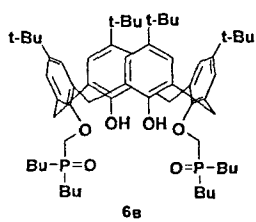
3л



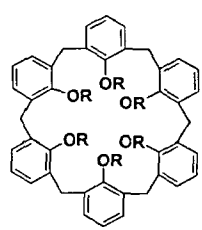
5а R=Bu
5б R = Ph



R = H (6а),
R = t-Bu (6б)



6в



R= $CH_2P(O)Bu_2$ (7)

Схема 2

Экстракция рутения из ВАО пурекс-процесса в значительной степени ограничена наличием в нитратно-нитритных растворах более 20-и кинетически инертных форм рутения, вследствие чего этот металл в основном остается в рафинатах после отделения цезия, стронция и лантанидов-актинидов или распределяется по различным фракциям в зависимости от способов выделения. В работах д.х.н. В.Г. Торгова был предложен подход к извлечению рутения из ВАО, включающий трансформацию различных форм рутения в анионную $[RuNO(NO_2)_4OH]^{2-}$ (An^{2-}) и его последующую экстракцию нейтральными фосфорилсодержащими экстрагентами в виде гетерометаллических комплексов $[RuNO(NO_2)_4OHML_n]$ с катионами первого переходного ряда (Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}). Этот же подход был использован для исследования экстракции рутения каликс[n]арен-фосфиноксидами (*схема 2*).

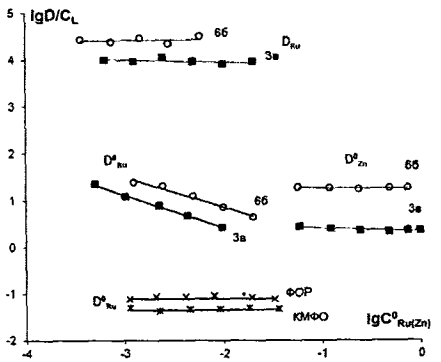


Рис. 12. Влияние исходной концентрации металлов на D_M при экстракции растворами L в НТФБ. C_L(моль/л): **1в, 4б** – 0,01, ФОР, КМФО – 0,3

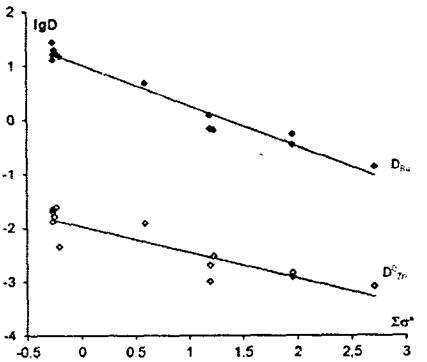


Рис. 13. Корреляция коэффициентов распределения D_{Ru}, D^0_{Zn} с суммой констант Тафта заместителей в R_2PO-группе

Для всех исследованных экстрагентов коэффициенты распределения рутения в форме $[RuNO(NO_2)_4OH]^{2-}$(D_{Ru}^0) и нитратов цветных металлов (D_M^0) при их раздельной экстракции существенно ниже, чем D_{Ru} при совместном присутствии $[RuNO(NO_2)_4OH]^{2-}$ и M^{2+} в исчерпываемой водной фазе (рис. 12). Как будет показано ниже, соотношение $D_{Ru} >> D^0_{Ru}$, D^0_{Zn} определяется синергетным эффектом $S_{Ru} = D_{Ru}/(D^0_{Ru} + D^0_{Zn})$ при образовании гетерометаллических Ru/M комплексов. Значения D_{Ru}, величины синергетного и кооперативного эффектов при экстракции рутения зависят от природы заместителей при РО-группе, размера и конформации каликс[n]ареновой платформы.

При изменении заместителей при атоме фосфора в R_2PO-группе экстракционная способность фосфорилированных каликсаренов уменьшается в ряду $Alk_2P(O) > AlkPhP(O) > Alk(AlkO)P(O) > Ph_2P(O) > (AlkO)_2P(O)$ в соответствии с увеличением электронно-акцепторных свойств R. Для каликс[4,6]аренов с заместителями в верхнем ободе (**3б-3к**, **4а-4в**) lgD_{Ru} хорошо коррелирует с суммой констант Тафта заместителей $lgD_{Ru} = -0{,}7497\Sigma\sigma^* - 1{,}953$ (рис. 13). Аналогичная зависимость наблюдается и для D^0_{Zn}. Для алкильных производных (**3б-3г**) при одинаковых условиях D_{Ru} практически не зависит от длины радикала (14,9–16,0), однако переход от **3б** к **3г** приводит к увеличению фазовой стабильности системы за счет снижения поверхностно-активных свойств КФО. Сопоставление экстракционных свойств каликс[4]аренов в конформациях «конус», «1,3-альтернат» и каликс[6]аренов с различным расположением донорных групп (*верхний – нижний обод*) показывает (рис. 14), что характер влияния заместителей в донорной группе сохраняется во всех случаях. При одинаковой концентрации донорных групп в органической фазе D_{Ru} незначительно возрастают при увеличении размера КФО (**4а > 3г, 3в**) и при переходе от верхнего обода к нижнему (**6б > 3г, 3в**). Для «1,3-альтернатов» (**5а, 5б**) D_{Ru} на два порядка ниже. Таким образом, наиболее перспективными для экстракции рутения являются каликс[4,6]арены в конформации «конус», которые и были изучены более детально.

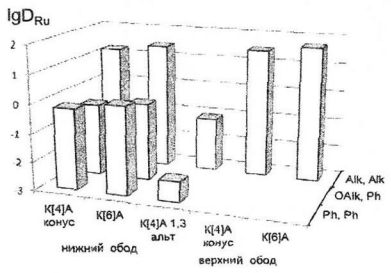


Рис. 14. Коэффициенты распределения Ru/Zn комплексов при экстракции КФО различной конформации и размера

Стехиометрия и константы экстракции нитратов цветных металлов (Cu, Co, Ni, Zn)

Исходя из совокупности полученных данных по стехиометрии экстрагируемых форм в условиях избытка и недостатка экстрагента, межфазное распределение $M(NO_3)_2$ при экстракции растворами КФО полностью описывается набором равновесий:

$$M^{2+}_{(в)} + 2NO_3^-{}_{(в)} + 2L_{(орг)} = M(NO_3)_2L_{2(орг)} \qquad K_{2,1} \qquad (21),$$

$$M^{2+}_{(в)} + 2NO_3^-{}_{(в)} + L_{(орг)} = M(NO_3)_2L_{(орг)} \qquad K_{1,1} \qquad (22),$$

$$2M^{2+}_{(в)} + 4NO_3^-{}_{(в)} + L_{(орг)} = \{M(NO_3)_2\}_2L_{(орг)} \qquad K_{1,2} \qquad (23).$$

Форма ML (равновесие 22) образуется во всех исследованных системах и вносит основной вклад в материальный баланс металла в органической фазе в широком диапазоне C_L^0, C_M^0. Вклад равновесия (21) в материальный баланс при описании экстракции нитратов меди, никеля и кобальта КФО, функционализированными в верхнем ободе, превышает 10% лишь при 20-30-и кратном избытке экстрагента. Доля формы M_2L при экстракции нитрата цинка не превышает 10% вплоть до начальной концентрации C^0_{Zn}=1-2 М (рис. 15) при C^0_L=(1-5)·10^{-2} М. Концентрационные константы экстракции, соответствующие равновесиям (21–23) приведены в табл. 6.

