

Слободская Серафима Сергеевна

**СЕЛЕКТИВНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ
ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

1.4.4 – Физическая химия

1.4.1 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Научные руководители: Академик РАН, доктор химических наук, профессор, научный руководитель института ФГБУН ИФХЭ РАН

Цивадзе Аслан Юсупович

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН ИФХЭ РАН

Цебрикова Галина Сергеевна

**Официальные
оппоненты:**

доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Федорова Ольга Анатольевна

доктор химических наук, старший научный сотрудник, ученый секретарь-начальник отдела ученого секретаря АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

Смирнов Игорь Валентинович

Ведущая организация: Ивановский государственный университет

Защита состоится «__» _____ 2026 г. в __ часов на заседании диссертационного совета 24.1.141.03 ФГБУН ИФХЭ РАН по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://phychе.ac.ru/> и в библиотеке химической литературы ФГБУН ИФХЭ РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.141.03
кандидат химических наук

Асламазова Т.Р.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Соединения f-элементов играют важную роль в развитии современных технологий и находят применение в различных областях науки и техники: в микроэлектронике, спинтронике, катализе, металлургии. Уран и плутоний в ядерной энергетике являются основными компонентами топлива, а РЗЭ(III) используются в качестве функциональных добавок для варьирования характеристик получаемых керамических таблеток и формирования топлива с выгорающим поглотителем. Многие изотопы f-элементов нашли применение в ядерной медицине для диагностики и терапии различных заболеваний. Благодаря особенностям электронного строения f-элементов их соединения способны проявлять магнитные свойства постоянных и мономолекулярных магнитов (SMM). Материалы на их основе являются перспективными объектами для молекулярной электроники, спинтроники и технологий квантовых вычислений.

Широкое практическое применение f-элементов обуславливает необходимость совершенствования существующих методов их выделения, разделения и концентрирования. Одним из наиболее эффективных подходов к решению данных задач является поиск новых органических лигандов, способных выступать в качестве селективных экстрагентов и компонентов сорбционных материалов, используемых для выделения катионов металлов. Органические лиганды также используются в качестве активных компонентов потенциометрических сенсоров и мембран, предназначенных для обнаружения и выделения f-элементов; формируют координационное окружение металлоцентров в катализаторах, входят в состав систем доставки лекарственных препаратов на основе f-элементов. Каждая область применения предъявляет требования к составу, строению и свойствам соединений, что обуславливает необходимость направленного дизайна лигандов и управления структурой образующихся комплексов.

Одним из наиболее изученных классов лигандов для связывания f-элементов являются фосфорорганические соединения. Так, три-н-бутилфосфат на протяжении многих десятков лет является основой технологической схемы по переработке металлургических концентратов и отработавшего ядерного топлива. Несмотря на широкое применение традиционных фосфорорганических экстрагентов, в настоящее время активно разрабатываются новые лиганды, обладающие повышенной селективностью к f-элементам. Среди таких соединений можно выделить фосфорилсодержащие поданды – ациклические аналоги краун-эфиров. К данному классу относятся фосфорилподанды нейтрального типа с гибкой этиленгликолевой цепочкой и концевыми дифенилфосфорилметильными группами. Они обладают высокой способностью к комплексообразованию: проявляют потенциометрическую селективность к катионам органических аминов, щелочных и щелочноземельных металлов, эффективно экстрагируют платину, америций и европий.

Альтернативой фосфорорганическим лигандам являются азотсодержащие соединения, среди которых важное место занимают производные хинолина, в частности 8-гидроксихинолин (8-HQ). Благодаря наличию ароматической гетероциклической системы и возможности введения различных функциональных групп его производные обладают широким спектром физико-химических свойств и способны эффективно связывать ионы многих металлов, включая f-элементы. 8-HQ и его комплексные соединения используются в качестве антимикробных и противогрибковых средств благодаря высокой биосовместимости. Производные 8-HQ применяются в качестве экстрагентов и компонентов сорбентов для разделения металлов, а также в аналитической химии в качестве комплексонов. Учитывая способность как фосфорильных, так и гидроксихинолиновых фрагментов связывать катионы металлов, представляет значительный интерес исследование закономерностей комплексообразования f-элементов с фосфорилподаном 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном (L) и фосфорилсодержащими производными 8-гидроксихинолина – дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксидом (L¹) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновой кислотой (L²) (рис. 1).

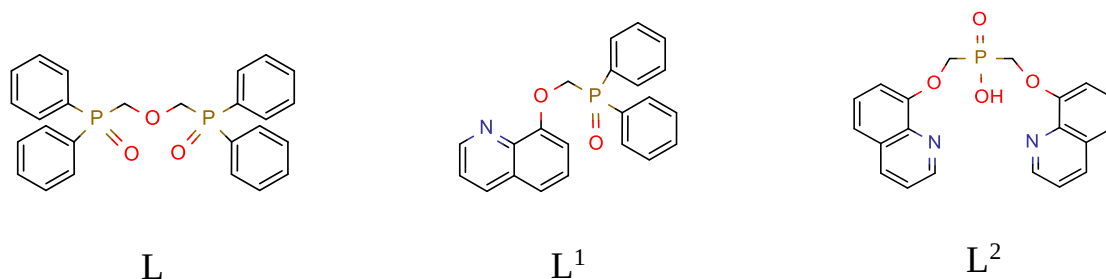


Рис. 1. Структурные формулы фосфорилсодержащих лигандов.

Исследование процессов комплексообразования позволяет установить взаимосвязь между строением лиганда и его способностью к селективному связыванию катионов f-элементов и прогнозировать эффективность лигандов в процессах определения, выделения и разделения металлов.

В связи с этим **целью работы** является выявление закономерностей селективного связывания катионов f-элементов фосфорилсодержащими органическими лигандами на основе экспериментальных данных о комплексообразовании в растворе и строении комплексов в кристаллической фазе для обоснования процессов избирательного определения и разделения f-элементов.

Задачи:

1. Разработка методик синтеза фосфорилсодержащих лигандов дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксидом (L¹) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновой кислотой (L²), наработка 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана (L).
2. Определение состава комплексов катионов f-элементов с лигандами L, L¹, L² и величин констант их устойчивости в растворе на основании спектрофотометрических данных.

3. Исследование ионоселективных свойств фосфорилсодержащих соединений по отношению к широкому кругу катионов с целью получения ионоселективных электродов для избирательного определения f-элементов.
4. Изучение экстракционной способности лигандов и их синергетных смесей с ионными жидкостями для выделения и разделения катионов f-элементов.
5. Синтез координационных соединений катионов f-элементов с лигандами L, L¹ и L² в кристаллическом виде. Определение их строения и свойств комплексом физико-химических методов анализа.

Научная новизна:

1. Впервые синтезированы фосфорилсодержащие производные 8-гидроксихинолина нейтрального и кислотного типа – дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксид (L¹) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновая кислота (L²).
2. Методом спектрофотометрического титрования впервые определены составы и константы устойчивости комплексов катионов f-элементов с фосфорилподандом 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном (L) и лигандами L¹ и L².
3. Разработаны лютеций- и уранил-селективные мембранные электроды на основе фосфорилсодержащих соединений L и L¹ соответственно.
4. Найдены условия экстракционного разделения пары лантанидов Lu³⁺/Ce³⁺ с помощью лиганда L в присутствии ионных жидкостей, триоктилметиламмоний нитрата и бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия. Впервые получены коэффициенты распределения катионов церия, лютеция и уранила в процессе экстракции с помощью L¹ и оценена возможность разделения пары UO₂²⁺/Lu³⁺. Установлено соотношение M:L в экстрагируемом соединении уранила.
5. Определены условия синтеза координационных соединений уранила с лигандами L¹ и L². Предложены методики синтеза 2D и 3D металл-органических координационных полимеров РЗЭ(III). Полученные соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа, в том числе РСА. Впервые исследованы магнитные и адсорбционные свойства полученных координационных соединений лантанидов с фосфорилподандом L. Обнаружено, что соединение Yb(III) проявляет медленную магнитную релаксацию, что является редким свойством для металл-органических координационных полимеров.

Практическая значимость

Поиск новых эффективных органических лигандов необходим для совершенствования процессов определения, выделения и разделения f-элементов. Для оценки селективности синтезированных соединений определены составы новых координационных соединений f-элементов с

лигандами L , L^1 , L^2 и константы их устойчивости. Разработанные ионоселективные электроды на основе фосфорилсодержащих соединений L и L^1 могут использоваться для обнаружения катионов Lu^{3+} и UO_2^{2+} в водных растворах. Экстракционные системы, содержащие L и ионную жидкость бис[(трифторметил)сульфонил]имид1-бутил-3-метилимидазолий, могут быть использованы для разделение ионов Lu^{3+} и Ce^{3+} с коэффициентом разделения $SF = 110.4$. Экстрагент L^1 пригоден для разделения UO_2^{2+}/Lu^{3+} ($SF = 42.3$). Синтезирован металл-органический координационный полимер (МОКП) $Yb(III)$, способный проявлять медленную магнитную релаксацию что потенциально может использоваться в спинтронике. Поскольку МОКП перспективны для хранения и детектирования газов, получена изотерма адсорбции CO_2 полимером $Tm(III)$.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методики синтеза фосфорилсодержащих производных 8-гидроксихинолина L^1 и L^2 .
2. Результаты изучения комплексообразующей способности фосфорилсодержащих соединений по отношению к катионам Ce^{3+} , Tb^{3+} , Lu^{3+} и UO_2^{2+} в растворах этанола и ацетонитрила методом спектрофотометрического титрования с применением программы CHENMEQUI для определения составов и констант устойчивости комплексов.
3. Данные потенциометрической селективности и экстракционной способности лигандов L и L^1 по отношению к катионам $PЗЭ(III)$ и уранила. Взаимосвязи между полученными константами устойчивости комплексов и селективностью связывания $PЗЭ(III)$ и уранила.
4. Методики синтеза комплексов. Результаты изучения состава и строения 25 новых координационных соединений f-элементов с L , L^1 и L^2 методами элементного анализа, ИК-, ЯМР спектроскопии, ДСК-ТГА, DFT-расчетов, включая данные рентгеноструктурного исследования 18 координационных соединений и взаимосвязи между строением в твердом виде и их устойчивостью в растворе.
5. Результаты изучения магнитных и адсорбционных свойств отдельных МОКП.

