

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии наук (ИФХЭ РАН)

На правах рукописи

Слободская Серафима Сергеевна

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

1.4.4 – Физическая химия
1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
академик РАН, доктор химических наук, профессор
Цивадзе Аслан Юсупович;
кандидат химических наук
Цебрикова Галина Сергеевна

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1. Общая характеристика f-элементов и их специфика	13
1.1 Электронное строение f-элементов и его влияние на процессы выделения	13
1.2 Применение f-элементов	15
1.3 Методы выделения и разделения f-элементов.....	18
2. Органические C-,H-,N-,O-,P-содержащие лиганды как экстрагенты для извлечения и разделения f-элементов.....	23
2.1 Классификация экстрагентов	23
2.2 Фосфороорганические соединения как нейтральные и кислые экстрагенты	24
3. Фосфорилподанды в качестве комплексообразующих агентов.....	33
4. 8-Гидроксифинолин и его производные в качестве комплексообразующих агентов ..	37
5. Роль ионных жидкостей в процессе комплексообразования f-элементов.....	41
6. Металл-органические координационные полимеры f-элементов	45
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	51
1. Исходные реагенты и физико-химические методы.....	51
2. Методики синтеза органических соединений	55
3. Определение констант устойчивости	57
4. Исследование ионоселективных свойств	62
5. Экстракционные исследования	65
6. Методики синтеза координационных соединений f-элементов	66
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	69
1. СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДОВ	69
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ С ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ	84
2.1 Константы устойчивости комплексов с 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном L	84
2.2 Константы устойчивости комплексов с дифенил((8-оксифинолил)метил)фосфиноксидом L ¹ и бис((8-оксифинолил)метил)фосфиновой кислотой L ²	89
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ	95
3.1 Ионоселективные свойства 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана L	96
3.2 Ионоселективные свойства дифенил((8-оксифинолил)метил)фосфиноксида L ¹	97
4. ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ.....	100

4.1 Оценка экстракционной способности 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана L	100
4.2 Оценка экстракционной способности дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксида L ¹	105
5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ С ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ	108
5.1 Структура комплексных соединений f-элементов с 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном L	108
5.2 Структура координационных соединений f-элементов с с дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксидом L ¹ и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновой кислотой L ²	136
6. СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОКП РЗЭ(III) С 1,3-БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)-2-ОКСАПРОПАНОМ L.....	148
6.1 Исследования адсорбционных свойств.....	148
6.2 Исследование магнитной восприимчивости	150
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	166
ВЫВОДЫ	166
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	169
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	196

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Соединения f-элементов играют важную роль в развитии современных технологий и находят применение в различных областях науки и техники: в микроэлектронике [1,2], спинтронике [3,4], катализе [5,6], металлургии [7]. Уран и плутоний в ядерной энергетике являются основными компонентами топлива [8–12], а РЗЭ(III) используются в качестве функциональных добавок [13,14] для варьирования характеристик получаемых керамических таблеток и формирования топлива с выгорающим поглотителем [15,16]. Многие изотопы f-элементов нашли применение в ядерной медицине для диагностики и терапии различных заболеваний [17]. Благодаря особенностям электронного строения f-элементов их соединения способны проявлять магнитные свойства постоянных [18,19] и мономолекулярных магнитов (SMM) [20,21]. 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 [22] и компонентов сорбционных материалов, используемых для выделения катионов металлов [23]. Органические лиганды также используются в качестве активных компонентов потенциометрических сенсоров [24,25] и мембран [26], предназначенных для обнаружения и выделения f-элементов; формируют координационное окружение металлоцентров в катализаторах [5,27], 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 [28–31]. Так, три-н-бутилфосфат на протяжении многих десятков лет является основой технологической схемы по переработке металлургических концентратов и отработавшего ядерного топлива [32]. 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 [33], щелочных [34] и щелочноземельных металлов [35], эффективно экстрагируют платину [36], америций и европий [37].

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 [38,39], включая f-элементы [40]. 8-HQ и его комплексные соединения используются в качестве антимикробных [41,42] и противогрибковых [43] средств благодаря высокой биосовместимости. Производные 8-HQ применяются в качестве экстрагентов и компонентов сорбентов для разделения металлов [41,45,46], а также в аналитической химии в качестве комплексонов [38,46,47]. 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 (L^1) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновой кислотой (L^2) (рис. 1).

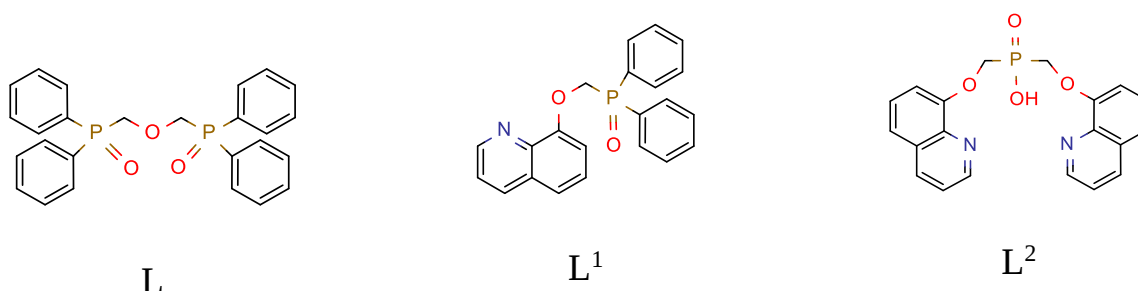


Рис. 1. Структурные формулы фосфорилсодержащих лигандов.

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 (L^1) и бис((8-

- оксихинолил)метил)фосфиновой кислотой (L^2), наработка 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана (L).
2. Определение состава комплексов катионов f-элементов с лигандами L , L^1 , L^2 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 , L^1 и L^2 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 (L^1) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновая кислота (L^2).
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 L^1 и L^2 .
3. Разработаны лютеций- и уранил-селективные мембранные электроды на основе фосфорилсодержащих соединений L и L^1 соответственно.

4. Найдены условия экстракционного разделения пары лантанидов $\text{Lu}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 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 L^1 и оценена возможность разделения пары $\text{UO}_2^{2+}/\text{Lu}^{3+}$. Установлено соотношение M:L в экстрагируемом соединении уранила.
5. Определены условия синтеза координационных соединений уранила с лигандами L^1 и L^2 . 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]имид 1-бутил-3-метилимидазолий, могут быть

использованы для разделение ионов Lu^{3+} и Ce^{3+} с коэффициентом разделения $\text{SF} = 110.4$. Экстрагент L^1 пригоден для разделения $\text{UO}_2^{2+}/\text{Lu}^{3+}$ ($\text{SF} = 42.3$). 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 CHROMEQUI для определения составов и констант устойчивости комплексов.
3. Данные потенциометрической селективности и экстракционной способности лигандов L и L^1 по отношению к катионам РЗЭ(III) и уранила. Взаимосвязи между полученными константами устойчивости комплексов и селективностью связывания РЗЭ(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.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Общая характеристика f-элементов и их специфика

1.1 Электронное строение f-элементов и его влияние на процессы выделения

Лантаниды (Ln) и актиниды (An) – это элементы, которым характерно последовательное заполнение 4f- и 5f-подуровней при сильном экранировании и высокой вырожденности электронов. Электронное строение Ln и An приводит к специфическим магнитным, спектральным и координирующим свойствам, а также определяет сложность их выделения [48–51]. Особую проблему представляет чрезвычайная схожесть химических свойств ионов f-элементов, что требует применения селективных экстрагентов для эффективного их разделения [52–55].

Лантаниды являются частью группы редкоземельных элементов (РЗЭ), в которую традиционно включают Sc, Y, La (d-элементы) и ряд Ce–Lu (f-элементы). Заполнение 4f-орбиталей рассматриваемых элементов происходит на фоне практически неизменной конфигурации внешних 5s, 5p и 6s-электронов [52]. Актиниды – элементы от Ac до Lr, при этом непосредственно к 5f-элементам относятся элементы от Th или Pa до Cm/Bk в зависимости от выбранной систематики [56]. Для них характерно заполнение 5f-орбиталей с участием 6d и 7s-электронов в образовании химической связи. Согласно теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, f-элементы относятся к жестким кислотам, благодаря относительно небольшому размеру иона и большой зарядности [57].

Постепенное увеличение заполнения f-электронных оболочек вызывает специфичное f-сжатие (лантанидное и актинидное) – монотонное уменьшение радиусов атомов и ионов Ln и An по мере увеличения порядкового номера Z. Вследствие этого их атомные и ионные радиусы очень близки, а также координационное поведение схоже, что затрудняет разделение на

индивидуальные элементы. На рисунке 2 показана зависимость атомных и ионных радиусов Ln от порядкового номера Z.