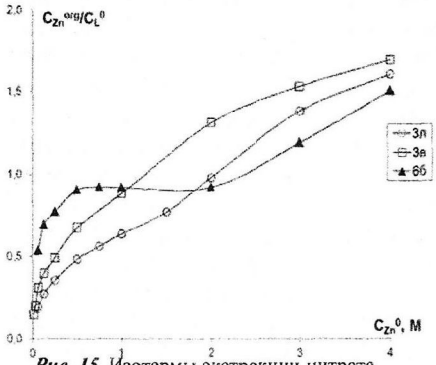


Рис. 15. Изотермы экстракции нитрата цинка растворами **3в**, **3л**, **6в** в НТФБ

Последовательность изменения констант экстракции $K_{1,1}$ (Zn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}) одинакова для каликсаренов **3в, 6б, 6а,** модифицированных R_2PO группами в верхнем или нижнем ободах, и определяется в первую очередь природой катиона (ряд Ирвинга-Вильямса). Эта последовательность в основном сохраняется и в однофазных системах (метанол, ацетонитрил), в которых константы комплексообразования были определены методом микрокалориметрического титрования. Уменьшение разницы между крайними членами ряда $\lg K(\beta)_{Zn} - \lg K(\beta)_{Co,Ni}$ с 1,3–1,9 лог. единицы в экстракционных системах до 0,4–0,6 лог. единицы в однофазных системах косвенно свидетельствует о том, что дифференцирующий эффект (Zn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}) в основном определяется величиной энергии сольватации нитратов M^{2+} в водном растворе.

Таблица 6

Константы экстракции нитратов M^{2+} растворами L в НБТФ ($K_{n,m}$) и константы комплексообразования в ацетонитриле ($\beta_{1,1}$)

Верхний обод					Нижний обод				
L	M^{2+}	$\lg K_{1,1}$	$\lg K_{2,1}$	$\lg K_{1,2}$	L	M	$\lg K_{1,1}$	$\lg K_{1,2}$	$\lg \beta_{1,1}$
3в	Zn^{2+}	0,056	-	-2,1	**6б**	Zn^{2+}	0,48	-2,1	5,95
	Cu^{2+}	-0,58	1,7	-		Cu^{2+}	0,18	-	5,63
	Co^{2+}	-1,5	0,3	-		Co^{2+}	-0,82	-	5,34
	Ni^{2+}	-2,1	-0,22	-		Ni^{2+}	-1,3	-	5,58
3л	Zn^{2+}	-0,41	-	-2,8	**6а**	Zn^{2+}	0,29	-	
						Co^{2+}	-1,4	-	
						Ni^{2+}	-2,6	-	
					7	Zn^{2+}	-0,46	-4,1	

Сопоставление $K_{1,1}$ для **3в** и **6б** свидетельствует о том, что изменение сайта модификации с верхнего на нижний обод приводит к увеличению констант экстракции на 0,4 (Zn^{2+}) – 0,8 (Ni^{2+}) лог. ед. Замена *трет*-бутильной группы в пара-положении каликсарена **6б** на атом водороде в **6а** сопровождается снижением констант экстракции кобальта, никеля и цинка, при этом наибольшее изменение отмечается для никеля – при переходе от **6б** к **6а** константа экстракции уменьшается больше, чем на порядок. В тоже время, согласно литературным данным при экстракции Eu^{3+} и Am^{3+} переход от **6б** к **6а**, напротив, приводит к увеличению D_M. Наиболее вероятной причиной является изменение стерической жесткости лиганда. При экстракции больших катионов (Eu^{3+}, Am^{3+} ионные радиусы – 0,95–0,97Å) увеличение D_M связано с увеличением расстояния между РО-группами в нижнем ободе при удалении объемных третбутильных заместителей в верхнем ободе. Напротив, при экстракции меньших по размеру катионов Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} (ионные радиусы от 0,65 до 0,74Å) стерическая лабильность каликсарена играет отрицательную роль. Влияние стерической подвижности лиганда в создании наилучшего пространственного соответствия «донорные центры – катион металла» определяет также снижение $K_{1,1}(Zn)$ при переходе от каликс[4]арена **6б** к более лабильному каликс[6]арену **7** и при увеличении длины спейсера между каликсареновой платформой и донорной группой (**3в – 3л**).

Стехиометрия и константы экстракции гетерометаллических Ru/M комплексов

Совместную экстракцию An^{2-} и M^{2+} каликсаренфосфиноксидами исследовали при постоянной ионной силе (2M $NaNO_3$) в оптимальных для извлечения

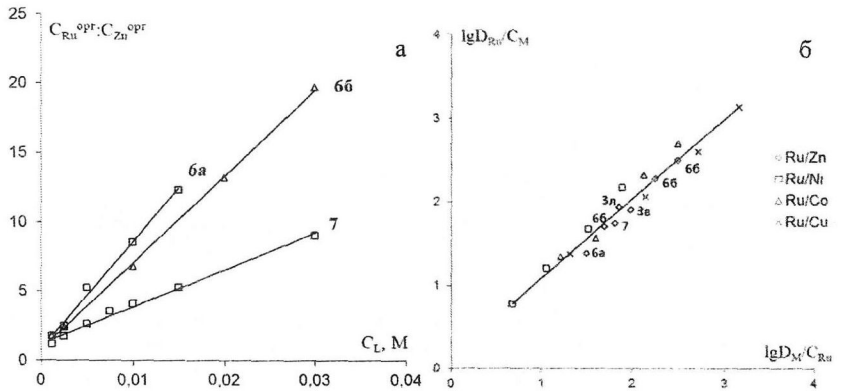


Рис. 16. Определение соотношения Ru:M при экстракции растворами L в НТФБ: в зависимости от концентрации экстрагента (а); в области насыщения экстрагента при экстракции Ru/Zn комплексов (**3в, 3л, 6а, 6б, 7**), Ru/Co, Ru/Ni, Ru/Cu комплексов (**3в**) (б)