Достоверность полученных результатов подтверждается рецензированием статей в международных научных журналах, большим объемом экспериментальных данных и воспроизводимостью результатов исследований, проведенных на современном оборудовании, сертифицированном в соответствии с российскими и международными стандартами.

Апробация работы

Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались на конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия» (2021–2026 гг., Москва, Россия), международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2022,

2023 г., Москва, Россия), на третьем китайско-российском научно-техническом форуме «Наукоёмкие технологии: от науки к внедрению» (2023 г., Харбин, Китай), на XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2024 г., федеральная территория «Сириус», Россия), на XXIX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (2025 г., Казань, Россия).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в международных научных журналах, рецензируемых WoS и Scopus, и 10 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора

Диссертантом выполнен основной объем синтетической части работы и физико-химических исследований, полностью проанализирован весь объем полученных физико-химических данных, сформулированы положения, выносимые на защиту, и выводы.

Расчет констант устойчивости выполнен в лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН д.х.н. Соловьевым В.П. Ионоселективные свойства определены совместно с сотрудницами ИОНХ РАН Пятовой Е.Н. и Галкиной Е.Н. Рентгеноструктурные исследования выполнены сотрудником ИОНХ РАН д.х.н. Илюхиным А.Б. Консультация по проведению экстракционных экспериментов получена от доцента кафедры ТРЭН РХТУ им. Д.И. Менделеева д.х.н. Сафиулиной А.М. Интерпретация ИК-спектров выполнена совместно с сотрудницей ИОНХ РАН к.х.н. Ивановой И.С. Измерения магнитной восприимчивости выполнены сотрудниками ИОНХ РАН к.х.н. Ефимовым Н.Н. и Галкиной А.С. Исследования адсорбционных свойств выполнены сотрудником лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН Гринченко А.Е. ДСК-ТГА образцов выполнен совместно с сотрудником лаборатории физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН к.х.н. Киселевым М.Р.

Автор выражает искреннюю признательность научным руководителям, академику РАН, научному руководителю ИФХЭ РАН Цивадзе А.Ю. и ведущему научному сотруднику лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН к.х.н. Цебриковой Г.С., за квалифицированное руководство, ценные рекомендации и создание благоприятной атмосферы, способствовавшей выполнению настоящей работы.

Автор выражает глубокую благодарность главному научному сотруднику лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН д.х.н. Баулину В.Е. за предоставление исходных реактивов для синтеза лигандов и всестороннюю помощь и поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2024-534).

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материалы диссертации изложены на 198

страницах. Работа содержит 24 таблицы и 57 рисунков. Список литературы включает 369 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В главе I представлен обзор литературных данных об общей характеристике f-элементов, применении их соединений и закономерностях извлечения и разделения f-элементов C-, H-, N-, O-, P-содержащими органическими лигандами.

В главе II представлена информация об используемых реактивах, растворах, материалах, методах и приборах. Описаны методики синтеза лигандов L, L¹ и L², приведены данные элементного анализа и ЯМР-спектров, подтверждающих чистоту и структуры синтезированных соединений. Описаны методики спектрофотометрического титрования и подробности расчета констант комплексов f-элементов с L, L¹ и L² на основе полученных данных. Приведена методика получения мембран ионоселективных электродов на основе L и L¹ и исследования потенциометрических свойств по отношению к f-элементам. Описана процедура экстракции f-элементов с помощью лигандов L и L¹. Изложены методики синтеза комплексных соединений f-элементов с L, L¹ и L², приведены результаты элементного анализа. Представлены методики исследования адсорбционных и магнитных свойств полученных комплексов.

В главе III представлены результаты и их обсуждение.

1. СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДОВ

Синтез 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана (L) осуществляли по известной методике¹. Лиганд L был синтезирован в количествах, достаточных для проведения всех дальнейших исследований. Синтез лигандов дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксида (L¹) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновой кислоты (L²) осуществляли путем реакции 8-гидроксихинолина с тозилатом дифенилфосфорилметанола и бис(хлорметил)фосфиновой кислотой соответственно в присутствии карбоната цезия в качестве основания (рис. 2). Структуры полученных соединений подтверждены элементным анализом, спектрами ЯМР ¹H и ³¹P и ИК-спектроскопией. Получены три кристаллические структуры L¹ с различной ориентацией фрагментов 8-гидроксихинолина (8-HQ) и разными внешнесферными молекулами растворителей: L¹·H₂O, [HL¹]Cl·6H₂O, (H₃O)[HL¹]Cl₂·3.5H₂O. Во всех структурах образуется десятичленный цикл за счет водородных связей, и существуют стекинг-взаимодействия, приводящие

¹ Иванова И. С. и др. Синтез, комплексообразующие и селективные свойства бис(дифенилфосфорилметиловых) эфиров олигоэтиленгликолей. Кристаллическая структура 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, № 11. С. 1833–1840.

к образованию 1D цепочек ($L^1 \cdot H_2O$) и 2D слоев ($[HL^1]Cl \cdot 6H_2O$; $(H_3O)[HL^1]Cl_2 \cdot 3.5H_2O$). Для лигандов L , L^1 и L^2 проведена оптимизация геометрии и расчет частот в рамках теории функционала плотности (DFT). Все рассчитанные данные сопоставимы с экспериментально полученными.

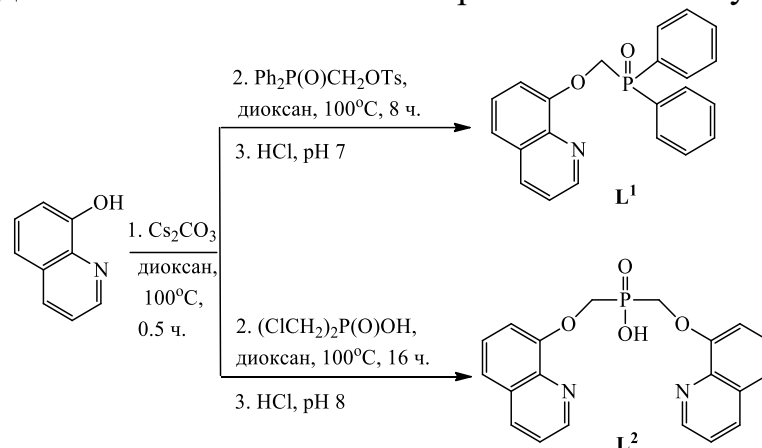


Рис. 2. Схема синтеза лигандов L^1 и L^2 .

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ С ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

2.1 Константы устойчивости комплексов с 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном L

Методом спектрофотометрического титрования определены константы устойчивости комплексов Ce^{3+} , Tb^{3+} , Lu^{3+} с лигандом L (рис. 3). На кривых титрования лиганда L нитратом лантанида наблюдается точка перегиба при соотношении аналитических концентраций около $c_{Ln}:c_L \approx 0.7:1$, что свидетельствует об образовании комплексов. Расчеты с использованием программы CHEMQUI показывают, что в ацетонитриле образуются комплексы $Ln^{3+}L$ и $Ln^{3+}L_2$ (табл.1). При начальной концентрации соли и лиганда 0.1 мМ с лигандом L в комплексы связывается приблизительно 77% ионов Ce^{3+} , из которых 67% приходится на комплекс $Ce^{3+}L$ и 10 % – на комплекс $Ce^{3+}L_2$.

Константы устойчивости комплексов $M^{3+}L$ и $M^{3+}L_2$ возрастают в ряду Ce^{3+} , Tb^{3+} и Lu^{3+} . Данное увеличение согласуется с повышением устойчивости комплексов лантанидов $M^{3+}L$ с широким спектром органических лигандов, связанное с уменьшением термодинамического радиуса иона в ряду от Ce^{3+} до Lu^{3+} в воде.

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов, образованных $Ln(NO_3)_3$ с лигандом L в ацетонитриле при 298 К.

Равновесие	$\log \beta^a$		
	Ce^{3+}	Tb^{3+}	Lu^{3+}
$M^{3+} + L = M^{3+}L$	5.34 ± 0.06	5.50 ± 0.15	5.77 ± 0.32
$M^{3+} + 2L = M^{3+}L_2$	9.40 ± 0.20	10.14 ± 0.15	11.1 ± 1.2
$M^{3+}L + L = M^{3+}L_2$	4.06 ± 0.21	4.64 ± 0.21	5.3 ± 1.3

^a Константы равновесий и их стандартные отклонения, вычисленные по результатам нескольких титрований и расчетов.