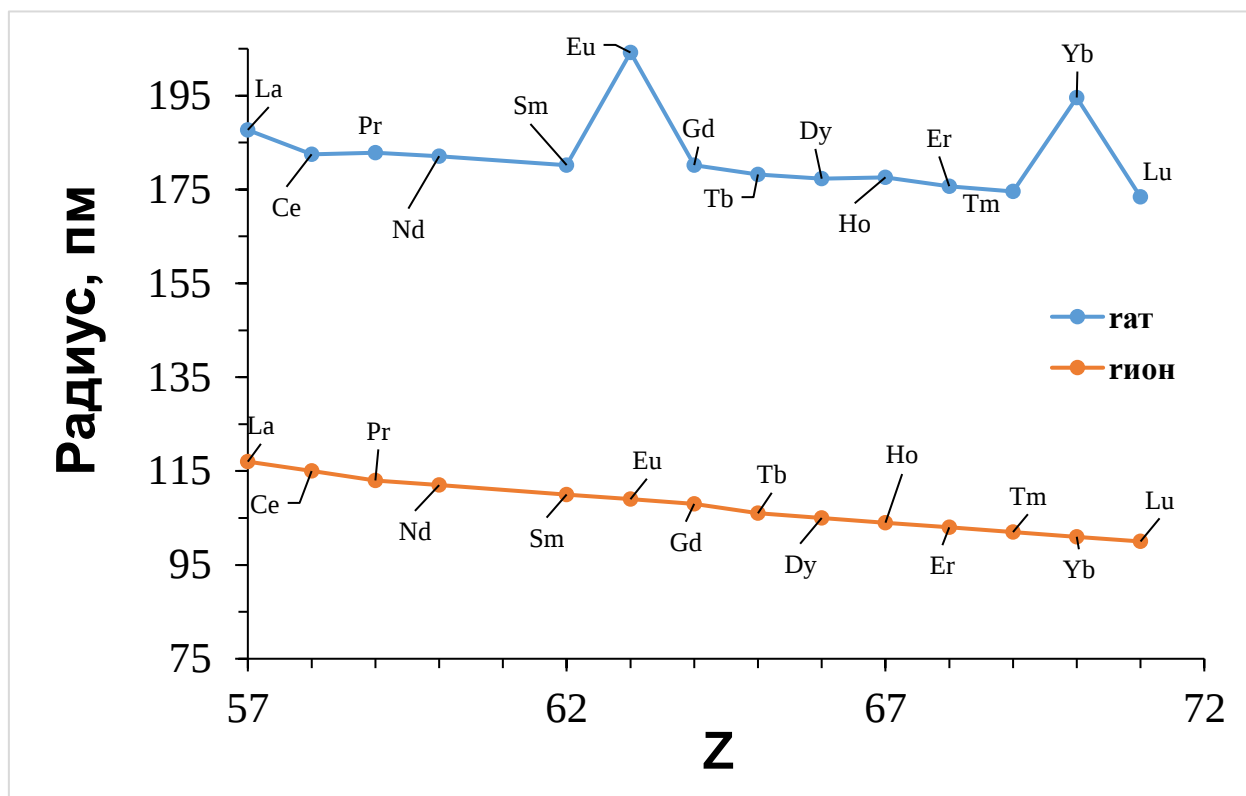


Рис. 2. Схема лантанидного сжатия: уменьшение атомного и ионных радиусов Ln при возрастании порядкового номера Z [52].

Лантанидам характерно преимущественно трёхвалентное состояние и, соответственно, степень окисления – +3. Актинидам, напротив, свойственно разнообразие степеней окисления, что используется в редокс-методах разделения, например: U – +3, +4, +5, +6 ; Np, Pu – +3...+7 в различных средах [58,59]. 5f-Орбитали актинидов условно растянуты в пространстве и обладают более высокой энергией по сравнению с 4f-орбиталями лантанидов, что обуславливает наличие дополнительного ковалентного вклада в комплексообразовании с лигандами [60–62]. Редокс- и комплексообразующие методы можно использовать для разделения актинидов и лантанидов [53,63,64].

1.2 Применение f-элементов

Лантаниды и их соединения используются в различных областях науки и техники. Благодаря высокой магнитокристаллической анизотропии, впервые обнаруженной в 1966 у соединения YCo_5 [18], на основе лантанидов производят постоянные магниты, например, Sm-Co [19,65] и NdFeB [66,67]. Область применения магнитов на основе сплавов лантанидов с d-металлами достаточно широкая: в медицине в аппаратах МРТ [68,69], для производства электродвигателей гибридных и электрических автомобилей, а также наушников, колонок, процессоров, жестких дисков, твердотельных накопителей и других технических устройств [70,71]. На основе соединений лантанидов изготавливают люминофоры [72–75], твердые лазеры [76,77], чипы и полупроводниковые материалы [78–80], они используются в металлургии в качестве легирующих добавок для улучшения свойства конструкционных материалов, например: микродобавки церия в алюминиевые сплавы повышают жаропрочность и коррозионную стойкость [81]. В аналитической химии широко используется твердая мембрана на основе фторида лантана для потенциометрического определения F^- -ионов [82]. Данные элементы нашли широкое применение в катализе: оксид лантана La_2O_3 служит ключевым компонентом цеолитных катализаторов в процессах крекинга нефти [5,83], а соединения неодима и самария катализируют полимеризацию диенов [84–86] и другие органические реакции [6,87,88].

Одной из областей применения f-элементов является ядерная медицина [89–91]. Лантаниды – ключевые элементы тераностики благодаря оптимальным ядерно-физическим свойствам изотопов: ^{177}Lu применяется для бета-терапии с сопутствующей гамма-визуализацией. Препарат [^{177}Lu]Lu-DOTATATE (Lutathera®) одобрен для лечения нейроэндокринных опухолей на основе данных исследования NETTER-1 [92], зарегистрирован патент [93].

Также его активно исследуют для терапии рака предстательной железы [94]. Препараты ^{161}Tb могут стать альтернативой препаратам на основе ^{177}Lu . Данные изотопы обладают аналогичными характеристиками гамма-излучения для визуализации, но ^{161}Tb испускает более эффективные для лечения оже-электроны, что повышает эффективность против микрометастаз, как показано в доклинических исследованиях [95]. Методы его производства и применения также патентованы [96]. Препарат на основе ^{153}Sm (бета-излучатель) [^{153}Sm]Sm-EDTMP (Quadramet®) используется для купирования болевого синдрома при костных метастазах, что подтверждено клиническими испытаниями [97].

В ядерно-топливном цикле лантаниды могут использоваться в качестве компонентов топлива [98,99], в том числе и с выгорающими поглотителями, где добавки Gd_2O_3 или Eu_2O_3 за счет большой величины сечения теплового захвата нейтронов подавляют избыточную реактивность активной зоны, а затем выгорают в процессе кампании, повышая коэффициент использования топлива (>5%) [100,101].

Среди актинидов уран выделяется относительной стабильностью, что обосновывает широту его применения. Он является стратегически важным элементом в современном мире [8,102,103]. Наиболее распространенная область применения урана – изготовление керамических таблеток из диоксида урана в качестве ядерного топлива, но данной областью применение урана не ограничивается. Соединения урана используются и в катализе. Еще в 1967 году описывалось применение фракции нитрида урана в качестве катализатора для синтеза аммиака [104]. При этом авторы ссылаются на подобные исследования, проведенные еще в начале XX века. Однако, данный катализатор обладает довольно низкой площадью поверхности и быстро отравляется кислородом, что делает его менее выигрышным по сравнению с аналогом на основе Fe_3O_4 . В обзорах [27,105–107] описано развитие данной области, несмотря на достаточно распространенные опасения по поводу

радиоактивности элемента, например: применение обедненного диоксида урана для улучшения свойств существующих катализаторов гидрокрекинга нефти (абразив F-10 и молибдат кобальта) [108], успешное применение комплекса трифлата уранила $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$ для гидроксिलирования альдегидов [109]. В ядерной медицине ^{235}U используют для получения ^{99}Mo и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [17] – изотопов, необходимых для сцинтиграфии.

Однако, использование соединений урана в технологии требует тщательного контроля загрязнений окружающей среды, в особенности анализа его содержания в мировом океане [110–113]. Поэтому важен поиск эффективных способов обнаружения урана в водных растворах [112,114]. Также важной задачей является отделение урана от других f-элементов. Эффективное определение, выделение, разделение и переработка f-элементов остаются важными задачами современной науки и технологии. Их решение во многом основано на подходах координационной химии, ключевым аспектом которой является выбор лиганда с оптимальным набором донорных центров, конформационной подвижностью и кислотно-основными свойствами [115,116]. Катионы f-элементов относятся к жёстким кислотам и образуют наиболее устойчивые комплексы с жёсткими донорными атомами. Однако близость электронного строения f-элементов обуславливает сходство их химических свойств, что существенно осложняет процессы их разделения [117–120].