рутения условиях ($C^0_M >> C^0_{Ru}$). При недостатке экстрагента ($C_{Ru}^{орг}:C_L \approx 1$) соотношение $C_{Ru}^{орг}:C_M^{орг}$ близко к единице для всех исследованных систем. При экстракции $Ан^{2-}$ в присутствии нитратов кобальта или цинка растворами **3в** в НТФБ соотношение $C_{Ru}^{орг}:C_M^{орг}$ близкое к единице (0,95–1,1) сохраняется независимо от степени насыщения органической фазы. Для КФО с функциональными группами в нижнем ободе при постоянном составе водной фазы соотношение $C_{Ru}^{орг}:C_{Zn}^{орг}$ возрастает при увеличении концентрации C_L (рис. 16а) за счет равновесия (22).

Однако при снижении C_L и насыщении органической фазы все три зависимости стремятся к единице (рис. 16 а), что также свидетельствует об образовании комплексов состава Ru:M = 1:1:

$$Ан^{2-}_{(в)} + M^{2+}_{(в)} + nL_{(орг)} = [АнML_n]_{(орг)} \qquad (24).$$

При наличии такого равновесия с константой экстракции $K_{m,1,1}=C_{Ru}^{орг}/C_{Ru}^{в}C_M^{в}C_L^{n}$ должно выполняться условие $D_{Ru}/C_M^{в} = D_M/C_{Ru}^{в}$. Действительно, независимо от природы катиона M^{2+}, строения и концентрации L в условиях, близких к насыщению органической фазы по рутению ($C_{Ru}^{орг}:C_L$ = 0,7–1,0), наблюдается линейная зависимость $\lg(D_{Ru}/C_M^{в}) = 0{,}97\cdot\lg(D_M/C_{Ru}^{в}) + 0{,}07$ ($R^2 = 0{,}96$). В условиях избытка экстрагента наклоны билогарифмических зависимостей $\lg D_{Ru} - \lg C_L$ (табл. 7) в большинстве случаев значимо больше единицы, что свидетельствует об образовании в органической фазе двух комплексных форм $[RuNO(NO_2)_4OHML_n]$ (n=1,2). Константы экстракции этих форм (табл. 7) удовлетворительно описывают распределение рутения (s_r = 0,09–0,17) в диапазоне концентраций C_L = 0,006–0,1 М ($C_{Ru}^0 = 10^{-3}$ М, C_M^0 = 0,25 М).

Таблица 7

Наклоны зависимостей $\lg D_{Ru}$ - $\lg C_L$ (m) и константы экстракции $[RuNO(NO_2)_4OHML_n]$ ($K_{n,1,1}$) растворами L в НТФБ

L	**6б**				**3в**			
M	Zn	Cu	Co	Ni	Zn	Cu	Co	Ni
m	1,43	1,31	1,25	1,06	1,03	1,54	1,66	1,54
$\lg K_{1,1,1}$	4,8	4,00	4,73	4,41	4,72	4,47	3,52	2,93
$\lg K_{2,1,1}$	7,1	6,23	-	-	-	6,20	5,60	4,84
s_r	0,12	0,17	0,14	0,16	0,15	0,09	0,09	0,07

Последовательность изменения констант экстракции $K_{1,1,1}$ для **3в** с заместителями в верхнем ободе совпадает с изменением $K_{1,1}$ при экстракции нитратов цветных металлов (Zn > Cu > Co > Ni). При переходе к **6б** значения $K_{1,1,1}$ возрастают на 1-1,5 порядка для Ru/Co и Ru/Ni комплексов и практически не изменяются для Ru/Zn комплексов, что приводит к частичному обращению ряда (Zn, Co > Ni > Cu).

Строение комплексных форм при экстракции цветных металлов и гетерометаллических Ru/M комплексов

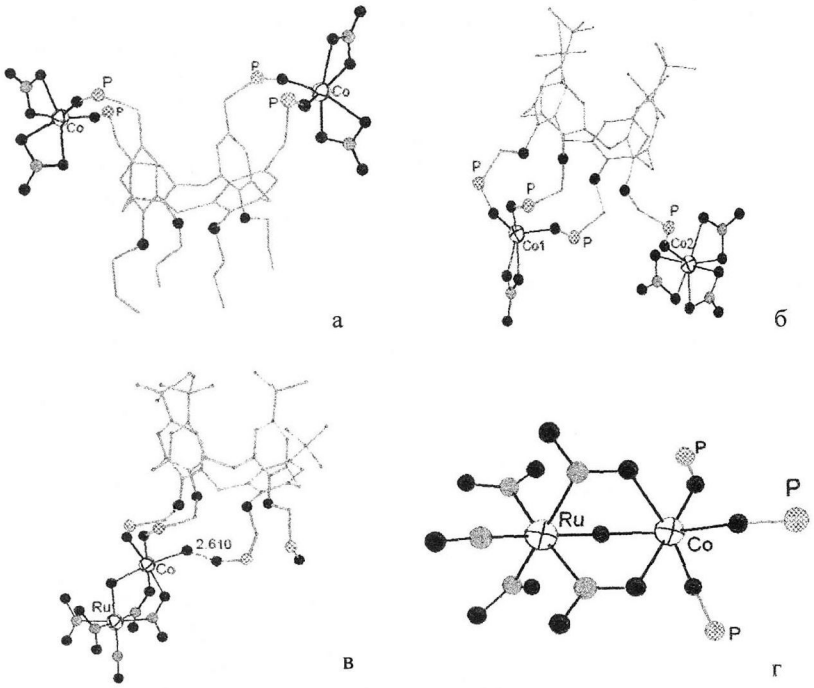


Рис. 17. Строение комплексов $\{Co(NO_3)_2\}_2L$ где L-**3в** (а), L - **6б** (б); $[RuNO(NO_2)_4OHCoL]$, где L - **6б** (в); координационного узла Ru–Co в комплексе $[RuNO(NO_2)_4OHCo(Ph_3PO)_3]$ (г). *Алкильные заместители в донорных группах КФО и фенильные заместители в Ph_3PO не показаны*

Рентгеноструктурный анализ комплексов **3в** и **6б**, полученных при взаимодействии твердых солей $M(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (или совместно $M(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ + $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]{\cdot}2H_2O$) с растворами L в CH_2Cl_2 показывает, что в комплексах кобальта и никеля с **3в** (рис. 17 а) к каждому катиону M^{2+} координированы по две соседние PO-группы каликсарена, координационная сфера M дополняется до искаженно-октаэдрической двумя бидентатно-координированными нитрат-ионами. При переходе к **6б** за счет более близкого расположения PO-групп в нижнем ободе в комплексе $\{Co(NO_3)_2\}_2L$ присутствуют два типа катионов Co^{2+} с различным координационным окружением (рис. 17 б). Катион

Co_1 находится в искаженно-тетраэдрическом окружении трех атомов кислорода РО-групп и одного атома кислорода нитрат-иона (d_{Co-O} = 1,941–2,004 Å), дополняемом по одной из граней вторым атомом кислорода нитрат-иона (d_{Co-O} = 2,354Å). Катион Co_2 имеет КЧ = 7 за счет координации атома кислорода РО-группы (d_{Co-O} = 2,026Å) и шести атомов кислорода трех нитрат-ионов (d_{Co-O} = 2,164–2,227Å).