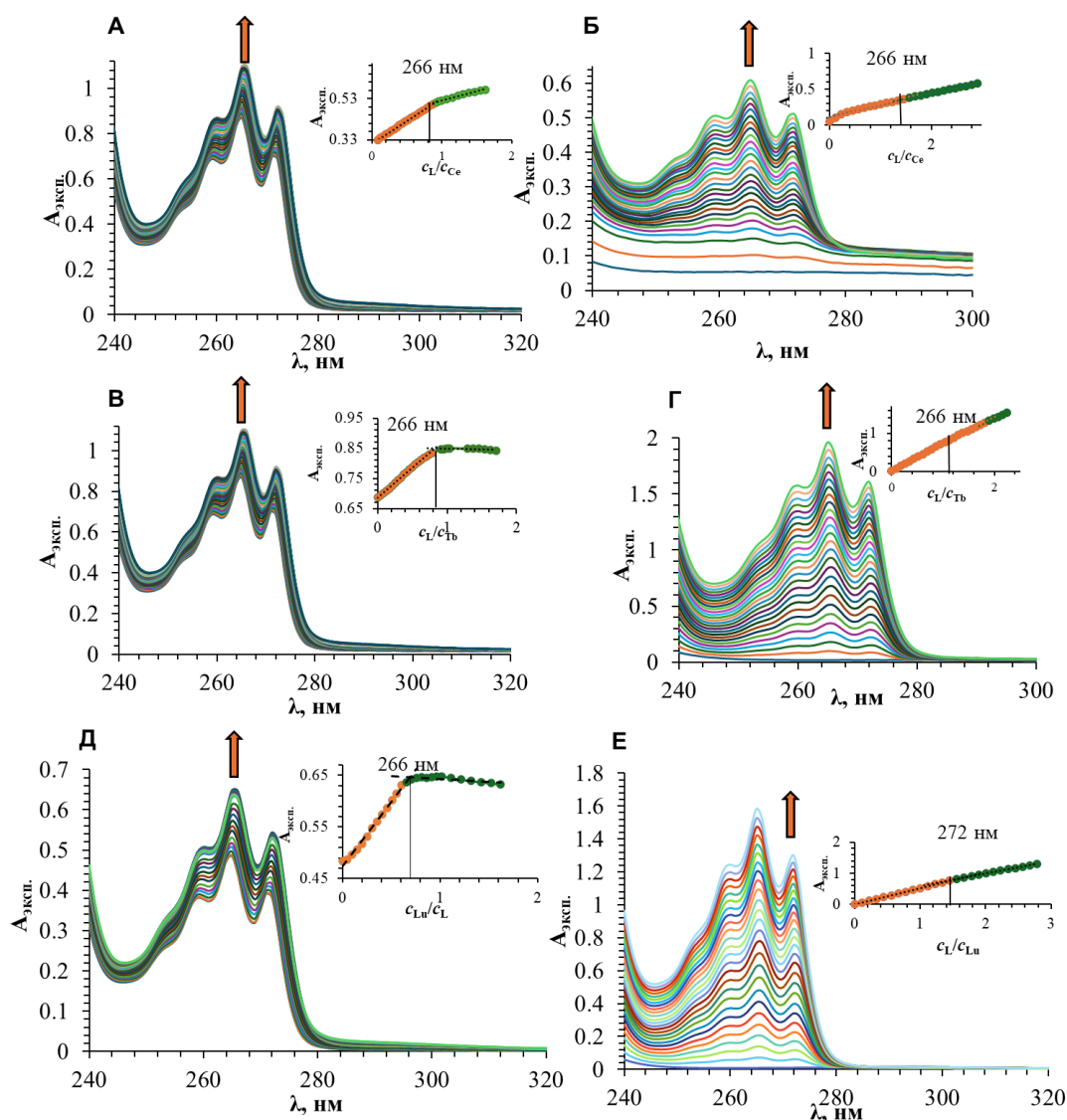


Рис. 3. Электронные спектры поглощения (ЭСП) при титровании в ацетонитриле лиганда L нитратом церия, $c_L = 1.59 \cdot 10^{-4}$ моль/л (А); нитрата церия лигандом L, $c_{Ce} = 6.30 \cdot 10^{-5}$ моль/л (Б); лиганда L нитратом тербия, $c_L = 2.96 \cdot 10^{-4}$ моль/л (В); нитрата тербия лигандом L, $c_{Ce} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (Г); лиганда L нитратом лютеция, $c_L = 2.02 \cdot 10^{-4}$ моль/л (Д); нитрат лютеция лигандом L, $c_{Ce} = 2.04 \cdot 10^{-4}$ моль/л (Е).

2.2 Константы устойчивости комплексов с дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксидом L^1 и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновой кислотой L^2

С помощью серии спектрофотометрических титрований (рис. 4) и программы CHEMEQUI для расчета констант равновесия по экспериментальным данным показано, что с лигандами L^1 и L^2 ионы металлов Lu^{3+} и UO_2^{2+} в этаноле образуют комплексы состава $M:L = 1:1$. Константа устойчивости ($\log K$) комплекса $Lu^{3+}L^1$ определена по результатам пяти спектрофотометрических титрований и равна 2.26 (табл. 2). Значение константы характеризует слабую устойчивость этого комплекса: при

начальных концентрациях реагентов 0.1 ммоль/л с лигандом L^1 связывается 1.8 % ионов Lu^{3+} в комплекс $Lu^{3+}L^1$. Константа устойчивости комплекса $UO_2^{2+}L^1$ составляет 3.90 (табл. 2), что указывает на достаточно хорошую устойчивость комплекса: с лигандом L^1 связывается 34.3 % ионов UO_2^{2+} в комплекс при аналогичных эксперименту с Lu^{3+} концентрациях реагентов. С другой стороны, комплекс UO_2^{2+} с лигандом L^2 с двумя группами 8-HQ демонстрирует меньшее значение константы устойчивости, равное 3.13 (табл. 2).

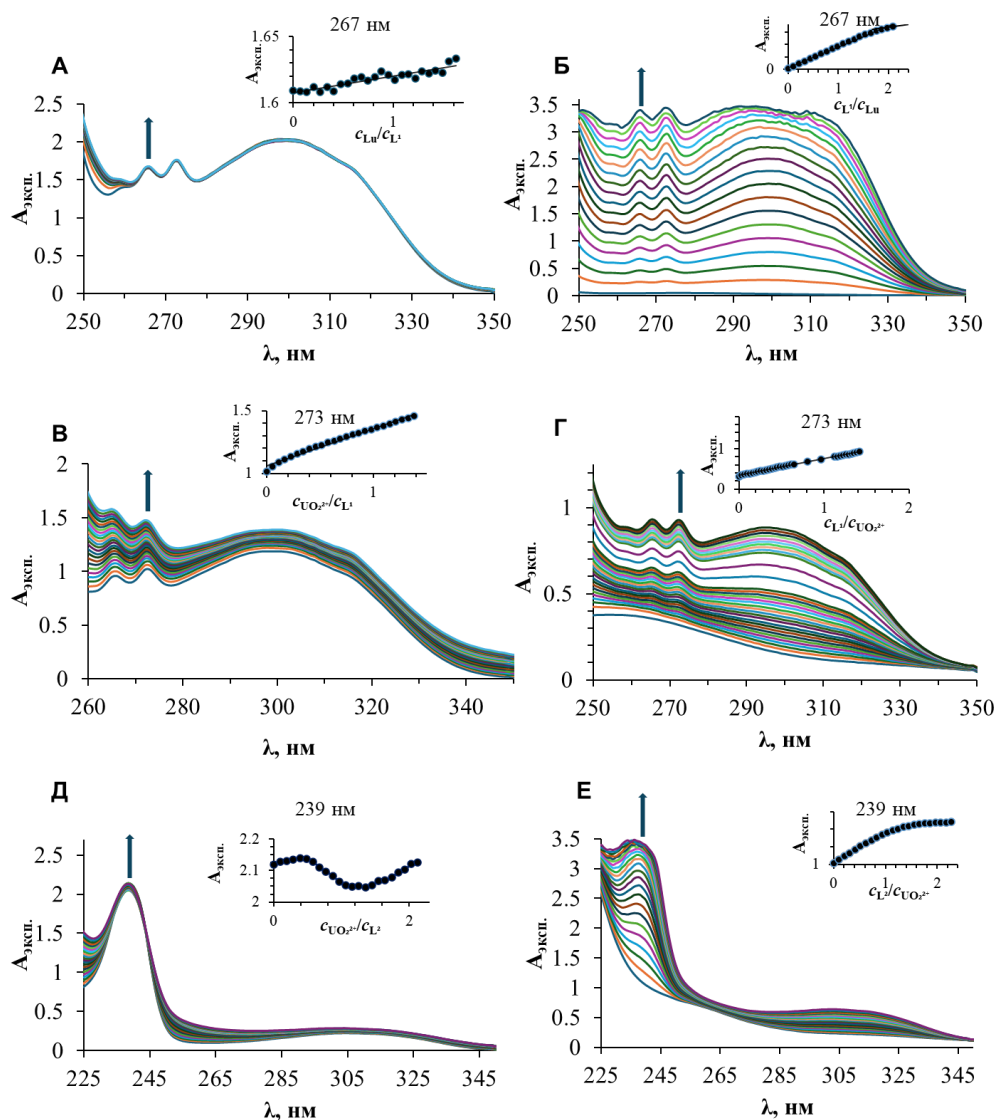


Рис. 4. ЭСП при титровании в этаноле лиганда L^1 нитратом лютеция, $c_{L^1} = 4.98 \cdot 10^{-4}$ моль/л (А); нитрата лютеция лигандом L^1 , $c_{Lu} = 6.06 \cdot 10^{-4}$ моль/л (Б); лиганда L^1 нитратом уранила, $c_{L^1} = 3.00 \cdot 10^{-4}$ моль/л (В); нитрата уранила лигандом L^1 , $c_{UO_2^{2+}} = 1.03 \cdot 10^{-4}$ моль/л (Г); лиганда L^2 нитратом уранила, $c_{L^2} = 3.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (Д); нитрата уранила лигандом L^2 , $c_{UO_2^{2+}} = 3.10 \cdot 10^{-5}$ моль/л (Е).

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов, образованных $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с лигандами L^1 и L^2 в этаноле при 298 К.

Равновесие	$\log K^a$
$\text{Lu}^{3+} + \text{L}^1 = \text{Lu}^{3+}\text{L}^1$	2.26 ± 0.23
$\text{UO}_2^{2+} + \text{L}^1 = \text{UO}_2^{2+}\text{L}^1$	3.90 ± 0.15
$\text{UO}_2^{2+} + \text{L}^2 = \text{UO}_2^{2+}\text{L}^2$	3.13 ± 0.10

^a Константа комплексообразования и её стандартное отклонение вычислены по результатам нескольких титрований и расчетов.