С точки зрения электростатической модели комплексообразования связывание лиганда с катионом металла осуществляется за счет ион-дипольных и ион-индуцированных дипольных взаимодействий. В рамках такого подхода сила взаимодействия определяется зарядом и радиусом иона металла, а также полярностью и поляризуемостью донорного центра лиганда. Для лантанидов вклад электростатической составляющей является определяющим, что обуславливает преимущественно ионный характер координационной связи. В случае актинидов 5f-орбитали в большей степени

участвуют в химическом связывании, что приводит к увеличению доли ковалентного взаимодействия и повышенной чувствительности к природе донорных атомов лиганда. При этом существенное влияние на устойчивость комплексов оказывает поляризуемость донорных центров лиганда, особенно характерная для фосфорсодержащих функциональных групп. Эти особенности лежат в основе современных подходов к селективному разделению лантанидов и актинидов.

1.3 Методы выделения и разделения f-элементов

Выделение элементов из минералов (пример технологической схемы представлен на рисунке 3) или вторичных источников таких, как отработавшие магниты, начинается со стадии добычи и подготовки сырья. Следующий этап – обогащение (концентрирование), после проводят выщелачивание. Далее полученные растворы и пульпы отправляют на стадию выделения и разделение на подгруппы и индивидуальные элементы с помощью гидрометаллургических методов, что является самой сложной стадией технологического процесса. Завершающие этапы – аффинаж и прокаливание полученных солей f-элементов до оксидов или восстановление до металлов [121]. Традиционно стадия концентрирования может включать такие методы, как флотация, гравитационное осаждение или магнитная сепарация. Продукты обогащения выщелачивают водными растворами неорганических кислот или щелочей с целью селективного извлечения f-элементов. Чаще всего для выщелачивания используют такие кислоты, как соляная (HCl), азотная (HNO₃) и серная (H₂SO₄). Растворы, полученные после выщелачивания, направляют на стадию разделения и получения индивидуальных элементов. Основная проблема разделения f-элементов заключается в близости их ионных радиусов, из чего следует их сходная координационная геометрия и стехиометрия комплексов, а также близкие

значения констант устойчивости комплексов и коэффициентов распределения в экстракционных системах, что значительно усложняет процесс разделения, поэтому в технологических процессах используют многоступенчатые каскады, сложные физико-химические операции или же селективные лиганды [52]. Поиск эффективных экстрагентов для селективного связывания f-элементов является актуальной задачей в связи с необходимостью использования данных элементов для технического прогресса.

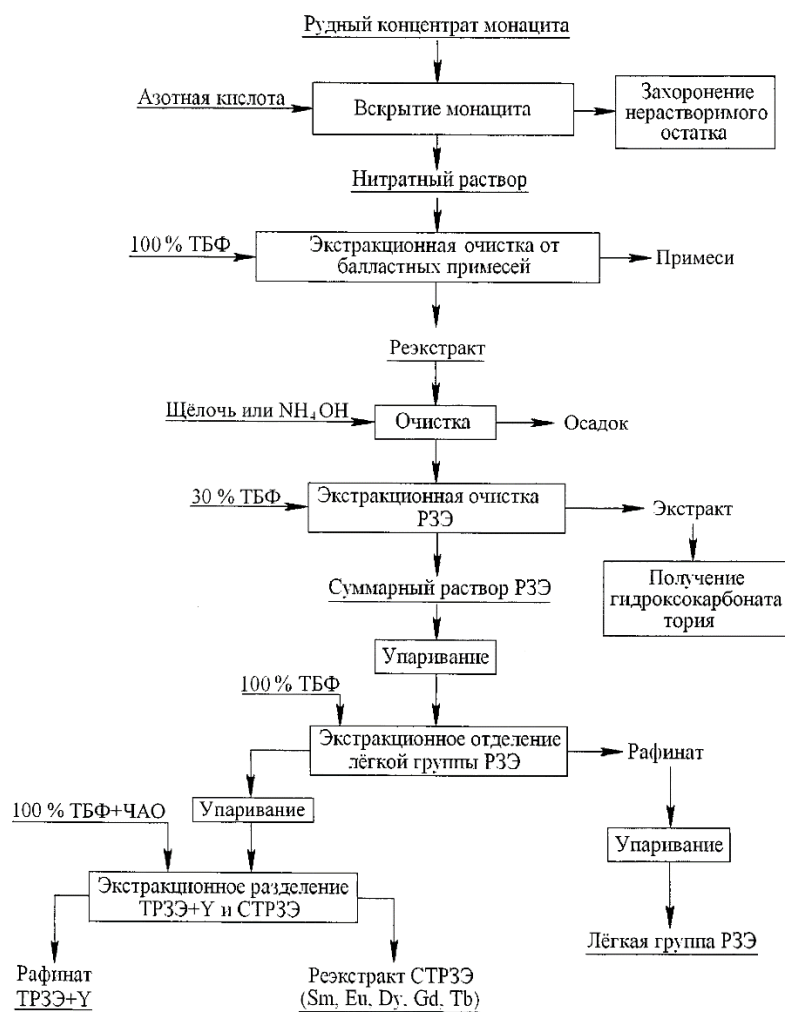


Рис. 3. Технологическая схема способа переработки монацита [122].

Для выделения и разделения f-элементов применяют методы осаждения, жидкостной экстракции, сорбции, мембранной очистки, хроматографии и фракционной кристаллизации. Выбор конкретного подхода определяется

составом перерабатываемого сырья, требуемой степенью разделения элементов и производительностью технологической схемы.

Наиболее простым и изученным методом разделения f-элементов является осаждение их соединений, в частности гидроксидов и ацетилацетонатов, основанное на различиях растворимости при разных значениях pH [52]. Осаждение широко используется на стадиях концентрирования и получения групповых концентратов f-элементов. Основными преимуществами метода являются простота аппаратного оформления, низкая стоимость реагентов и возможность обработки больших объёмов растворов. Вместе с тем низкие коэффициенты разделения существенно ограничивают применение осаждения для получения индивидуальных представителей ряда лантаноидов.

Жидкостная экстракция является одним из основных методов группового и индивидуального разделения f-элементов [123]. Ее преимущества – высокая производительность в непрерывном режиме, возможность многократной регенерации экстрагента и простота оборудования. Значительным недостатком является использование легколетучих растворителей, являющихся пожаро- и взрывоопасными, а также неэкологичность.

Сорбционные методы на основе ионообменных смол находят применение на стадии аффинажа для получения индивидуальных элементов высокой степени чистоты (>99.99%). Гибридом сорбции и хроматографии является экстракционная хроматография с использованием сорбентов импрегнированного типа [124–128], получаемых за счет нековалентного закрепления экстрагента в порах носителя. Данный метод тоже обычно используют для аналитических задач и получения небольших количеств высокочистых f-элементов, в том числе для разделения изотопов [129–133]. Таким образом, жидкостная экстракция оптимальна для интенсификации

массовых процессов, тогда как сорбция используется для финальной стадии рафинирования и получения высокочистых продуктов.

Отдельное направление исследований связано с применением мембранных технологий для выделения и разделения f-элементов [26]. К данной группе относятся процессы нанофильтрации, ультрафильтрации, электродиализа, а также технологии на основе эмульсионных жидких и иммобилизованных жидких мембранах. Разделение компонентов в мембранных системах может осуществляться как за счёт различий в размерах ионов и комплексов, так и вследствие селективного взаимодействия металлов с функциональными группами мембраны. Особый интерес представляют мембраны, модифицированные экстрагентами и комплексообразующими реагентами, поскольку они позволяют сочетать высокую селективность с непрерывным режимом работы. К преимуществам мембранных технологий относятся низкий расход реагентов, отсутствие необходимости использования больших объёмов органических растворителей и возможность интеграции в существующие технологические схемы. Вместе с тем сравнительно невысокая производительность, ограниченный срок службы мембран и сложность масштабирования процессов разделения близких по свойствам лантаноидов и актинидов пока сдерживают их широкое промышленное внедрение.