В комплексе $[RuNO(NO_2)_4OHCo(H_2O)L]$ с КФО **6б** (рис. 17 в) непосредственно к катиону кобальта координированы лишь две РО-группы каликсарена, еще одна РО-группа находится во второй координационной сфере, образуя достаточно короткую водородную связь с молекулой воды, координированной к кобальту. Рутениевый анион координирован к кобальту тридентатно, посредством мостиковой ОН и двух мостиковых нитро-групп, как и в модельных комплексах с монодентатными R_3PO (рис. 17 г).

На основании данных ИК- и ^{31}P ЯМР-спектроскопии показано, что строение экстрагируемых комплексов в органических фазах с КФО **3в** и **6б** в целом аналогично структурно охарактеризованным комплексам. В ^{31}P ЯМР-спектре раствора **3в** с молярным соотношением Zn:L = 2 (рис. 18) наблюдается только один сигнал (61,6 м.д.), положение которого отвечает координированным группам. При понижении температуры до 223K в спектре этого раствора области присутствуют два сигнала в этой же области (61,8; 64,0 м.д.) за счет медленного обмена «уплощенный конус» – «уплощенный конус». Положение сигналов и их интегральные интенсивности в спектре раствора с Zn:L = 1 при 223K свидетельствуют о том, что к катиону Zn^{2+} координированы только 2 из 4 РО-групп каликсарена **3в**. При температурах 293–308K имеет место достаточно быстрый обмен между координированными и свободными РО-группами, межмолекулярный или внутримолекулярный. В ^{31}P-ЯМР спектрах экстрактов на основе **3в** с соотношением Ru:Zn:L = 1:1:1 наблюдается качественно аналогичная картина. В температурном интервале 273K–333K присутсвует один широкий обменный сигнал (56,4–57,2 м.д), при 243K – два сигнала (61,6 и 50,5 м.д.) с примерно одинаковыми интенсивностями. Таким образом, данные ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что в органических растворах комплексов **3в** – с нитратом цинка разной стехиометрии и гетерометаллических Ru/Zn комплексов – к каждому катиону Zn^{2+} координированы 2 РО-группы каликсарена **3в**.

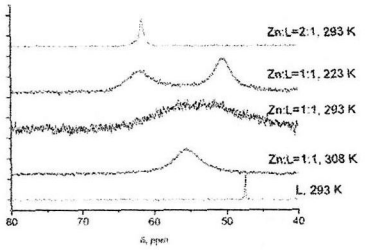


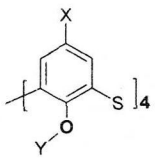
Рис. 18. ^{31}P-ЯМР спектры растворов **3в** в CH_2Cl_2 с различной степенью насыщения нитратом цинка

Участие РО-групп в координации к M^{2+} приводит к появлению в спектрах экстрактов дополнительной полосы в области валентных колебаний ν(РО) при 1120 $см^{-1}$ (**3в**) и 1134–1137 $см^{-1}$ (**6б**). Оценка среднего числа координированных РО-групп (*f*), приходящихся на один Ru/M фрагмент была также проведена на основании полуколичественной обработки ИК-спектров Ru/Zn и Ru/Co экстрактов **3в** и **6б** в области валентных колебаний РО-групп, исходя из соотношения интегральных интенсивностей полос поглощения для координированных и свободных РО-групп. В зависимости от концентрации C_L и степени насыщения органической фазы по металлу для КФО **3в** величина *f* лежит в диапазоне 1,7–2,6 для Ru/Zn и 2,1–2,7 для Ru/Co экстрактов, что совпадает с выводами, сделанными на основании ЯМР-спектроскопии. Для КФО **6б** значения *f* лежат в диапазоне 0,9–1,2 для Ru/Zn и 0,7–1,1 для Ru/Co экстрактов.

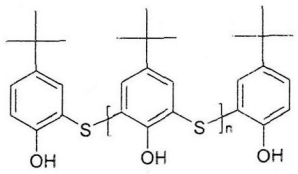
В области валентных колебаний NO_2 в ИК-спектрах Ru/M экстрактов на основе **3в** и **6б** наблюдается по две линии для каждой из полос поглощения (ν_s и ν_{as}) соответствующих терминальным и мостиковым нитрогруппам $[RuNO(NO_2)_4OH]^{2-}$. За счет понижения симметрии величина расщепления ($\nu_{as} - \nu_s$) для мостиковых нитрогрупп выше (120–140 $см^{-1}$), чем для терминальных (70–80 $см^{-1}$).

ГЛАВА 5. ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ И СЕРЕБРА ТИАКАЛИКС[n]АРЕНАМИ И ИХ АЦИКЛИЧЕСКИМИ АНАЛОГАМИ

Разработка альтернативных процессов переработки ОЯТ (карбэкс) и ВАО пурекс-процеса (уникс) связана с полным или частичным переходом к карбонатным средам в связи с их большей экологической безопасностью по сравнению с традиционными азотнокислыми системами. Сведения о поведении и экстракции осколочных благородных металлов в новых карбонатных (аммиачно-карбонатных) системах практически отсутствуют. В 90-х годах прошлого века в ГЕОХИ был выполнен цикл работ, показавший перспективность использования ациклических полифенольных экстрагентов с гетероядерными (S, N, O) линкерами для выделения и разделения актинидов из карбонатных и щелочных растворов. За счет наличия дополнительных донорных центров и увеличения кислотных свойств фенольной группы эти экстрагенты являются перспективными и для выделения БМ. В связи с чем для изучения экстракционного поведения осколочных благородных металлов в карбонатных и щелочных растворах были использованы тиакаликсарены (**ТКА**) **8а-8з** и их ациклические аналоги **9а-9в** (*схема 3*).