Селективность комплексообразования $\text{Sel}(\text{M}_k)$ иона металла M_k с лигандом рассчитана на основе полученных полных констант комплексообразования. Селективность $\text{Sel}(\text{M}_k)$ к металлу M_k тем выше, чем больше различных комплексов он образует с лигандом, чем выше константы образования этих комплексов и чем большее число ионов металла M_k связывает одна молекула лиганда, т.е. образует полиядерные комплексы. На рис. 5 сопоставлена селективность комплексообразования UO_2^{2+} и Lu^{3+} с лигандом L^1 в зависимости от его концентрации при аналитических концентрациях ионов металлов по 1 ммоль/л. Лиганд проявляет высокую селективность $>95\%$ к UO_2^{2+} при общей концентрации лиганда <0.6 ммоль/л. Таким образом, низкая концентрация лиганда в данном случае способствует связыванию уранила относительно Lu^{3+} .

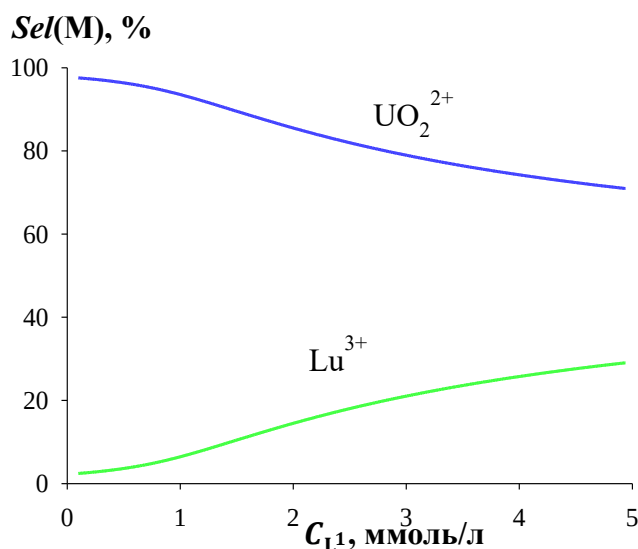


Рис. 5. Селективность комплексообразования ионов уранила и лютеция $\text{Sel}(\text{M})$ как функция полной концентрации лиганда. Аналитическая концентрация каждого иона металла – 1 ммоль/л.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

3.1 Ионоселективные свойства 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана L

Разработан ионоселективный электрод (ИСЭ) на основе фосфорилподанда L, определены коэффициенты потенциометрической селективности по отношению к катионам f-элементов. Лиганд L, использованный в качестве активного компонента пластифицированный полимерной мембраны ИСЭ, проявляет селективность по отношению к

катионам лютеция (рис. 6А), что согласуется с повышением устойчивости комплексов с L в ряду лантанидов. Электродная функция лютеций-селективного электрода на основе L, ДБФ и тетраakis(4-хлорфенил)бората калия (КТрСІРВ) линейна в диапазоне концентраций от 10^{-2} до 10^{-5} моль/л (рис. 6Б). Наклон электродной функции составил 16 ± 1 мВ, а предел обнаружения – $9.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

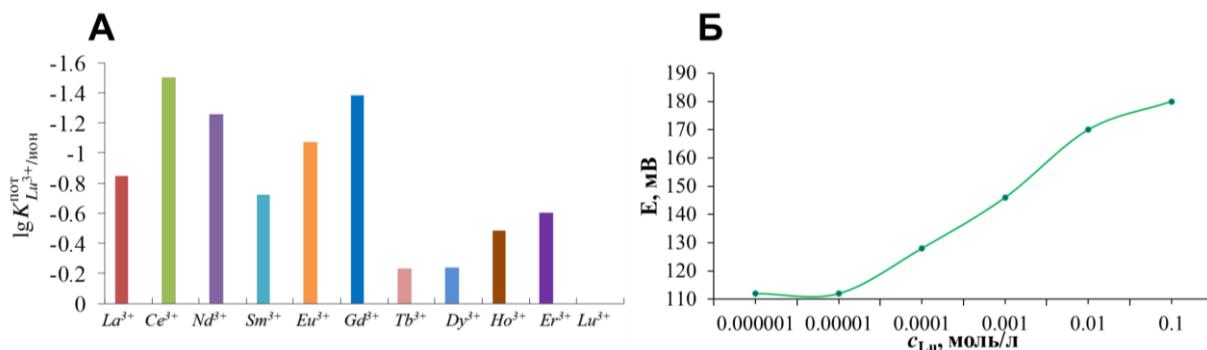


Рис.6. Коэффициенты потенциометрической селективности $K_{Lu^{3+}/M^+}^{пот}$ (А) и электродная функция (Б) лютеций-селективного электрода на основе L, ДБФ и КТрСІРВ.

3.2 Ионоселективные свойства дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфинооксида L^1

Разработан ИСЭ на основе фосфорилподанда L^1 , определены коэффициенты потенциометрической селективности по отношению к катионам f-элементов. Лиганд L^1 проявляет селективность к катиону уранила в присутствии катионов РЗЭ(III) (рис. 7А). Электродная функция уранил-селективного электрода на основе L^1 , ДБФ и тетраakis(пентафторфенил)бората натрия (NaТрFРВ) линейна в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Наклон электродной функции составил 21 ± 1 мВ (рис. 7Б) с пределом обнаружения $8.1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

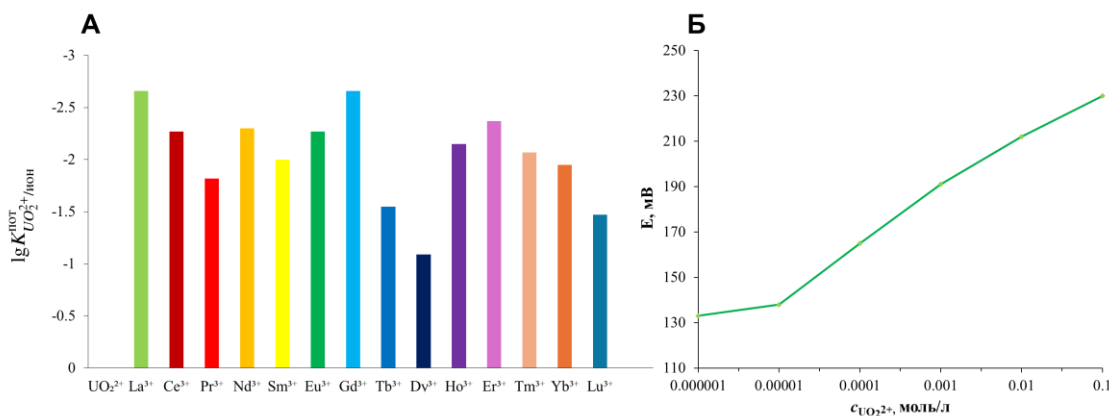


Рис. 7. Коэффициенты потенциометрической селективности $K_{UO_2^{2+}/ион}^{пот}$ (А) и электродная функция (Б) ИСЭ на основе L^1 , ДБФ и NaТрFРВ.

Определены коэффициенты потенциометрической селективности по отношению к ряду катионов s-, p- и d-элементов (табл. 3), встречающихся в гидрометаллургических процессах переработки урановых руд.

Таблица 3. Измеренные коэффициенты потенциометрической селективности $K_{\text{UO}_2^{2+}/\text{M}^{n+}}^{\text{Пот}}$ уранил-селективного электрода на основе L^1 , ДБФ и NaTpFPB.

Катион	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
$K_{\text{UO}_2^{2+}/\text{M}^{n+}}^{\text{Пот}}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}

Где $n+ = [1+; 2+]$.

Полученный в ходе работы электрод обладает достаточно хорошими для определения катионов уранила характеристиками, которые коррелируют со значениями констант устойчивости комплексов.

4. ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

4.1 Изучение экстракционной способности 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана L

Подобраны оптимальные условия экстракции лантанидов с помощью лиганда L, ионных жидкостей, метилтриоктиламмоний нитрата (МТОАН), 1-бутил-3-метилимидазолий бис[(трифторметил)сульфонил]имида ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$), и их изомолярных смесей: $c(\text{HNO}_3) = 0.375$ моль/л, $c(\text{L}) = 0.05$ моль/л, $c(\text{Ln}^{3+}) = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, разбавитель – хлороформ. Полученные в подобранных условия коэффициенты распределения лантанидов D при экстракции с помощью L, $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, МТОАН представлены на рисунке 8.

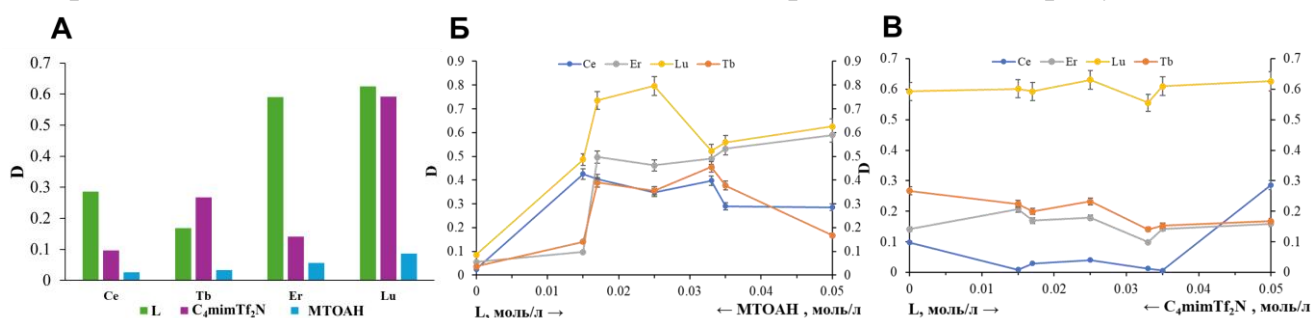


Рис. 8. Значения коэффициентов распределения выбранных лантанидов при экстракции 0.05 моль/л L, $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, МТОАН (А), 0.05 моль/л синергетной смесью L–МТОАН (Б); L– $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (В).