Альтернативным методом разделения лантанидов и актинидов является фракционная кристаллизация с участием подобранных селективных органических или неорганических лигандов [64]: к раствору, содержащему смесь разделяемых компонентов, добавляют органический лиганд, далее образуются комплексы с различной растворимостью; при охлаждении или изменении состава растворителя кристаллизуется преимущественно комплекс выделяемого элемента; повторная перекристаллизация позволяет получать индивидуальные компоненты высокой степени чистоты. Существенным недостатком данного метода является сложность и дороговизна синтеза лигандов и вытекающая из этого трудность подбора условий

масштабирования технологии. Исследования показывают, что селективная кристаллизация может стать ключевым дополнением к традиционным сорбционным и экстракционным методам, особенно в задачах разделения близких лантанидов и лантанид–актинидных смесей [134–137].

Использование электрохимических методов в процессах разделения f-элементов основано на различии редокс-свойств отдельных элементов [138–140]. Для урана, нептуния и плутония электрохимические методы позволяют осуществлять селективное восстановление или окисление с переходом между различными степенями окисления, что создаёт основу для их последующего разделения в растворах и расплавах. В частности, изменение потенциала системы позволяет селективно осаждать или переводить отдельные актиниды в растворимую форму, отделяя их от РЗЭ(III). Достоинством электрохимических методов является отсутствие необходимости использования больших объёмов органических растворителей и возможность прямого управления процессом через электрические параметры. Однако их промышленное применение ограничено сложностью аппаратного оформления, высокими энергозатратами и необходимостью работы в агрессивных средах при повышенных температурах.

Завершающей стадией является выделение очищенных соединений f-элементов в виде малорастворимых солей – оксалатов, карбонатов или ацетилацетонатов с последующим прокаливанием до оксидов [52]. Таким образом, развитие методов выделения и разделения f-элементов привело к переходу от относительно простых процессов осаждения к высокоселективным схемам, но каждый подход обладает своими достоинствами и ограничениями. Современная тенденция заключается в сочетании методов и дополнении их дизайном новых лигандов (экстрагентов), что постепенно приводит к более эффективному и экологичному выделению f-элементов.

2. Органические C-,H-,N-,O-,P-содержащие лиганды как экстрагенты для извлечения и разделения f-элементов

2.1 Классификация экстрагентов

Существуют различные классификации экстрагентов, например: по количеству донорных групп в структуре – монодентатные и полидентатные, по механизму взаимодействия с экстрагируемым веществом – нейтральные, кислые и основные.

Монодентатные экстрагенты имеют только один донорный атом, например: трибутилфосфат, триоктилфосфиноксид, трибутилфосфиноксид и многие другие. Полидентатные экстрагенты имеют несколько донорных групп. Они могут образовывать хелатные комплексы с металлами, например: этилендиамин, амиды дикарбоновых кислот, краун-эфиры и др.

Авторы [131] дают следующие определения экстрагентам по механизму извлечения металлов из водной фазы. Нейтральные экстрагенты – органические вещества, образующие сольватированные координационные соединения с извлекаемым компонентом за счет донорно-акцепторного механизма образования связей, при этом экстрагируется нейтральная молекула. К классу данных экстрагентов относятся эфиры, кетоны, спирты и нейтральные фосфорорганические соединения. Кислые экстрагенты – обычно это органические кислоты (карбоновые, нафтенные, фосфорорганические), обменивающие протон водорода из кислотной группы на катион металла с образованием в органической фазе нейтрального металл-органического соединения. Основные экстрагенты – это органические основания, для которых механизм экстракции заключается в образовании комплексных анионов металлов. К этой группе экстрагентов относятся органические амины и четвертичные аммониевые основания.

2.2 Фосфороорганические соединения как нейтральные и кислые экстрагенты

Фосфорорганические соединения чаще всего используются в технологиях экстракции f-элементов. Как правило, это означает, что координационное соединение металла, образующееся в растворе, обладает достаточной устойчивостью, поэтому применение таких лигандов не всегда ограничивается исключительно экстракцией.

В качестве экстрагентов f-элементов широко используются такие нейтральные фосфорорганические соединения, как фосфаты $(\text{RO})_3\text{PO}$, фосфонаты $(\text{RO})_2\text{R}'\text{PO}$, фосфинаты $(\text{RO})(\text{R}')_2\text{PO}$ и фосфиноксиды $(\text{R}')_3\text{PO}$ [51]. Эти фосфорорганические соединения, характеризующиеся большей полярностью кислородного атома, вытесняют воду из гидратной оболочки иона, при этом осуществляется непосредственная координационная связь кислорода функциональной группы с ионом металла (сольватный механизм) [51]. Широко известна следующая последовательность изменения экстракционной способности фосфорорганических соединений: фосфат < фосфонат < фосфинат < фосфиноксид [141]. Из нейтральных монодентатных фосфорорганических экстрагентов чаще всего применяются три-*n*-бутилфосфат (ТБФ), триизоамилфосфат (ТиАФ), триоктилфосфиноксид (ТОФО) (рис. 4).

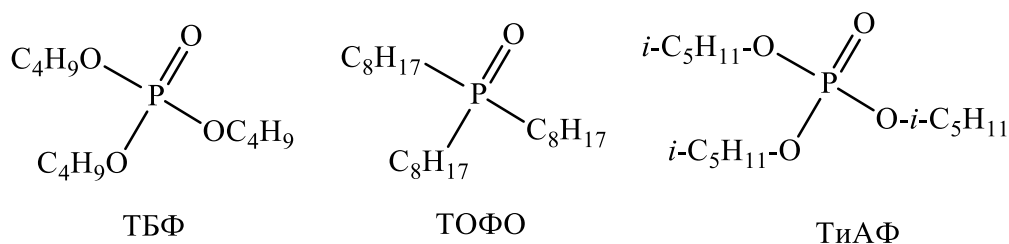


Рис. 4. Структурные формулы некоторых нейтральных фосфорилсодержащих экстрагентов f-элементов.

ТБФ в данный момент является одним из немногих экстрагентов, использующихся в технологии выделения f-элементов, в том числе и РЗЭ(III).

Его применяют как в чистом виде, так и в присутствии синергетных добавок [141]. Использование ТБФ возможно как из нейтральных растворов, так и из сильноокислых сред. Экстракция РЗЭ(III) с помощью ТБФ осуществляется в виде трисольватов, а в случае четырехвалентных РЗЭ – образуются дисольваты [141]:



Возможно и образование тетра- и пента-сольватов [142], что главным образом зависит от вида соли f-элемента, его ионного радиуса и разбавителя, используемого в системе. При экстракции из нитратных растворов с концентрацией HNO_3 0.001–0.5 М концентрация нитрата металла в органической фазе возрастает по мере роста в водной фазе [143]. По данным изотермы экстракции РЗЭ(III), высокие коэффициенты распределения получаются в области высоких концентраций исходных растворов нитратов РЗЭ(III).

Авторами [144] рассматривалась экстракция РЗЭ(III) с помощью ТБФ из нитратных растворов при различных значениях концентрации азотной кислоты. Отмечено, что при использовании HNO_3 0.266 моль/л наблюдается инверсия коэффициентов распределения (D) – легкая подгруппа РЗЭ(III) извлекается лучше тяжелой. Данное явление связывают с различием в значениях энергии гидратации легких и тяжелых РЗЭ(III) – у иттриевой подгруппы из-за меньшего ионного радиуса гидратация проявляется значительно сильнее, поскольку затрудняется вытеснение молекул воды из гидратной оболочки иона молекулами ТБФ. Поэтому разделение РЗЭ(III) проводят в системах ТБФ – нитраты РЗЭ(III) в концентрированной азотной кислоте, где инверсии D не наблюдается.

Описана экстракция роданидов 4f-элементов с помощью ТБФ в присутствии 3 М нитрата аммония [145]. Тенденция экстракции сохраняется: так же, как и из сильноокислых сред, РЗЭ(III) иттриевой подгруппы извлекаются эффективнее, чем цериевой. При этом, по данным авторов [142],

ионы цериевой подгруппы (La^{3+} и Ce^{3+}) образуют тетра- и пентасольваты с большим значением константы устойчивости, в то время, как ионы иттриевой подгруппы – три- и тетрасольваты с более низкой устойчивостью. Авторы проводят корреляцию между радиусом иона, используемыми разбавителями, составом комплекса и устойчивостью. Что может быть весьма полезно для молекулярного дизайна экстрагентов с целью разделения РЗЭ(III) на подгруппы с дальнейшим выделением индивидуальных элементов.

Также ТБФ использовали как активный компонент твёрдых экстрагентов (ТВЭКС) для сорбционного выделения f-элементов: РЗЭ(III) [146], в том числе и Ce(IV) из раствора смешанного состава [147], и актинидов [148]. В представленных исследованиях достигаемая степень чистоты выделяемых компонентов достигала от 90 до 99.9%.