	Y	X	
8а	H	H	конус
8б	H	t-Bu	конус
8в	Me	H	1,3-альт
8г	Bu	H	1,3-альт
8д	H	$CH_2PO(OEt)_2$	конус
8е	H	$CH_2PO(Ph)_2$	конус
8ж	$C_{10}H_{21}$	t-Bu	конус
8з	H	$CH_2OC_3H_7$	конус



9а	n = 0
9б	n = 1
9в	n = 2

Схема 3

Экстракция палладия из азотнокислых растворов

Установлено, что все изученные ТКА в конформации «конус», а также их ациклические аналоги **9а-9в** эффективно извлекают палладий из азотнокислых растворов ($D_{Pd} = 10^2 - 10^3$, рис. 19), причем D_{Pd} снижаются при увеличении кислотности (0,3 – 3 М HNO_3).

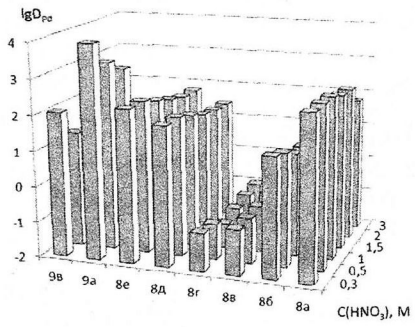


Рис. 19. Экстракция палладия из азотнокислых растворов растворами L в ДХЭ. C_L = 8,0 мМ (**9а**), 2,7 мМ (**9в**), 2,0 мМ (все остальные).

По данным ^{13}C-ЯМР спектроскопии экстрагенты устойчивы к окислению вплоть до кислотности водной фазы 3 М HNO_3, в связи с чем снижение D_{Pd} с увеличением кислотности обусловлено конкурирующей экстракцией кислоты. По данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии (**РЭС**) сдвиг $K_{\alpha 1,2}$ линий атомов серы в изученных соединениях (от -0,18 до -0,29 эВ) свидетельствует о том, что зарядовое состояние серы во всех ТКА близко к таковому в алифатических тиоэфирах (для $(C_{10}H_{21})_2S$ $\Delta K_{\alpha 1,2}$ = -0,14 эВ) и принципиально отличается от дифенилсульфида ($\Delta K_{\alpha 1,2}$ = +0,01 эВ).

Соответственно, низкая экстракционная способность «1,3-альтернатов» **8в, 8г** обусловлена их конформационными особенностями или алкилированием ОН-групп.

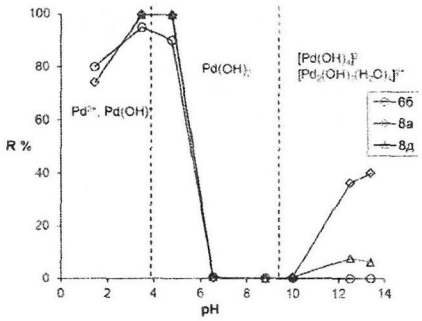


Рис. 20. Зависимость степени извлечения палладия от pH раствора

При варьировании pH водной фазы в диапазоне 1–14 наблюдаются два типа зависимостей R_{Pd} – pH. Во-первых, резкое снижение R_{Pd} при pH>5 с последующим монотонным убыванием для ТКА с алкоксигруппами в нижнем ободе (**8в**, **8г**, **8ж**) и КТЭ **1б**, обусловленное О-алкилированием ОН-групп нижнего обода. Во-вторых, наличие минимума в диапазоне pH =5-10 с дальнейшим возрастанием R_{Pd} для тиакаликсаренов с ОН-группами в нижнем ободе **8а** и **8д** и ациклического **9а**, аналогично зависимости растворимости палладия от pH с распределением его по формам, приведенным на рис. 20.

На основании полученных экстракционных данных показано, что экстракция палладия растворами **8б** описывается набором из четырех равновесий:

$$nPd(NO_3)_{2(в)} + LH_{4(орг)} = [((PdNO_3)_2)_nLH_4]_{(орг)} \quad n=1\text{-}4 \qquad (25)$$

при $C(HNO_3) = 0{,}2 - 0{,}6$ М, либо набором из двух равновесий:

$$nPd^{2+}{}_{(в)} + LH_{4(орг)} = Pd_nLH_{4-2n} + 2H^+ \qquad n = 1{,}2 \qquad (26)$$

при постоянном значении pH = 2,9-3,2 (рис. 21). Соответствующие константы экстракции, определенные на основании всего массива экспериментальных данных, приведены в табл. 8.

Таблица 8

Константы экстракции палладия из азотнокислых растворов растворами 8б в ДХЭ

Кислотность	$\lg K_{1,1}$	$\lg K_{1,2}$	$\lg K_{1,3}$	$\lg K_{1,4}$	s_r (m)
0,58 М HNO_3*	3,99 (3,99)	7,77 (3,78)	9,59 (1,81)	11,08 (1,49)	0,1 (18)
0,2 М HNO_3	4,30	8.62	10.62	12.15	0,09 (10)
pH = 3	-2,35	-4,33	-	-	0,12 (13)

*В скобках даны константы последовательного присоединения.

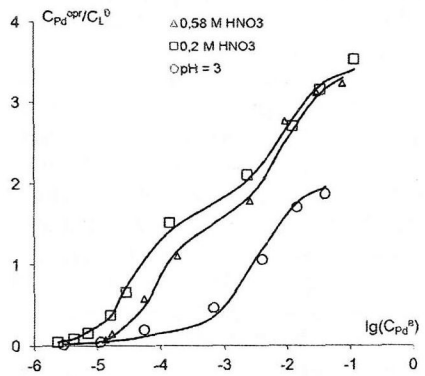


Рис. 21. Изотермы экстракции палладия раствором **8б** в дихлорэтане

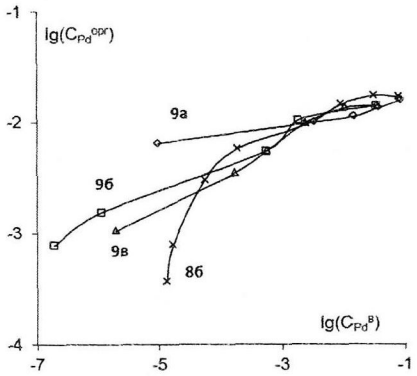


Рис. 22. Изотермы экстракции палладия из 0,58 М HNO_3 растворами **8б, 9а-9в** в дихлорэтане

Обращает на себя внимание тот факт, что при экстракции из кислых растворов значения констант последовательного присоединения близки друг к другу при n = 1,2 и уменьшаются на два порядка при образовании форм с n = 3,4. Это означает, что координация первых двух фрагментов $Pd(NO_3)_2$ к молекуле ТКА происходит практически независимо, скорее всего, с участием двух противоположных мостиковых атомов серы. Уменьшение констант с n > 2 свидетельствует о том, что присоединение третьего и четвертого фрагментов $Pd(NO_3)_2$ менее выгодно вследствие стерических затруднений, аналогично комплексообразованию $AuCl_3$ с каликсарентиоэфирами **1а, 1б**.