Лиганд L проявляет селективность к катионам иттриевой подгруппы (рис. 8А), коэффициенты распределения выбранных лантанидов D_{Ln} меньше единицы, а коэффициент разделения для Lu^{3+} и Ce^{3+} $SF_{\text{Lu/Ce}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{Ce}} = 2.19$ (табл. 4). Исследована экстракция Ln^{3+} с помощью 0.05 моль/л МТОАН и $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (рис. 8А), а также изомолярными смесями L–МТОАН и L– $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в аналогичных условиях (рис. 8Б, В). Значение $SF_{\text{Lu/Ce}}$ (МТОАН) составляет 3.42, а $SF_{\text{Lu/Ce}}$ ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$) = 6.09 (табл. 4).

При экстракции 0.05 моль/л смесями L–МТОАН и L– $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ коэффициент распределения в среднем увеличился в 1.5 раза в случае смеси L–МТОАН и в 1.1 раза в случае L– $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ по сравнению с экстракцией с использованием L. Увеличение значений D_{Ln} , по-видимому, связано с повышением гидрофобности экстрагируемых комплексов, которое вызвано заменой сольватной воды молекулами нейтрального экстрагента L (в случае

изомолярной смеси L–МТОАН) и гидрофобными анионами $C_4mimTf_2N - Tf_2N^-$ (в случае изомолярной смеси L– C_4mimTf_2N).

Таблица 4. Значение фактора разделения $SF_{Lu/Ce}$ при экстракции с помощью L, C_4mimTf_2N , МТОАН и их синергетных смесей.

Экстрагент	SF _{Lu/Ce}	
	МТОАН	C ₄ mimTf ₂ N
ИЖ, 0.05 моль/л	3.42	6.09
L, 0.05 моль/л	2.19	
Синергетные смеси L с ИЖ		
c(L) –c(ИЖ), моль/л	L–МТОАН	L–C ₄ mimTf ₂ N
0.015-0.035	1.15	67.44
0.017-0.033	1.82	20.36
0.025-0.025	2.29	15.54
0.033-0.017	1.32	46.45
0.035-0.015	1.93	110.38

При разделении пары ионов Lu^{3+}/Ce^{3+} для смеси L–МТОАН максимальное значение $SF_{Lu/Ce}$ составляет 2.29 (таблица 4, состав изомолярной смеси: 0.025 моль/л L–0.025 моль/л МТОАН), что немного выше, чем $SF_{Lu/Ce} = 2.19$ для L. Значительное увеличение $SF_{Lu/Ce}$ до 110.38 наблюдается для смеси L– C_4mimTf_2N (таблица 4, состав изомолярной смеси: 0.035 моль/л L–0.015 моль/л C_4mimTf_2N).

4.2 Изучение экстракционной способности дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксида L^1

Исследована экстракционная способность лиганда L^1 для извлечения Ce^{3+} , Lu^{3+} и UO_2^{2+} . Для подбора оптимальных условий проведен ряд экспериментов с варьированием концентрации лиганда, азотной кислоты и разбавителя (табл. 5). При экстракции Ce^{3+} значение коэффициента распределения не менялось и составляло 0.01 (табл. 5). В случае Lu^{3+} наибольшее значение коэффициента распределения составило 0.10 (табл. 5). Методом сдвига равновесия не удалось определить состав образующихся комплексов $Ln(III)$ в связи с малым изменением D_{Ln} и степенью извлечения не более 10%. Низкий процент связывания металла лигандом L^1 в экстракционных экспериментах коррелирует со значением константы устойчивости комплекса $Lu^{3+}L^1$ ($\log K = 2.26$), где при начальных концентрациях реагентов 0.1 ммоль/л с лигандом L^1 связывается 1.8 % ионов Lu^{3+} . Данная корреляция может быть применена и для сравнения комплексообразующей способности лигандов: L более эффективно извлекает катион Lu^{3+} со значением D_{Lu} в 6 раз выше, чем при экстракции с помощью L^1 , что соотносится со значениями констант устойчивости комплексов 1:1: $\log K(Lu^{3+}L) = 5.77$, $\log K(Lu^{3+}L^1) = 2.26$.

В случае экстракции катиона уранила значения коэффициентов распределения растут с увеличением концентрации азотной кислоты (табл. 5)

и не меняются при достижении концентрации $c(\text{HNO}_3) = 0.375$ моль/л ($D_{\text{UO}_2^{2+}} = 3.81 \pm 0.005$).

Таблица 5. Значение коэффициентов распределения Ce^{3+} , Lu^{3+} и UO_2^{2+} в процессе экстракции с помощью L^1 при вариации условий.

Me ⁿ⁺	c, моль/л	c (L ¹), моль/л	c (HNO ₃), моль/л	Разбавитель	D	
Ce ³⁺	2.5·10 ⁻⁴	0.05	0.375	CHCl ₃	0.01±0.0005	
			1.860		0.01±0.0005	
		0.10	0.375		0.01±0.0005	
Lu ³⁺		0.05	0.375		0.08±0.004	
			1.860		0.09±0.005	
		0.10	0.375		0.10±0.005	
UO ₂ ²⁺		0.05	0.00375		0.28±0.005	
			0.375		3.81±0.05	
			1.860		3.83±0.05	
		0.01	0.375		0.74±0.01	
		0.075			50.54±0.2	
		0.10			90.49±0.2	
		0.20			91.03±0.2	
		0.05			C ₆ H ₅ CH ₃	0.74±0.005
					C ₇ H ₁₆	0.21±0.005

Методом сдвига равновесия определено, что в процессе экстракции преимущественно экстрагируется соединение со стехиометрическим соотношением $\text{M:L} = 1:2$. При достижении концентрации экстрагента 0.1

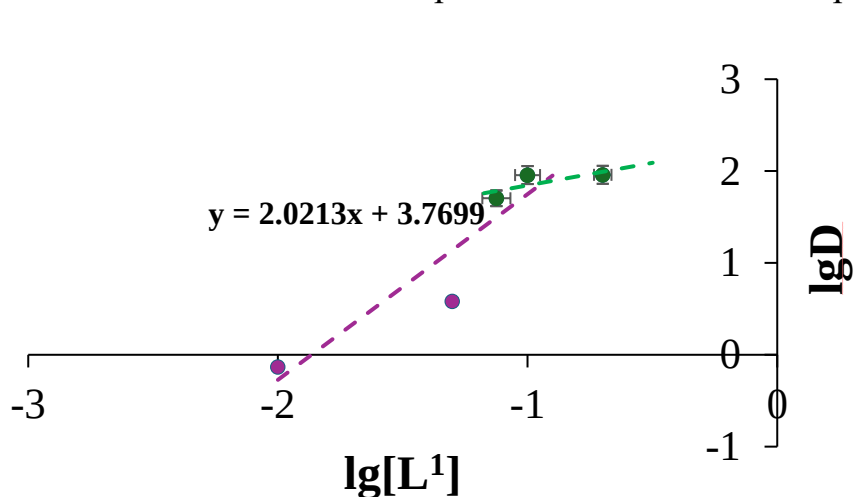


Рис. 9. Зависимость коэффициента распределения UO_2^{2+} от концентрации лиганда L^1 в хлороформе при экстракции из водных растворов 0.375 моль/л HNO_3 .

$\text{SF}_{\text{UO}_2^{2+}/\text{Lu}^{3+}} = 47.6$, что хорошо соотносится с рассчитанной селективностью комплексообразования в процессе определения констант устойчивости комплексов ($\text{Sel.}(\text{UO}_2^{2+}) > 95\%$). Это, по-видимому, связано с более

моляр/л значение коэффициента распределения $D_{\text{UO}_2^{2+}} = 90.49$ (табл. 5) и кривая изотермы экстракции входит в область насыщения (рис. 9). Коэффициент разделения пары $\text{UO}_2^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ $\text{SF}_{\text{UO}_2^{2+}/\text{Ce}^{3+}} = 381$, а пары $\text{UO}_2^{2+}/\text{Lu}^{3+}$

подходящей структурой лиганда для образования устойчивых комплексов уранила.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ С ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

5.1 Структура комплексных соединений f-элементов с 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном L

В работе синтезировано 23 новых комплекса всех элементов ряда РЗЭ(III), за исключением Sc(III) и La(III), с лигандом L. По данным РСА, все полученные соединения являются металл-органическими координационными полимерами (МОКП) двух видов – 2D и 3D (табл. 6).

Таблица 6. Состав синтезированных 2D и 3D МОКП в зависимости от иона металла и использованных в процессе синтеза растворителей.

Ион металла	Тип смеси растворителей	
	CH ₃ CN:Tol:EtOH	Tol:EtOH
Y ³⁺	—	[Y ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·8.64nH ₂ O (13)
Ce ³⁺	[CeL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nMeCN (14)	[CeL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nEtOH (15)
Pr ³⁺	[PrL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nH ₂ O* (18)	[PrL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nEtOH (17)
Nd ³⁺	—	[NdL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nEtOH (19) [Nd ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n * (1)
Sm ³⁺	[SmL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nMeCN (16)	[Sm ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·12.2nH ₂ O (2)
Eu ³⁺	—	[EuL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nEtOH (20)
Gd ³⁺	[Gd ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n * (3)	[Gd ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·11.8nH ₂ O (4)
Tb ³⁺	[Tb ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·6.3nH ₂ O (5)	—
Dy ³⁺	[Dy ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·8.1nH ₂ O (6) [(Dy _{0.07} Lu _{0.93}) ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·3.48nH ₂ O (6a) [(Dy _{0.03} Y _{0.97}) ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·7.68nH ₂ O (6б)	—
Ho ³⁺	[Ho ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·10.7nH ₂ O (7)	[Ho ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n * (8)
Er ³⁺	—	[Er ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n * (9)
Tm ³⁺	—	[Tm ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·10.3nH ₂ O (10)
Yb ³⁺	[Yb ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·6nH ₂ O (11) [(Yb _{0.16} Y _{0.84}) ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·7.62nH ₂ O (11a)	—
Lu ³⁺	—	[Lu ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n * (12)

* Состав определен по данным РФА и элементного анализа.