Существенными недостатками ТБФ являются его низкая селективность, склонность к вспениванию и образованию третьей фазы, а также высокие требования к поддержанию кислотности процесса. Поэтому проблема разработки новых эффективных экстрагентов в данный момент достаточно актуальна.

Одним из структурных аналогов ТБФ является три-*n*-октилфосфиноксид (ТОФО) (структура представлена на рисунке 4). Он также экстрагирует f-элементы по сольватному механизму, образуя дисольваты и трисольваты [149]:



где $n = 2; 3$.

При увеличении pH коэффициенты распределения f-элементов растут. В работе [149] установлено, что при экстракции лантанидов из слабокислых сред (HCl) извлекаются их гидратированные гидроксокомплексы $\text{Ln(OH)}_3 \cdot n\text{ТОФО} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Авторы [150] методом Тагути определили оптимальные условия экстракции La(III) , Ce(III) , Y(III) , Th(IV) из растворов азотной кислоты концентрацией 1.0 моль/л с помощью ТОФО в керосине. Для

Ln(III) наибольшие значения коэффициентов распределения достигаются при условии использования в качестве высаливателя 0.1 моль/л KSCN ($D_{La} = 5.92$, $D_{Ce} = 14.50$, $D_Y = 25.04$), а для Th(IV) – 1.0 моль/л KNO₃ ($D_{Th} = 175.47$). Данное различие можно использовать для разделения пар Th(IV)/Ln(III). Определено, что в процессе экстракции Ln(III) извлекаются дисольваты, а Th(IV) – моносольваты. В работе [151] получены термодинамические характеристики процесса экстракции Eu³⁺, Sm³⁺ и Am³⁺ с помощью ТОФО и его смесями с ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) в азотнокислых средах, в том числе и составы образующихся комплексов – M(NO₃)₃(ТОФО)₂ и M(NO₃)₃(ТОФО)₃, а также константы устойчивости нитратных комплексов. Путем получения теплот реакции авторы показали, что для экстракции трехвалентных ионов металлов более предпочтителен сольватный механизм с помощью ТОФО нежели катионообменный с Д2ЭГФК.

Также, как и ТБФ, ТОФО использовали в качестве импрегната носителя ХАД-7. Были проведены исследования по сорбционному извлечению f-элементов из радиоактивных отходов [152], в том числе и U(VI) [153]. В обоих исследованиях сорбент показал достаточно высокую емкость, устойчивость к сильноокислым средам и растворам ОЯТ, а степень очистки извлекаемых элементов составила более 95%. Также известны разработки эмульсионно-жидкостной мембраны на основе ТОФО для выделения U(VI) из растворов, содержащих p- и d-элементы. Степень обогащения урана была увеличена практически в два раза, а его содержание в исходном растворе уменьшилось с 600 до менее 50 м.д.

Немаловажным фактором, влияющим на процесс экстракции, является растворимость экстрагента и образующихся комплексов в органическом разбавителе. Более высокая гидрофобность лиганда может повысить растворимость и сродство образующихся комплексов. Триизоамилфосфат (ТиАФ) является аналогом ТБФ (структура представлена на рисунке 4), отличающимся более низкой растворимостью в водных растворах, а также

меньшей склонностью к образованию третьей фазы. Разделение Sc(III) и редких элементов (таких как Ln (III), Th (IV), Zr (IV)) в азотнокислых средах изучено в работе [154]. Установлено, что из азотнокислых сред экстрагируется соединение $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТиАФ}$. Отделение тория может быть произведено при низких концентрациях азотной кислоты, а циркония – при умеренных (5–6 М), а разделение скандия и лантанидов не достигается. В работе [155] изучена экстракция Ce(IV) из азотнокислых сред. Установлено, что экстрагируемое соединение имеет состав промежуточный между $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТиАФ}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ТиАФ}$. Авторы также исследовали влияние примесных ионов на процесс экстракции: Ce^{4+} подвергается медленной RedOx реакции в присутствии воды и ионов переходных металлов и восстанавливается до Ce^{3+} , экстрагируемого значительно хуже Ce(IV). Авторами [156] изучена экстракция лантанидов из хлорацетатных и азотнокислых сред с помощью ТиАФ и его синергетных смесей с Д2ЭГФК. Соблюдается нормальный порядок распределения в обоих видах сред, но значения коэффициентов распределения при экстракции 25% ТиАФ меньше единицы. При этом при использовании синергетных смесей наблюдается увеличение значений коэффициентов распределения примерно в 10 раз для обоих экстрагентов.

Помимо монодентатных используются полидентатные экстрагенты для извлечения f-элементов. Так, в работе [157] исследована экстракционная способность нескольких бидентатных экстрагентов (рис. 5) для выделения Am(III), Th(IV), Np(V) и U(VI). Были использованы как фосфорилсодержащие лиганды, так и амид малоновой кислоты: бис(дифенилфосфорил)метан, бис(дифенилфосфорил)этилен, октилфенил-*N,N*-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид и *N,N'*-диметилдигексилмалонамид. Наибольшие значения коэффициентов распределения *D* были получены для бидентатных фосфорилсодержащих лигандов, в то время как для *NN'*-диметилдигексилмалонамида практически все значения коэффициентов

распределения были ниже 10^{-1} , за исключением Th(IV) и U(VI) с исходной концентрацией иона металла в водной фазе 10^{-2} моль/л.

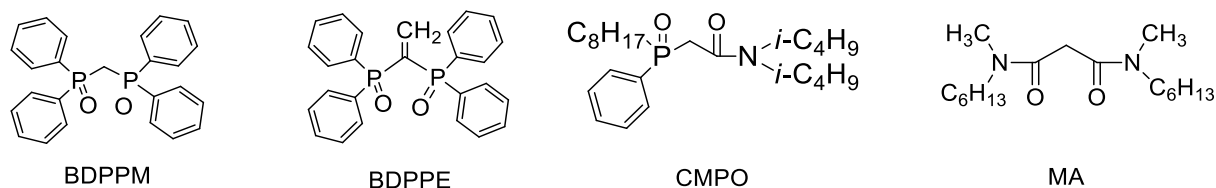


Рис. 5. Бидентатные нейтральные лиганды, используемые в работе [157].

В работе [158] сравнивают экстракционную способность следующих монодентатных и полидентатных лигандов по отношению к Dy(III) и Nd(III): Суапех ® 923 (три-*n*-алкилфосфиноксида), ТБФ, три(2-этилгексил)фосфата, ТОФО, *n*-октилди-*n*-октилфосфината, ди-*n*-октил-*n*-октилфосфоната, три-*n*-октилфосфата и три(2-этилгексил)фосфиноксида. Наибольшие значения степени извлечения E Dy^{3+} и Nd^{3+} получены для экстрагентов Суапех ® 923 и ТОФО. Авторы связывают это с меньшим стерическим препятствием в структурах наиболее эффективных экстрагентов. Промышленный экстрагент ТБФ показал значения E ниже из-за более коротких алкильных цепей. При этом значения степени извлечения E для Dy^{3+} и Nd^{3+} сопоставимы при экстракции с помощью Суапех ® 923 и ТОФО, поэтому данные лиганды не подходят для разделения данной пары элементов, в то время как *n*-октилди-*n*-октилфосфинат и ди-*n*-октил-*n*-октилфосфонат имеют достаточные значения E для разделения рассматриваемой пары элементов.

Среди кислотных фосфорсодержащих экстрагентов стоит отметить Д2ЭГФК, $(C_8H_{17}O)_2PO_2H$ (рис. 6) [141].

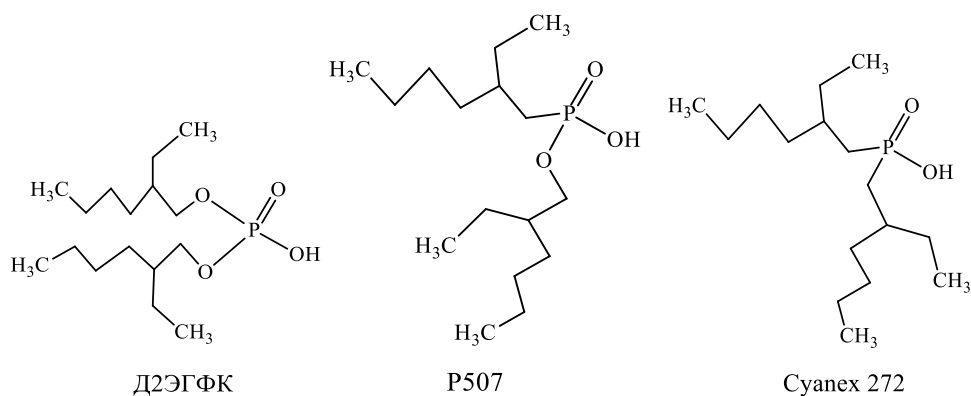
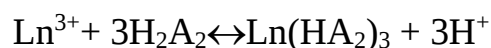


Рис. 6. Структурные формулы некоторых кислотных фосфорорганических экстрагентов f-элементов.