Обработка данных для ациклического аналога **9а** при экстракции из 0,58 М HNO_3 показала, что наименьшее рассеивание экспериментальных C_{Pd}^{opr} относительно расчетных наблюдается при включении в базис двух равновесий:

$$mPd(NO_3)_{2(в)} + 2LH_{2(орг)} = [(Pd(NO_3)_2)_m(LH_2)_2]_{(орг)} \quad m = 1,2 \qquad (27)$$

с константами экстракции $lgK_{2,1}$ = 7,8, $lgK_{2,2}$ = 6,9 (s_r = 0.09). В области насыщения экстрагента молярное отношение Pd:S приближается к единице как для макроциклического **8б** (0,85), так и для ациклических **9а-9в** (0,7 – 0,75) что приводит к совпадению изотерм при одинаковой концентрации донорных атомов (рис. 22). Вдали от насыщения более эффективны ациклические экстрагенты, для которых в этой области доминирует форма PdL_2.

Экстракция палладия и серебра из аммиачных, карбонатных, и аммиачно-карбонатных растворов

Исходя из известных значений констант комплексообразования серебра и палладия с NH_3 и OH^- следует, что в аммиачных и аммиачно-карбонатных

(при равновесной концентрации NH_3 выше 10^{-3} М) растворах эти металлы будут находится преимущественно в виде амминокомплексов, и при одинаковом макросоставе водной фазы функция закомплексованности $\Phi = 1+\Sigma\beta_n(C_{NH_3})^n$ для палладия существенно выше, чем для серебра. В карбонатных и щелочных растворах доля гидроксокомплексов серебра в растворе становится значимой лишь при pH > 11-12, тогда как в случае палладия образование олигомерных гидроксокомплексов с соотношением Pd:OH от единицы до двух происходит уже при pH > 8, а в более щелочных растворах (pH > 12) присутствуют также формы $[Pd(OH)_n]^{n-2}$ (n = 3, 4). Таким образом, при экстракции серебра из аммиачных, карбонатных и аммиачно-карбонатных растворов влияние состава водной фазы в первую очередь должно определяться равновесной концентрацией аммиака, тогда как для палладия важным фактором также является pH растворов.

При экстракции из карбонатных растворов величины D_{Pd} для тиакаликсарена **8б** слабо зависят от концентрации Na_2CO_3 в исследованном интервале pH= 11-13,4, для ациклического **9а** D_{Pd} возрастают с увеличением карбоната натрия при pH = 11, и практически постоянны при pH =12-13,4 (рис. 23 а). Во всем диапазоне концентраций Na_2CO_3 наблюдается снижение D_{Pd} для макроциклического экстрагента **8б** на 2-3 порядка с ростом pH от 11 до 13,4 при наличии максимума (pH=12,2) для ациклического **9а**. Разный характер зависимостей D_{Pd} – pH для **8б** и **9а** при одинаковом составе водной фазы обусловлен различием в кислотных свойствах ТКА и ациклических аналогов. Коэффициенты распределения серебра при экстракции раствором **8б** из карбонатных сред с pH = 11 несколько уменьшаются с ростом $C(Na_2CO_3)$ (540-260) и примерно на порядок выше, чем соответствующие D_{Pd} (44-33).

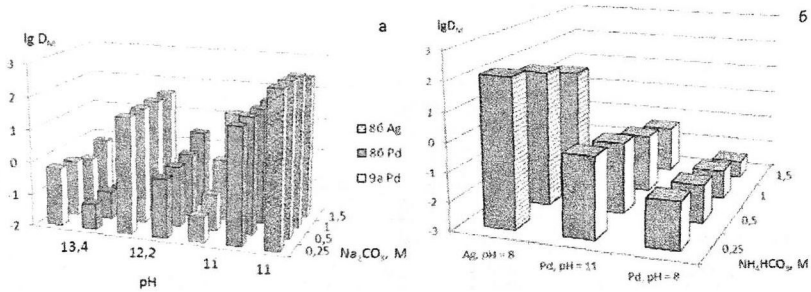


Рис. 23. Коэффициенты распределения Ag и Pd при экстракции растворами **9а** (а) и **8б** (а, б) в псевдокумоле из карбонатных (а) и аммиачно-карбонатных (б) растворов. C_L = 6,5 мМ (**8б**), 26 мМ (**9а**)

При экстракции из аммиачно-карбонатных растворов (0,25-1,0 М NH_4HCO_3) D_{Ag} (120-15) >> D_{Pd} (0,6-0,1) (рис. 23 б), для обоих металлов наблю-

дается снижение коэффициентов распределения с увеличением концентрации NH_4^+ при постоянном pH. При экстракции из чисто аммиачных растворов D_{Ag} аналогично снижаются с 55 (0,9 M NH_3) до 3,6 (14 M), при этом произведение $D_{Ag}C_{NH3}$ практически постоянно (48-50), значения D_{Pd}, напротив, растут с 12 до 59. Зависимости D_{Ag} от макросостава водной фазы при экстракции из аммиачных и аммиачно-карбонатных растворов связаны с ростом функции закомплексованности Φ при координационной экстракции серебра в виде $\{Ag(NH_3)\}_nLH_{4-n}$ с линейным строением координационного узла [S-Ag-NH_3]. Снижение D_{Pd} в аммиачно-карбонатных растворах также обусловлено ростом функции закомплексованности при относительно небольшой равновесной концентрации NH_3 (0,02–0,1 M). Поскольку β_n для аммиачных комплексов палладия выше, чем для серебра – из аммиачных растворов палладий не извлекается серусодержащими экстрагентами координационного типа, экстракция $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ по катионообменному механизму возрастает с ростом C_{NH_3} за счет увеличения pH водной фазы.

На основании совокупности экстракционных данных при извлечении серебра растворами **8б** из карбонатных и аммиачно-карбонатных сред установлено, что межфазное распределение серебра описывается образованием двух экстрагируемых форм с соотношением Ag:L = 2 и 1. Эффективные константы экстракции $K_{1,n}$ (n = 1,2), отвечающие равновесиям

$$nAg^+_{(в)} + LH_{4(орг)} = Ag_nLH_{4-n} + nH^+ \quad (28),$$

без учета закомплексованности серебра в аммиачных формах систематически уменьшаются на 1-2 порядка при увеличении концентрации NH_4HCO_3 (табл. 9). Введение в расчет функции закомплексованности Φ приводит к постоянству констант экстракции во всем диапазоне концентраций NH_4HCO_3 (lg $K_{1,1}$ = 0,04 – 0,3, lg$K_{1,2}$ = 0,27 – 0,43), что подтверждает вывод о координационной природе экстракции серебра.