Все 3D МОКП имеют состав [Ln₂L₃(NO₃)₆]_n·xnH₂O (Ln(III) = Y, Nd, Sm, Gd-Lu; Ln:L = 1:1.5; значения x представлены в таблице 6). Рассмотрим строение полученных МОКП на примере соединения Gd 4. Каждый атом Gd(III) связан с тремя лигандами L и тремя нитратными анионами (рис. 10А). В координационную сферу Gd(III) входят три фосфорильных атома О и шесть атомов О трех бидентатных NO₃⁻ анионов. Координационное число (КЧ) равно 9. Полиэдр близок к трехшапочной тригональной призме. Каждый лиганд L служит мостиком между двумя атомами металла, образуя 3D каркас (рис. 10Б).

Цериевая подгруппа РЗЭ(III) образует 2D МОКП типа [LnL₂(NO₃)₃]_n·2nS (Ln(III) = Ce-Nd, Sm, Eu; Ln:L = 1:2; значения S представлены в таблице 6).

Соединения цериевой подгруппы кристаллизуются в двух пространственных группах: $Pbcn$ ($Ln(III) = Ce, Sm$; $S = MeCN, EtOH$) и $P2_1/c$ ($Ln(III) = Pr, Nd, Eu$; $S = EtOH$). Топологически строение двух модификаций одинаково, поэтому рассмотрим строение полученных 2D МОКП на примере соединения $[SmL_2(NO_3)_3]_n \cdot 2nMeCN$ (**16**). Каждый атом $Sm(III)$ связан с четырьмя лигандами L и тремя нитратными анионами (рис. 10В). В координационную сферу $Sm(III)$ входят четыре фосфорильных атома O молекул лиганда L и шесть атомов O трех бидентатных NO_3^- анионов. КЧ равно 10, полиэдр промежуточный между двушапочной квадратной антипризмой $J17$ и сфенокроной $J87$. В данном случае, когда с атомом металла связываются 4 молекулы фосфорилподанда L , мостиковая функция лиганда связывает структурные единицы в 2D слоистый каркас (рис. 10Г).

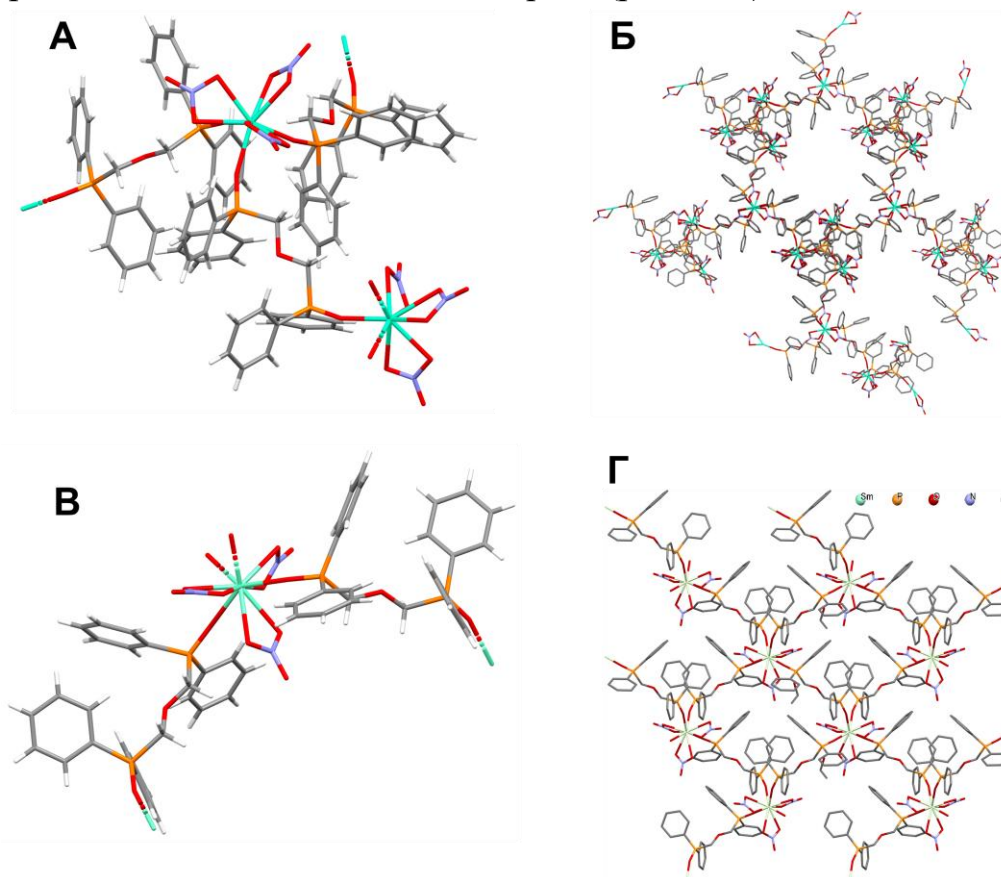


Рис. 10. Фрагмент МОКП Gd **4** (А; Н атомы опущены, фенильные фрагменты лиганда L показаны как $C(1,7)$); строение 3D МОКП, проекция вдоль $[111]$ (Б); структура 2D слоистого МОКП Sm **16** (В); взаимное расположение слоев в структуре **16** (Г).

Согласно данным РФА, все синтезированные МОКП являются однофазными, и их полученные дифрактограммы хорошо согласуются с теоретическими. Во всех синтезированных соединениях содержится различное количество разупорядоченных молекул растворителя (ацетонитрил, этанол, вода), занимающих полости в МОКП. При 296 К (~30% влажности) происходит десольватация МОКП с сохранением метрики каркаса.

ИК-спектры лиганда и МОКП: интенсивная полоса $\nu(P=O)$ расположена около 1198 см^{-1} в спектре некоординированного лиганда L . Она смещена до 1153 см^{-1} в спектрах 3D и до 1162 см^{-1} в спектрах 2D МОКП, что, вероятно,

связано с образованием связи $P=O \rightarrow L_n$ различной длины (~ 2.426 Å в 3D и ~ 2.392 Å в 2D МОКП). В области $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ в спектрах МОКП наблюдаются деформационные колебания дифенилфосфорильных концевых групп $\delta(\text{PhPO})$, $\delta(\text{CPO})$. В спектре лиганда в этой области четыре полосы при $530, 512, 481$ и 470 см^{-1} . В 3D МОКП две интенсивные полосы при 532 и 500 см^{-1} , в отличие от 2D, где наблюдаются полосы при $531, 522, 513, 499$ и 485 см^{-1} . По данным РСА, в 3D МОКП присутствуют два кристаллографически независимых фенильных фрагмента, а в 2D – четыре, чем объясняется различие в ИК-спектрах.

ЯМР спектроскопия является одним из методов предварительного тестирования магнитных свойств координационных соединений. Все представители ряда РЗЭ(III), кроме лантана, иттрия и лютеция, являются парамагнитными. Парамагнитные сдвиги строго индивидуальны для каждого металла. Комплекс иттербия демонстрирует поведение, отличное от поведения парамагнитного комплекса диспрозия: сигнал в спектре ЯМР ^{31}P смещается в слабое поле и сужается. Аналогичные изменения наблюдаются и в спектре ЯМР ^1H .

Изучена термическая стабильность 2D и 3D МОКП. На термограмме МОКП Sm **2** на кривой ДСК эндотермический эффект с минимумом при 117°C соответствует удалению 3.5 внешнесферных молекул H_2O . На термограмме МОКП Pr **17** на кривой ДСК эндотермический эффект с минимумом при 178°C соответствует удалению 2.6 молекул EtOH. Для МОКП Tm **10** эндотермический эффект с минимумом при 172°C соответствует удалению 6.4 молекул H_2O . Установлено, что процесс нагрева способствует активации обширных полостей МОКП за счет удаления внешнесферных молекул растворителей. Температуры разложения полученных соединений лежат в интервале от 260 до 280°C .

5.2 Структура координационных соединений f-элементов с дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксидом L^1 и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновой кислотой L^2

Комплексы уранила с L^1 и L^2 синтезированы взаимодействием нитрата уранила с соответствующими лигандами L^1 и L^2 из смеси этанола и воды (рис. 11) Получены соединения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2L^1$ (**I**) и $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3\text{HL}^2]\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**II**) с лигандами L^1 и L^2 соответственно.

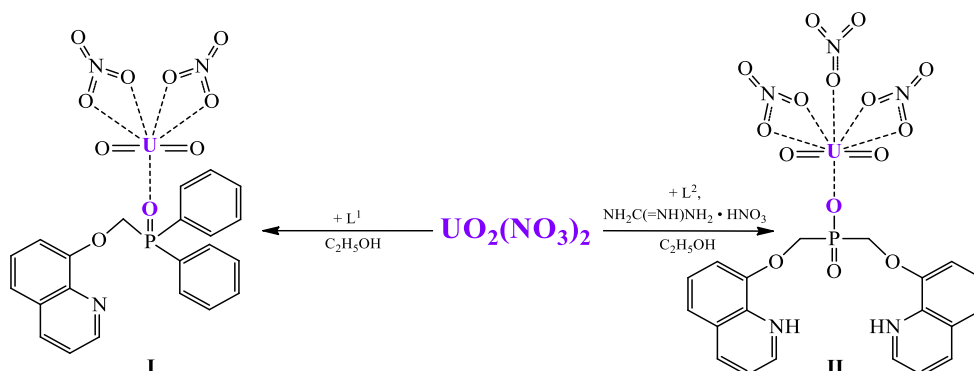


Рис. 11. Схема синтеза **I** и **II**.

Кристаллы комплекса уранила с L^1 **I**, пригодные для РСА, выделить не удалось, поэтому структура установлена на основе данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и DFT-расчетов.