Впервые процесс экстракции РЗЭ(III) с помощью Д2ЭГФК исследовал Пеппард в 1958 году. Процесс протекает согласно следующему уравнению [159]:



Д2ЭГФК извлекает РЗЭ(III) иттриевой подгруппы лучше, чем цериевой, что позволяет использовать данный экстрагент для группового разделения. В зависимости от условий извлечения значения SF пары Lu/La могут достигать до 10000. Авторами [160] изучена зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации азотной кислоты. Максимальные значения коэффициентов распределения D РЗЭ(III) наблюдаются при концентрации азотной кислоты 0.01 моль/л. При повышении концентрации D уменьшается, причём в области 1–5 моль/л HNO_3 коэффициенты распределения проходят через минимум. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к возрастанию значений D.

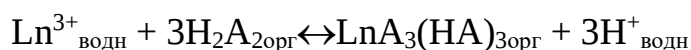
В работе [161] описано извлечение Y(III) из отработавших флуоресцентных ламп с помощью сорбента, импрегнированного Д2ЭГФК (носитель – XAD-7). Степень извлечения иттрия равна 80% при содержании в сорбенте Д2ЭГФК 20%. В работе [162] изучалось мембранное выделение Y(III) с помощью жидкостной мембраны на основе полых волокон и

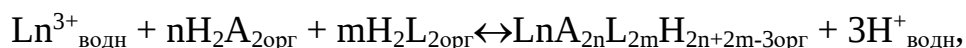
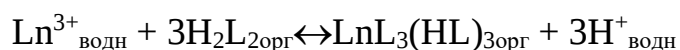
псевдоэмульсионной половолоконной жидкостной мембраны. Оказалось, что вторая система более подходит для выделения иттрия (степень извлечения – 97%), даже при одноконтактном режиме, и обладает более высокой устойчивостью, чем первая.

Однако, при использовании в экстракции данная кислота обладает рядом недостатков, в числе которых отсутствие селективности, склонность к образованию третьей фазы и сложность процесса рекстракции [141,160]. В качестве альтернативных кислотных экстрагентов существуют алкилфосфиновые и алкилфосфоновые кислоты [163–166]. Одним из таких экстрагентов является 2-этилгексил моно(2-этилгексиловый эфир) фосфоновой кислоты – $(C_8H_{17})_2HPO_3$ (P507 – торговое название), структурная формула которого представлена на рисунке 6. Реакция экстракции протекает аналогично реакции с Д2ЭГФК. В работе [164] изучена кинетика экстракции La(III) и Nd(III) из бинарных растворов, исследовано влияние кислотности водной фазы на поведение P507 в качестве экстрагента РЗЭ(III). Показано, что Nd(III) и La(III) экстрагируются в виде комплекса $MX_3(NX)_3$, причем первый выделяется эффективнее, а разделение улучшается при увеличении концентрации азотной кислоты и уменьшении концентрации экстрагента, что подтверждается и данными кинетики.

На основе P507 был разработан магнито-кремниевый нанокompозит, который использовался для адсорбции La(III) [167]. Максимальная сорбционная емкость составила 55.9 мг/г сорбента, а характеристики сорбента сохранялись на протяжении 10 циклов сорбции-десорбции.

Еще одной альтернативой Д2ЭГФК является бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Cyapex® 272). Авторами [168] изучена экстракция тяжелых РЗЭ(III) с помощью Cyapex® 272, P507 и их синергетной смеси. Экстракция индивидуальными экстрагентами и синергетной смесью протекает согласно уравнениям:





где H_2A_2 – Cyapex® 272, H_2L_2 – P507 (димерные формы).

На примере экстракции Yb^{3+} установлены составы экстрагируемых комплексов $\text{YbA}_2\text{L}_4\text{H}_3$, константы образования и равновесия, а также значения термодинамических параметров реакции, отражающих экзотермический характер процесса. Для тяжелой подгруппы лантанидов значения D_{Ln} лежат в интервале 0.2–2.7 в случае экстракции синергетной смесью и увеличивались с уменьшением радиуса экстрагируемого из водной фазы иона. При этом фактор разделения SF практически для всех пар ионов был ниже по сравнению с экстракцией с помощью Cyapex® 272, за исключением пар Yb/Tm и Lu/Yb: для Cyapex® 272 $\text{SF}(\text{Yb}/\text{Tm}) = 2.4$ и $\text{SF}(\text{Lu}/\text{Yb}) = 1.32$, в то время как для синергетной смеси $\text{SF}(\text{Yb}/\text{Tm}) = 3.04$ и $\text{SF}(\text{Lu}/\text{Yb}) = 1.6$.

В обзоре [166] проанализированы работы по экстракции f-элементов с помощью различных экстрагентов, в том числе и фосфорорганических кислот. Авторы провели корреляцию между структурой экстрагента и его экстракционной способностью и оказалось, что разветвленные кислоты (как Cyapex® 272) обладают более низкой способностью к выделению и разделению f-элементов, чем неразветвленные.

В работе [169] был изучен сорбент на основе XAD-7 и Cyapex® 272 для извлечения PЗЭ(III). Практически полное выделение ионов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и 95.1% ионов Eu^{3+} достигнуто в одну стадию. Емкость сорбента составила 11.1, 0.56, 1.69, 0.75, 0.10 и 0.25 мг/г сорбента для La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} и Gd^{3+} соответственно.

Но несмотря на существование достаточно эффективных экстрагентов, они как правило требуют использования многостадийных экстракционных или сорбционных каскадов, поэтому для оптимизации технологии продолжается создание новых классов соединений.

3. Фосфорилподанды в качестве комплексообразующих агентов

Помимо традиционных фосфорорганических экстрагентов, в настоящее время исследуются и другие классы соединений для связывания с катионами f-элементов. Одними из таких лигандов являются фосфорилсодержащие поданды – ациклические аналоги краун-эфиров, в структуре которых сочетаются полиэфирный фрагмент и фосфорильные донорные группы, обеспечивающие эффективное комплексообразование с ионами металлов. Термин «поданд» появился в химической литературе в конце семидесятых годов прошлого столетия [170]; название происходит от греческого слова «podos» – нога. Реагенты этого класса обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к широкому кругу элементов [171–173].

Авторы [174] исследовали экстракционную способность ряда фосфорилподандов кислотного типа $2-[(\text{HO})(\text{EtO})(\text{O})\text{P}]-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OC}_6\text{H}_4-2[\text{P}(\text{O})(\text{EtO})(\text{OH})]$ (где $m = 1-3$; 1,2-бис(2-гидроксиэтоксифосфорилфенокси)этана (1); 1,5-бис(2-гидроксиэтоксифосфорилфенокси)-3-оксапентана (2); 1,8-бис(2-гидроксиэтоксифосфорилфенокси)-3,6-диоксооктана (3)) и $2-[(\text{HO})(\text{EtO})(\text{O})\text{P}]-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-2[\text{P}(\text{O})(\text{EtO})(\text{OH})]$ (1,5-бис(2-гидроксиэтоксифосфорилфенокси)пентана (4)) по отношению к U(VI), Th(IV) и La(III) в азотнокислых средах. Оказалось, что наибольшие коэффициенты распределения урана и тория получены при экстракции подандом 2, значения D_{U} и D_{Th} равны 1.6 и 60, соответственно, что обеспечивает возможность разделения данной пары. Для лантана эффективной экстракции со значением D_{La} выше 1 ни одним из подандов не наблюдалось. На основании полученных данных авторы делают вывод о том, что поданд 2 можно использовать для отделения Th(IV) от U(VI) и La(III). Была исследована экстракционная способность структурных аналогов рассматриваемых кислотных подандов с различными заместителями при атоме фосфора по отношению к U(VI), Th(IV) и Ln(III) [175]. Сравнительная

экстракция проводилась из азотнокислых растворов (3.86 моль/л): все полученные коэффициенты распределения урана и лантанидов оказались меньше 1, что говорит о степени извлечения элементов менее 50%, при этом Th(IV) лучше всего извлекался подандом H_2L^5 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфорил-4-трет-бутил)фенокси]-3-оксапентаном ($D_{Th} = 3.3$). Но при этом авторы отмечают, что при использовании азотной кислоты концентрацией 1 моль/л коэффициенты распределения всех металлов возрастают, что можно использовать для отделения Th(IV) от U(VI) и Ln(III). Стоит отметить, что коэффициенты распределения элементов при экстракции рассматриваемыми лигандами значительно ниже, чем при использовании кислотных подандов 1-4. Также в статье [175] исследована и сорбционная способность кислотных подандов в статическом режиме при концентрациях азотной кислоты 0.052 и 3.25 моль/л. Максимальный коэффициент распределения получен для Th(IV) при экстракции из HNO_3 концентрацией 0.052 моль/л ($\log D_{Th} = 8.7$), в этих же условиях $\log D_U = 5.0$, для лантанидов значение $\log D_{Ln}$ варьировалось от -0.12 до 1.68. При увеличении концентрации азотной кислоты до 3.25 моль/л значения $\log D$ увеличились практически в 2 раза, а для Th(IV) и U(VI) оказались равны 5.0 и 3.18 соответственно.