Таблица 9

Константы экстракции серебра растворами тиакаликсарена 8б в 1,2,4-триметилбензоле

Раствор	[NH_3], M	lgΦ	lg$K_{1,1}$	lg$K_{1,1}$+ lgΦ	lg$K_{1,2}$	lg$K_{1,2}$+2 lgΦ
2M Na_2CO_3	0		-4,1	-4,1	-9,0	-9,0
0,25 M NH_4HCO_3	0,026	4,0	-4.0	0,04	-7,8	0,27
0,5 M NH_4HCO_3	0,051	4,6	-4.6	0,05	-8.8	0,43
1 M NH_4HCO_3	0,10	5,2	-4,9	0,30	-9,9	0,51

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов и литературных данных можно предложить следующие разделительные системы для существующих и перспективных процессов:

1. Для азотнокислых растворов пурекс-процесса – совместное извлечение палладия и серебра каликсарен-тиоэфирами с последующим разделением в хлоридной среде либо селективное извлечение палладия тиакаликсаренами.
2. Для рафинатов пурекс-процеса после проведения операции нитрования – извлечение рутения в виде гетерометалических комплексов каликсарен-фосфиноксидами совместно с фракцией актиниды-лантаниды (Ac/Ln) при функционализации в верхнем ободе КФО или отдельно при функционализации нижнего обода. Тиакаликсарены с РО-группами в верхнем ободе могут быть использованы для совместного выделения из рафинатов палладия (за счет наличия S,O-хелатного центра в нижнем ободе) и Ru + Ac/Ln за счет экстракции РО-группами верхнего обода с последующим фракционированием при карбонатной реэкстракции.
3. Для карбонатных растворов разрабатываемого карбэкс-процесса – совместное извлечение палладия и серебра тиакаликсаренами.
4. Для быстрого совместного извлечения палладия и золота каликсарен-тиоэфирами без использования ускоряющих добавок из растворов хлорирования концентратов благородных металлов с отделением от платины и серебра.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Сформулированы основные физико-химические закономерности экстракции Pt(II), Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(II) из солянокислых и азотнокислых растворов каликс[n]арен-тиоэфирами, рутения из нитратных растворов в виде гетерометаллических комплексов $[RuNO(NO_2)_4OHML]$ каликс[n]арен-фосфиноксидами, Pd(II) и Ag(I) из азотнокислых, карбонатных и щелочных растворов тиакаликс[n]аренами. Определены стехиометрия и константы экстракции комплексных форм $(PdCl_2)_nL$ (n = 1-2), $(AuCl_3)_nL$ (n = 1-4), $[AgNO_3]_nL$ (n = 1,2), $[M(NO_3)_2]_mL_n$ (n,m = 1,2) и $[RuNO(NO_2)_4OHML_n]$ (n = 1,2).
2. Появление высоких кооперативных эффектов при переходе от монодентатных аналогов к функционализированным каликсаренам обусловлено образованием новых устойчивых хелатных циклов при полидентатной координации макроцикла. При одинаковом механизме координационной или ионообменной экстракции для макроциклического и ациклического экстрагентов кооперативные эффекты практически отсутствуют.
3. Ряд экстрагируемости благородных металлов из хлоридных сред Pt(IV) < Pt(II) < Ag(I) << Pd(II), Au(III) и основные закономерности экстракции (влияние состава водной и органической фаз) качественно совпадают

для монодентатных R_2S и каликсарен-тиоэфиров при увеличении D_M для каликсарен-тиоэфиров за счет хелатообразования при бидентатной координации L к Ag(I), Pt(II), Pd(II), подтвержденной в случае палладия данными рентгеноструктурного анализа.