По данным РСА, структура **II** образована нейтральным комплексом $[UO_2(NO_3)_3HL^2]$ (рис. 12А) и внешнесферными молекулами HNO_3 и H_2O . Комплекс обладает кристаллографической симметрией m , на зеркальной плоскости расположены атомы U(1), P(1), O(1,2,4) и координированный NO_3^- анион. Молекула HNO_3 полностью разупорядочена вокруг плоскости m , атом O и один из атомов H кристаллизационной молекулы H_2O расположены на плоскости m , а второй атом H разупорядочен вокруг нее. Гидроксихинолиновые фрагменты лиганда L^2 в соединении $[UO_2(NO_3)_3L^2] \cdot HNO_3 \cdot H_2O$ участвуют в стекнинг-взаимодействии с образованием 1D-цепочек (рис. 12Б). Длина связи U-O(P-OH) 2.307 Å, угол UOP 168.3 °; длина связи между атомами U и O бидентатного нитрат-аниона 2.520 Å, монодентатного 2.528 Å.

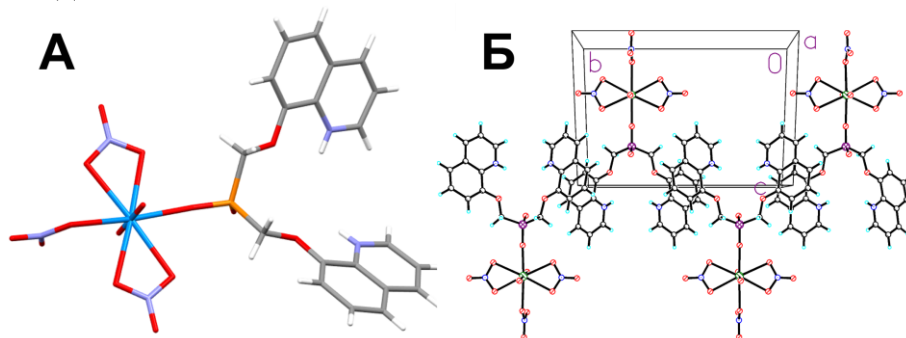


Рис. 12. Фрагмент структуры $[UO_2(NO_3)_3L^2] \cdot HNO_3 \cdot H_2O$ (А); образование 1D цепочки комплексом **II** (Б).

По данным DFT-расчетов, в комплексе **I** связь металл-лиганд осуществляется через фосфорильный кислород лиганда L^1 (рис. 13А). В координационную сферу уранила также входят 4 атома кислорода двух бидентатных NO_3^- -анионов. В случае комплекса **II** минимум энергии достигается при геометрии комплекса, отличной от РСА: с уранилом координируются лиганд через атом кислорода депротонированной фосфинатной группы, один бидентатный и два монодентатных нитрат-аниона также через атомы кислорода (рис. 13Б).

В ИК-спектре **I** полоса $\nu(P=O)$ претерпевает низкочастотное смещение почти на 30 cm^{-1} по сравнению с L^1 и наблюдается около 1156 cm^{-1} в виде интенсивной полосы. Это свидетельствует о координации L^1 через фосфорильный атом кислорода. Полоса $\nu(Ph_{HQ}-O)$ смещается в высокочастотную область: от 1255 в случае L^1 до 1260 cm^{-1} в спектре **I**. Следовательно, атом кислорода фрагмента 8-HQ в координации не участвует. Валентным колебаниям катиона UO_2^{2+} соответствует новая по сравнению со спектром L^1 интенсивная полоса около 935 cm^{-1} . К полосам поглощения бидентатно координированных групп NO_3^- в ИК-спектре комплекса **I** относятся частоты 1463 ($\nu(NO)$), 1298 ($\nu_{as}(NO_2)$), 1029 ($\nu_s(NO_2)$) и 826 cm^{-1} $\delta(NO_3)$.

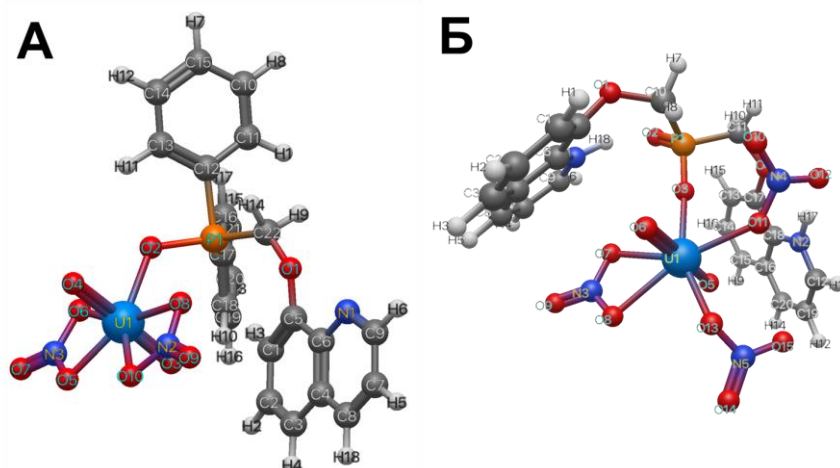


Рис. 13. Оптимизированная структура комплекса **I** (А); **II**, расчет структуры с минимумом энергии (Б).

В ИК спектре **II** в отличие от спектра L^2 полосы становятся более узкими и четкими. Заметное ($\sim 40\text{ см}^{-1}$) понижение частоты колебания фосфорильной группы $\nu(\text{P}=\text{O})$ в спектре **II** по сравнению со спектром L^2 с 1192 до 1153 см^{-1} можно объяснить образованием более прочной связи $\text{P}=\text{O}$, которая в свободном лиганде имела, по-видимому, усредненный характер между двойной и одинарной за счет делокализации протона между двумя атомами кислорода. Новая по сравнению со спектром L^2 полоса выше средней интенсивности при 933 см^{-1} обусловлена присутствием катиона UO_2^{+2} . К полосам поглощения моно- и бидентатно координированных NO_3^- групп в ИК-спектре **II** относятся частоты 1486 и $1463\text{ см}^{-1}(\nu(\text{NO}))$, 1303 и $1286(\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2))\text{ см}^{-1}$, $1033(\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2))$ и $829\text{ см}^{-1}\delta(\text{NO}_3)$.

Для дополнительной характеристики комплекса **I** зарегистрированы его спектры ЯМР ^1H и ^{31}P . Сигнал ЯМР ^{31}P смещен в слабое поле примерно на 1 м.д. по сравнению со спектром свободного лиганда L^1 . В ЯМР спектре ^1H комплекса **I** сигналы остаются практически не смещенными по сравнению с L^1 . Все сигналы в комплексе слегка расширены. Таким образом, можно предположить, аналогично данным ИК-спектроскопии, что катион уранила связывается с L^1 только через фосфорильную группу, что согласуется с данными DFT-расчетов.

6. СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОКП РЗЭ(III) С 1,3-БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)-2-ОКСАПРОПАНОМ **L**

6.1 Исследование адсорбционных свойств

Исследована адсорбция CO_2 с помощью 2D $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3]_n \cdot 2n\text{EtOH}$ (**17**) и 3D $[\text{Tm}_2\text{L}_3(\text{NO}_3)_6]_n \cdot 10.3n\text{H}_2\text{O}$ (**10**) МОКП. 3D МОКП **10** имеет типичную изотерму для микропористых материалов, тогда как 2D полимер **17** демонстрирует изотерму линейной зависимости, обычно наблюдающуюся для материалов, не содержащих микропор (рис. 14). Удельный объем микропор для МОКП Tm **10** и Pr **17**, полученный по изотермам адсорбции CO_2 , составляет 0.125 и $0.027\text{ см}^3/\text{г}$ соответственно, что соотносится с данными РСА

(3513 и 799 Å³ – объем пор образцов **10** и **17**). Измеренные удельные площади поверхности полимеров **10** и **17** равны 120 и 13 м²/г.

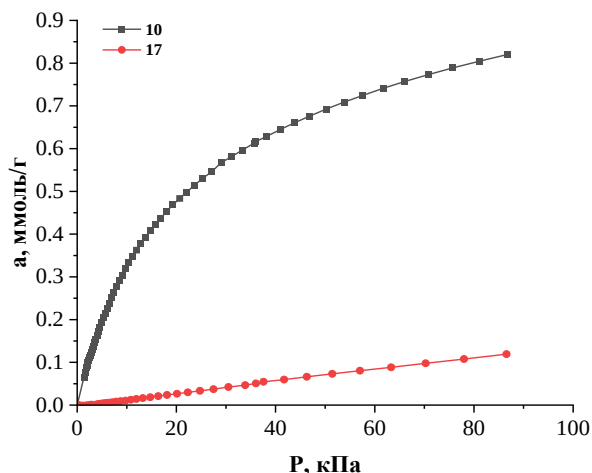


Рис. 14. Изотермы адсорбции CO₂ для МОКП Тm **10** и Pr **17**, полученные при 273 К.

6.2 Исследование магнитных свойств

Определена зависимость магнитной восприимчивости комплексов [Dy₂L₃(NO₃)₆]_n·8.1nH₂O и [Yb₂L₃(NO₃)₆]_n·6nH₂O от температуры в постоянном магнитном поле. Также исследовано их поведение в переменном магнитном поле до 5000 Э. Установлено, что соединение Dy(III) не проявляет медленную магнитную релаксацию, что может быть связано с взаимодействиями между парамагнитными центрами комплекса. Поэтому синтезированы диамагнитно разбавленные комплексы [(Dy_{0.07}Lu_{0.93})₂L₃(NO₃)₆]_n·3.48nH₂O и [(Dy_{0.03}Y_{0.97})₂L₃(NO₃)₆]_n·7.68nH₂O, но диамагнитное разбавление не оказало влияния на магнитную восприимчивость. Для комплекса Yb(III) медленная магнитная релаксация наблюдается в магнитном поле напряженностью 2500Э ($\tau_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ с, $\Delta E/k_B = 24$ К). Для проверки проявления свойств мономолекулярных магнитов синтезирован диамагнитно разбавленный комплекс [(Yb_{0.16}Y_{0.84})₂L₃(NO₃)₆]_n·7.62nH₂O. Установлено, что значительных изменений в поведении комплекса, диамагнитно разбавленного Y(III), нет; также наблюдается медленная магнитная релаксация: $\tau_0 = 2.2 \cdot 10^{-8}$; $\Delta E/k_B = 25.1$ К. Вероятно, в случае Yb(III) трехшапочная тригональная призма является более предпочтительным полиэдром для проявления магнитных свойств его соединений, чем для Dy(III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы синтезированы новые фосфорилсодержащие органические соединения, обладающие селективностью по отношению к катионам f-элементов. На основе совокупности данных физико-химических исследований определены закономерности связывания f-элементов рассматриваемыми лигандами, позволяющие разрабатывать технологические решения по определению, выделению и разделению.