В статье [176] для разработки эффективного экстрагента уранила использовали методы математического моделирования на базе виртуальной комбинаторной библиотеки, состоящей из 2024 фосфорилподандов нейтрального типа различной структуры, сгенерированной с помощью программы CombiLib. Были оценены коэффициенты распределения D_U с использованием предварительно разработанных моделей QSPR с применением программ TRAIL и CODESSA PRO. Синтезировали 8 фосфорилподандов из оцененных и испытали их экстракционные свойства по отношению к катиону уранила. Коэффициенты распределения D_U экспериментальные были сопоставимы с теоретически рассчитанными для 7 из 8 синтезированных подандов, что наглядно показывает, как эффективно

может использоваться математическое моделирование в молекулярном дизайне.

Различные свойства серии подандов с дифенилфосфорилметильными концевыми группами и гибкой этиленгликолевой цепочкой L, Lig¹–Lig⁵ (рис. 7) описаны во многих работах. В статье [177] протестированы экстракционные свойства подандов всей серии в 1,1,7-тригидрододекафторгептаноле по отношению к катионам РЗЭ(III), за исключением Sc(III), с варьированием концентрации азотной кислоты от 0.5 до 6.0 моль/л. Поданды экстрагировали иттриевую подгруппу РЗЭ(III) значительно эффективнее, чем цериевую. С увеличением концентрации азотной кислоты коэффициенты распределения РЗЭ(III) увеличивались. Наибольшие значения коэффициентов распределения получены при извлечении суммы РЗЭ(III) лигандом Lig². Проведены дополнительные эксперименты по извлечению катионов РЗЭ(III) с помощью Lig² из растворов трихлоруксусной кислоты концентрацией 3 моль/л. Коэффициенты распределения D РЗЭ(III) в таких условиях оказались выше, чем при аналогичной концентрации азотной кислоты, причем в данном случае РЗЭ(III) средне-тяжелой подгруппы экстрагировались лучше тяжелых и легких. Выделены кристаллы координационных соединений Nd(III), Eu(III), Er(III) и Lu(III) с подандами L и Lig². Соединения [Nd₂L₃(NO₃)₆]·1.99H₂O, [Eu₂L₃(NO₃)₆]·H₂O, [Er₂L₃(NO₃)₆]·6.5H₂O и [Lu₂L₃(NO₃)₆]·6H₂O по данным РСА являются 3D металл-органическими координационными полимерами (МОКП), а [NdLig²(NO₃)₃(H₂O)] и [ErLig²(NO₃)₃·H₂O] – мономерными соединениями. В статье [178] получен структурный аналог мономерных координационных соединений Lig² с лигандом Lig³ [NdLig³(NO₃)₃(H₂O)]. Авторами [179] получено соединение Nd с Lig¹ тетрамерной структуры [Nd₂(NO₃)₆Lig¹₃], где два металлоцентра заключались в димерный комплекс, каждый из которых соединялся мостиковыми лигандами Lig¹ с дополнительными атомами Nd.

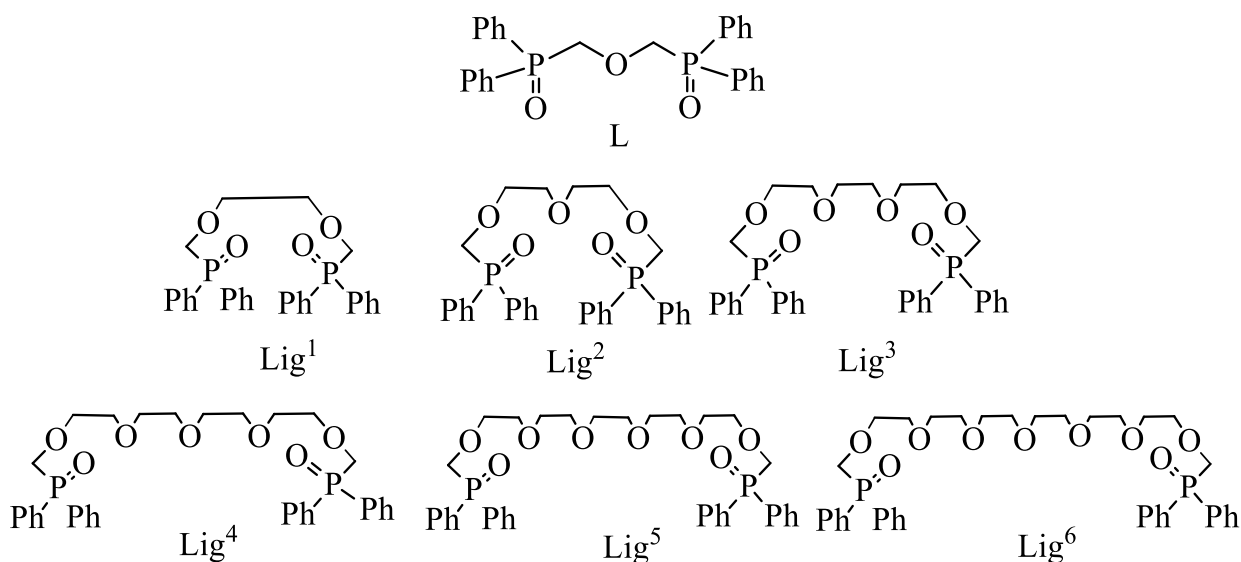


Рис. 7. Поданды L, Lig¹–Lig⁶

Экстракционные свойства подандов L, Lig¹–Lig⁶ (рис. 7) по отношению к РЗЭ(III), актинидам и другим редким металлам описаны в работах [36,180–183,178] и многих других. Так, в статье [37] проводили экстракцию некоторых f-элементов с помощью нейтральных фосфорилподандов, среди которых были L, Lig¹–Lig³, из солянокислых сред, а в [184] – из азотнокислых (L, Lig¹–Lig⁶). Оказалось, что в общем случае рассматриваемые поданды из азотнокислых сред выделяют металлы эффективнее, чем из солянокислых. Лиганды L, Lig¹–Lig⁶ экстрагируют Th(IV) лучше, чем U(VI), РЗЭ(III), Bi(III), Zr(IV) и 3d-металлы из растворов HNO₃ (например, для Lig⁴ коэффициенты распределения $\log D_{\text{Th}} > 3$, $\log D_{\text{U}} = 1.23$, $\log D_{\text{Sc}} > 2$, $\log D_{\text{Y}} = -0.34$, $\log D_{\text{Eu}} = -0.89$, $\log D_{\text{Bi}} = -0.25$, $\log D_{\text{Zr}} > 2$). Авторы [185] экстрагировали микроколичества U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) карбонил- и фосфорилсодержащими подандами, в том числе лигандом L. Методом сдвига равновесия определено, что при экстракции актинидов образуются моно- и дисольваты, а для РЗЭ(III) характерно образование дисольватов. А в статье [186] сравнивалась экстракционная способность фосфорил- и азотсодержащих подандов, среди которых был L, с трибутилдигликольамидом по отношению к лантанидам в перхлоратных средах. Установлено, что экстрагируется комплекс состава $\text{LnL}_3(\text{ClO}_4)_3$,

причем значения коэффициентов распределения лантанидов при экстракции лигандом L из перхлоратных сред в среднем выше в 10 раз ($D_{Eu} \sim 10$) по сравнению с экстракцией из азотнокислых сред.

Исследование ионоселективных свойств подандов L, Lig¹–Lig⁵ показало, что лиганды проявляют потенциометрическую селективность по отношению к катионам цезия(I), кальция(II), бария(II) [35,187,34], а также к уранилу [188]. В работе [189] проанализирован массив экстракционных данных по извлечению U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) для разработки мультисенсорной модели ионоселективного электрода на основе 28 азот- и фосфорилсодержащих подандов, среди которых были Lig² и Lig⁵. Наиболее точное определение спрогнозировано для Y(III), La(III) и Gd(III).