4. Стерические свойства заместителей в донорных SR-группах оказывают большее влияние на константы экстракции БМ (Pd(II), Ag(I)) каликс[n]арентиоэфирами из хлоридных сред при хелатной координации лиганда, а также кинетические параметры процессов экстракции Pd(II) и побочного процесса восстановления золота(III). При экстракции золота(III) определяющим фактором являются донорные свойства SR-групп.
5. Синергентный эффект при экстракции рутения в присутствии катионов M^{2+} каликс[n]арен-фосфиноксидами, как и для монодентатных R_3PO, обусловлен образованием гетерометаллических комплексов $[RuNO(NO_2)_4OHML]$ с увеличением D_{Ru} на порядок при переходе к КФО за счет полидентатной координации РО-групп КФО к катионам M^{2+}.
6. Зависимость констант экстракции $[RuNO(NO_2)_4OHML]$ от природы катиона для КФО, функционализированных в верхнем ободе, совпадает с рядом Ирвинга-Вильямса (Zn^{2+}, $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$) и определяется в первую очередь энергией гидратации катиона в водной фазе. Для каликсарен-фосфиноксидов, функционализированных в нижнем ободе, дополнительное влияние оказывает «сходящаяся» ориентация донорных групп и ее пространственное соответствие меньшим по размеру катионам ($Co^{2+} > Zn^{2+}$, $Ni^{2+} > Cu^{2+}$).
7. Характер комплексообразования (с участием S,O-донорного центра) при координации палладия к тиакаликсаренам и их ациклическим аналогам одинаков. В отличие от каликсарен-тиоэфиров при экстракции палладия тиакаликсаренами не происходит образования новых хелатов, в связи с чем экстракционные свойства ТКА и ациклических аналогов близки в области насыщения, а в условиях избытка L ациклические аналоги имеют преимущество за счет образования комплексов стехиометрии PdL_2.
8. Мостиковое положение атомов серы в нижнем ободе молекул тиакаликс[4]аренов между двумя бензольными циклами не приводит к делокализации 3*p*-электронной плотности на бензольные кольца, как этого можно было бы ожидать по аналогии с K_β-спектрами Ar_2S. Ряд изменения электронной плотности на атомах серы выглядит следующим образом: каликсарентиоэфиры > тиакаликсарены > диалкилсульфиды > дифенилсульфид. Низкая экстракционная способность «1, 3-альтернатов» по отношению к Pd обусловлена их структурными ограничениями при комплексообразовании.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Костин Г.А., Татарчук В.В., Торгов В.Г. Механизм восстановления золота органическими сульфидами // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2087-2090.
2. Torgov V., Kostin G., Korda T., Stoyanov E., Kalchenko V., Drapailo A., Kasyan O., Wipff G. Upper rim modified derivatives of calix[4,6]arenes: extraction of fission Pd(II) and Ag (I) // Solvent Extr. Ion Exc. V. 23. P. 781-801.
3. Torgov V., Kostin G., Mashukov V., Korda T., Drapaillo A., Kalchenko V. Complexation and reduction of gold (III) during extraction form HCl by calix[4,6]arenes upper-rim functionalized with alkyl- or tolylthiamethyl groups // Solvent Extr. Ion Exc. 2005. V. 23. P. 171-187.
4. Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Торгов В.Г., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И. Экстракция золота(III) серусодержащими каликс[4,6]аренами из солянокислых растворов // Журн. неорг. химии. 2006. Т. 51. С. 1786-1791.
5. Костин Г.А., Машуков В.И., Торгов В.Г., Кальченко В.И., Драпайло А.Б. Экстракция золота (III) серусодержащими каликс[4,6]аренами из солянокислых растворов // Журн. неорг. химии. 2006. Т. 51. С. 315-322.
6. Kostin G., Borodin A., Emelyanov V., Naumov D., Virovets A., Rohmer M. M., Varnek A. Synthesis and structure of heterometallic compounds of $[RuNO(NO_2)_4OH]^{2-}$ with triphenyl phosphine oxide complexes of Co(II), Ni(II), and Zn(II) // J. Mol. Struct. 2007. V. 837. P. 63-71.
7. Kostin G.A., Borodin A.O., Torgov V.G., Kuratieva N.V., Naumov D.Y., Miroshnichenko S.I., Kalchenko V.I. Monomeric and polymeric dinuclear complexes of Co(II) or Ni(II) with calix[4]arene-tetraphosphineoxide // J. Incl. Phenom. Macro. 2007. V. 59. P. 45-52.
8. Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Ткачев С.В., Торгов В.Г., Драпайло А.Б., Кальченко В.И. Комплексообразование и экстракция палладия(II) из солянокислых растворов *п*-акил(толил)тиаметилкаликс[4]аренами // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52. С. 1806-1812.
9. Костин Г.А., Машуков В.И., Куратьева Н.В., Ткачев С.В., Торгов В.Г., Драпайло А.Б. Синтез и кристаллическая структура хлоридных комплексов Pd(II) и Au(I) с тетракис(бутилтиометил)каликс[4]ареном // Коорд. химия. 2008. Т. 34. С. 366-370.
10. Торгов В.Г., Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И. Экстракция палладия (II) серусодержащими каликс[4,6]аренами из солянокислых сред // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53. С. 1932-1939.
11. Торгов В.Г., Ус Т.В., Шульман Р.С., Корда Т.М., Костин Г.А., Кальченко В.И. Экстракция гетерометаллических комплексов рутения с цветными

металлами фосфорилметильными производными каликс[4] аренами из нитратных растворов. // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53. С. 1940-1950.
12. Torgov V.G., Us T.V., Korda T.M., Kostin G.A., Miroshnichenko S.I., Klimchuk O.V., Kalchenko V.I. A Ru/Zn synergism in extraction of ruthenium by calixarene phosphine oxides // J. Incl. Phenom. Macro. 2008. V. 62. P. 51-58.
13. Kostin G.A., Us T.V., Korda T.M., Torgov V.G., Kuratieva N.V., Miroshnichenko S.I., Kalchenko V.I. Complexation and extraction of non-ferrous metals by calix[n]arene phosphine oxides // J. Incl. Phenom. Macro. 2010. V. 68. P. 131-137.
14. Kostin G.A., Kryuchkova N.A., Mazalov L.N., Torgov V.G., Drapaylo A.B. Influence of conformation on the electronic structure of thiacalixarenes according to DFT calculations and X-ray emission spectroscopy // J. Mol. Struct. 2011. V. 1006. P. 502-507.
15. Torgov V.G., Kostin G.A., Us T.V., Korda T.M., Klimchuk O.V., Miroshnichenko S.I., Suwinska K., Varnek A.A., Kalchenko V.I. Calixarenes grafted with $Bu_2P(O)CH_2O$ binding groups at the narrow rim: synthesis, structure and extraction of heterometallic Ru/Zn complexes // J. Incl. Phenom. Macro. 2011. V. 71. P. 67-77.
16. Торгов В.Г., Мазалов Л.Н., Костин Г.А., Ус Т.В., Корда Т.М., Крючкова Н.А., Федоренко А.Д., Драпайло А.Б. Тиакаликс[4]арены: экстракция палладия и электронное строение // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. С. 740-747.
17. Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Коротаев Е.А., Федоренко А.Д., Торгов В.Г., Костин Г.А., Кальченко В.И. Рентгеноэлектронное, рентгеноспектральное и квантовохимическое изучение электронного строения тиакаликс[4]аренов и каликс[4]арентиоэфиров // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. S. 40-48.
18. Торгов В.Г., Ус Т.В., Корда Т.М., Костин Г.А., Кальченко В.И. Сопоставление фосфорилированных в верхнем и нижнем ободах каликс[n]аренов при экстракции нитритных форм нитрозорутения // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56. С. 473-478.
19. Торгов В.Г., Костин Г.А., Корда Т.М., Гуськова Е.А., Машуков В.И., Кальченко В.И. Некоторые закономерности экстракции платиновых металлов и золота каликс[4]аренаминами и каликс[n]арентиоэфирами из солянокислых растворов // Изв. РАН. Сер. хим. 2012. Т. 61. С. 1422-1429.
20. Торгов В.Г., Ус Т.В., Корда Т.М., Костин Г.А., Кальченко В.И. Экстракция палладия тиакаликс[4]аренами из азотнокислых нитратно-нитритных растворов // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. С. 1720-1728.
21. Торгов В.Г., Ус Т.В., Корда Т.М., Костин Г.А., Ткачев С.В., Драпайло А.Б. Экстракция палладия ациклическими аналогами тиакаликс[4]аренов из азотнокислых растворов» // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. С. 1541-1548.

22. Крючкова Н.А., Лаврухина С.А., Костин Г.А., Мазалов Л.Н., Торгов В.Г., Калинкин А.В., Драпайло А.Б. Рентгеноспектральное и квантовохимическое изучение электронного строения тиакаликс[4]аренов и их ациклических аналогов // Журн. структур. химии. 2013.Т. 54. С. 869-878.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 17.03.2014.
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman"

Печать оперативная. Печ. л. 2,5 Уч.-изд. л. 2,2. Тираж 120. Заказ № 97
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090