ВЫВОДЫ

1. Предложены методики синтеза фосфорилсодержащих производных 8-гидроксихинолина. Два новых лиганда – дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксида (L^1) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновая кислота (L^2) – синтезированы путем реакции 8-гидроксихинолина с тозилатом дифенилфосфорилметанола и бис(хлорметил)фосфиновой кислотой соответственно в присутствии карбоната цезия в качестве основания. Впервые получены три кристаллические структуры L^1 с различным пространственным расположением фрагментов 8-гидроксихинолина и внешнесферных молекул растворителей.
2. Определены константы устойчивости комплексов катионов f-элементов с 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном (L) в ацетонитриле. В растворе преимущественно образуются комплексы $Ln^{3+}L$ и $Ln^{3+}L_2$, устойчивость которых возрастает в ряду Ce^{3+} , Tb^{3+} и Lu^{3+} , достигая значения $\log\beta(Lu^{3+}L_2) = 11.1 \pm 1.2$. С лигандами L^1 и L^2 катионы f-элементов в этаноле образуют комплексы с соотношением M:L = 1:1. Комплексы уранила обладают большей устойчивостью ($\log K(UO_2^{2+}L^1) = 3.90 \pm 0.15$; $\log K(UO_2^{2+}L^2) = 3.13 \pm 0.10$), чем катиона лютеция ($\log K(Lu^{3+}L^1) = 2.26 \pm 0.23$), что приводит к высокой селективности комплексообразования L^1 с UO_2^{2+} по сравнению с Lu^{3+} .
3. Лиганд L, использованный в качестве активного компонента пластифицированный полимерной мембраны ионоселективного электрода (ИСЭ), проявил потенциометрическую селективность к катионам лютеция в ряду РЗЭ(III). Предел обнаружения равен $9.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Лиганд L^1 проявил потенциометрическую селективность к уранилу в присутствии катионов РЗЭ(III), щелочных и щелочноземельных металлов, предел обнаружения ИСЭ – $8.1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Обнаруженная селективность лигандов L и L^1 согласуется с величинами констант устойчивости комплексов.
4. Исследования экстракционной способности L по отношению к катионам f-элементов в присутствии ионных жидкостей показали, что использование смеси L с C_4mimTf_2N в хлороформе приводит к значительному увеличению значения коэффициента разделения $SF_{Lu/Ce}$ до 110.38 по сравнению с использованием L без ионных жидкостей ($SF_{Lu/Ce} = 2.19$). Экстрагент L^1 извлекает менее 50% Ce^{3+} и Lu^{3+} из водной фазы в органическую, в отличие от лиганда L, что согласуется с полученными значениями констант устойчивости для комплексов с L и L^1 . В процессе экстракции с помощью L^1 извлекается комплекс уранила с соотношением M: L^1 = 1:2, значение коэффициента распределения $D = 3.81$. Значение $SF_{UO_2^{2+}/Lu^{3+}} = 47.6$, что хорошо соотносится с рассчитанной селективностью комплексообразования и результатами потенциометрических исследований.
5. Впервые были синтезированы 23 координационных соединения всех элементов ряда РЗЭ(III), за исключением Sc(III), La(III) и Pm(III), с лигандом L. Полученные комплексы являются 2D и 3D металл-органическими координационными полимерами (МОКП). По результатам PCA, для РЗЭ(III)

иттриевой подгруппы, с меньшим радиусом, характерно образование только 3D МОКП в различных условиях синтеза, в то время как среди цериевой подгруппы металлы с большим радиусом Ce(III) и Pr(III) образуют только 2D полимеры, а Sm(III), Eu(III) и Nd(III) могут образовывать как 2D, так и 3D в зависимости от используемой системы растворителей. Для уранила с лигандами L^1 и L^2 найдены условия получения координационных соединений $UO_2(NO_3)_2L^1$ (I) и $[UO_2(NO_3)_3HL^2] \cdot HNO_3 \cdot H_2O$ (II).

6. Показано, что процесс нагревания способствует удалению внешнесферных молекул растворителя из пор и активации структуры 3D МОКП с L, для которых с помощью адсорбции CO_2 методом БЭТ определена удельная площадь поверхности – $120 \text{ м}^2/\text{г}$. Проведенные исследования магнитной восприимчивости для комплексов Dy(III), Yb(III) с L и их диамагнитно разбавленных аналогов показали, что медленную магнитную релаксацию проявляет комплекс Yb(III) в магнитном поле с напряженностью 2500 Э , $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, $\Delta E/k_B = 24 \text{ К}$.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. **Slobodskaia S.S.**, Tsebrikova G.S., Solov'ev V.P., Ivanova I.S., Pyatova E.N., Baulin V.E., Safiulina A.M., Tsivadze A.Yu. Effect of the stability of 1,3-bis(diphenylphosphoryl)-2-oxapropane complexes on the separation of lanthanide ions and their detection // *Dalton Transactions*. – 2024. – Vol. 53. – P. 17361-17369.
2. **Slobodskaia S.S.**, Efimov N.N., Galkina A.S., Tsebrikova G.S., Ilyukhin A.B., Ivanova I.S., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. Magnetic properties of 3D lanthanide complexes with 1,3-bis(diphenylphosphoryl)-2-oxapropane: The slow magnetic relaxation of Yb^{3+} compounds // *New Journal of Chemistry*. – 2025. – Vol. 49. – No. 18. – P. 7451-7458.
3. **Slobodskaia S.S.**, Tsebrikova G.S., Ivanova I.S., Solov'ev V.P., Ilyukhin A.B., He T., Pyatova E.N., Galkina E.N., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. Phosphoryl-containing derivatives of 8-hydroxyquinoline for the selective detection of uranyl cations // *New Journal of Chemistry*. – 2025. – Vol. 49. – P. 13527-13538.
4. **Slobodskaia S.S.**, Tsebrikova G.S., Ilyukhin A.B., Ivanova I.S., Pyatova E.N., Grinchenko A.E., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. Lanthanide-based MOFs derived from 1,3-bis(diphenylphosphoryl)-2-oxapropane. // *Dalton Transactions*. – 2026. – Vol. 55. – P. 10441-10451.

Тезисы докладов на конференциях:

1. **Слободская С.С.**, Цебрикова Г.С., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Новые лантанид-содержащие металл-органические координационные полимеры на основе фосфорилподандов // Тезисы докладов XVI конференции молодых ученых, аспирантов и студентов

ИФХЭ РАН «Физикохимия-2021». Россия, Москва, 6–10 декабря 2021 г., с. 51–52.

2. **Слободская С.С.,** Цебрикова Г.С., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Металл-органические координационные полимеры на основе фосфорилподандов и редкоземельных элементов // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», секция «Химия». Россия, Москва, 11–22 апреля 2022 г., с. 370.

3. **Слободская С.С.,** Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Степанов С.И., Цивадзе А.Ю. Комплексообразование лантанидов с 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном // Сборник тезисов докладов XVII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2022». Россия, Москва, 5–12 декабря 2022 г., с. 64–65.

4. **Слободская С.С.,** Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Координационные полимеры редкоземельных элементов с 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023», секция «Химия». Россия, Москва, 10–21 апреля 2023 г., с. 431.

5. **Slobodskaja S.S.,** Tsebrikova G.S., Solov'ev V.P., Ilyukhin A.B., Ivanova I.S., Pyatova E.N., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. Complexing properties of some phosphoryl podands towards rare earth elements // Abstracts of the Third China-Russia Forum on Science and Technology: «Science-Intensive Technologies: from Research to Applications». Harbin, P.R. China, 23–25 October 2023. P. 55–56.

6. **Слободская С.С.,** Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Сафиулина А.М., Степанов С.И., Цивадзе А.Ю. Комплексообразующие свойства 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана по отношению к редкоземельным элементам // Сборник тезисов докладов XVIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2023», секция «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем». Россия, Москва, 4–8 декабря 2023 г., с. 49–50.

7. **Слободская С.С.,** Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Сафиулина А.М., Цивадзе А.Ю. Комплексообразующие и экстракционные свойства 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана по отношению к редкоземельным элементам // Тезисы докладов XXII Менделеевского съезда. Российско-Китайский симпозиум по селективным технологиям разделения близких по свойствам веществ. Россия, федеральная территория «Сириус», 7–12 октября 2024 г., с. 86 (Т.5).

8. **Слободская С.С.,** Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Фосфорорганические лиганды для извлечения и определения f-элементов // Сборник тезисов докладов XIX конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2025». Москва, Россия, 17–21 февраля 2025, с. 40–41.

9. **Слободская С.С.**, Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Фосфорорганические лиганды для селективного связывания f-элементов // Материалы XXIX Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Казань, Россия, 23–27 июня 2025 г., с. 213.
10. **Слободская С.С.**, Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Применение фосфорилсодержащих лигандов в процессах определения, выделения и разделения f-элементов // Сборник тезисов докладов XX конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2026», секция «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем». Россия, Москва, 16–20 февраля 2026 г, с. 48–49.