Фосфорилподанды с дифенилфосфорилметильными концевыми группами Lig¹–Lig⁶ показали себя как эффективные комплексообразующие агенты по отношению к f-элементам, а лиганд L с самой короткой этиленгликолевой цепочкой является наименее изученным в рассматриваемом ряду, поэтому исследование процесса связывания с ним представляет интерес.

4. 8-Гидроксихинолин и его производные в качестве комплексообразующих агентов

Наряду с фосфорилсодержащими соединениями значительный интерес представляют и азотсодержащие органические лиганды, обладающие высокой устойчивостью координационных соединений. Среди них особое место занимает 8-гидроксихинолин (8-HQ) – бидентатный лиганд, способный образовывать прочные внутрикомплексные соединения с широким спектром металлов благодаря наличию донорных атомов азота и кислорода гидроксильной группы (рис. 8). 8-Гидроксихинолин впервые синтезирован в 1880 году Х. Вайделем и А. Кобенцлем при декарбоксилировании бицинхониновой кислоты [190]. В дальнейшем был предложен метод Скраупа

(З. Скрауп, 1881 г.) для синтеза хинолина (рис. 8) и его производных, в том числе и 8-HQ [191].

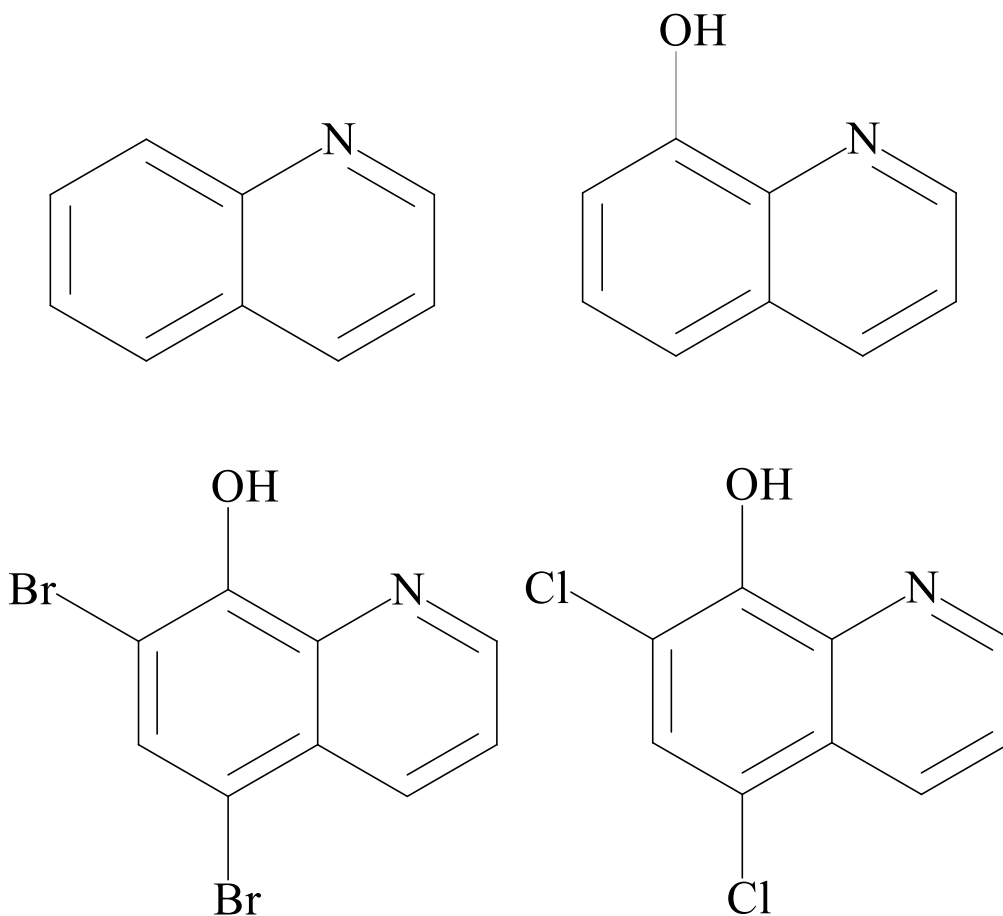


Рис. 8. Структурные формулы хинолиновых лигандов.

8-HQ и его производные обладают высокой биосовместимостью, что подтверждается многочисленными исследованиями [192–194]. Данные соединения широко используются в медицине в качестве антибиотических [41,42] и противогрибковых [43,195] препаратов. В настоящее время активно изучается противоопухолевая активность 8-HQ и координационных соединений, в том числе и f-элементов, с ним [192,196–199,194, с. 8,200].

Соединения 8-HQ могут использоваться в качестве ингибиторов коррозии различных сталей [201–203], так и во многих других сплавах [204–206].

В работе [207] разработан адсорбент на основе лигнина, этерифицированного с помощью 8-HQ, который в последствии использовался для очистки сточных вод от иона Cr^{6+} . Авторы [208] синтезировали композит на основе 8-HQ и полианилина для электрохимического осаждения ионов Hg(II) , Cd(II) , Pb(II) , Cu(II) , Ni(II) и Zn(II) из водных растворов. Степень удаления ионов металлов с исходной концентрацией 24 г/л близка к 100%. Композит на основе 8-HQ способен выдержать более 10 циклов электроосаждения/десорбции, и его работоспособность подтверждена на реальном растворе, полученном из Каспийского моря. В статье [209] описан сорбент на основе МОКП $\text{Zr (UiO-66-NH}_2\text{)}$, модифицированного 8-HQ. Полученный материал оказался селективен по отношению к ионам Ga(III) с емкостью сорбента равной 658.64 мг/г при $\text{pH} = 10$. Сорбент способен разделять пары Ga/Al , Ga/V и Ga/K со следующими коэффициентами разделения 373, 2104 и 84462 соответственно. Существует большое количество исследований по разработке материалов для связывания и выделения р- и d-металлов с помощью 8-HQ и его производных [210–215], но работ по комплексообразованию с f-элементами не так много.

В работе [216] синтезирован краун-эфир, функционализированный 8-HQ – N,N'-бис(8-гидроксихинолин-2-илметил)-4,13-диаза-18-краун-6, и исследована его способность связываться с лантанидами. Получены константы протонирования лиганда и константы устойчивости соединений La^{3+} , Tb^{3+} и Lu^{3+} с ним. Устойчивость растет с ростом радиуса от Lu^{3+} к La^{3+} , что подтверждают DFT-расчеты – свободная энергия Гиббса реакций образования координационных соединений легких лантанидов ниже среднетяжелых и тяжелых. Координационное соединение Tb проявляет фосфоресценцию, что может быть актуально для применения соединения ^{161}Tb в медицине.

Авторы [217] исследовали процесс переработки магнитов NdFeB методом фракционной кристаллизации с помощью 8-HQ и его

галогенсодержащих производных. Селективность процесса проявляется по отношению к Dy(III), который также является компонентом рассматриваемых магнитов. 8-HQ позволяет достичь степени очистки Dy(III), равной 99.2% с примесью Nd(III).

В работе [45] исследовалась экстракция в точке помутнения ионов La^{3+} и Gd^{3+} с помощью 8-HQ. Экстрагент проявляет селективность к Gd(III), степень выделения составила 90%. Минимальный и максимальный коэффициенты разделения пары Gd/La при варьировании условий экстракции составили 4.0 и 32.0. В статье [218] сравнивают экстракционную способность 5,7-дибромо-8-гидроксихинолина (рис. 8) с 8-HQ по отношению к тяжелой подгруппе лантанидов. Оказалось, что 8-HQ более селективен, чем его галогенпроизводное. Коэффициенты разделения выше при экстракции 8-HQ, но при этом константы экстракции выше для галогенпроизводного. Эти же авторы сравнивали экстракционную способность 8-HQ и 5,7-дихлоро-8-гидроксихинолина (рис. 8) по отношению к La(III), Gd(III) и Lu(III) [219]. Показано, что 8-HQ не экстрагирует La(III) и Lu(III). Описаны сорбционные свойства бентонита, модифицированного 8-HQ, по отношению к РЗЭ(III) [220]. Значения сорбционной емкости, рассчитанной по изотерме Ленгмюра, составили 26.1, 47.6, 32.6, 39.2 и 40.9 мг/г для Y^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} и Lu^{3+} . Аналогичное исследование проведено и для утилизации U(VI) и Th(IV) [221]. Значения сорбционной емкости составили 63.90 и 65.44 мг/г.

Благодаря доказанной эффективности гидроксихинолиновой и фосфорильных групп в процессах комплексообразования для детектирования, выделения и разделения p-, d- и f-элементов, направленный синтез более селективных фосфорилсодержащих производных 8-HQ и исследование их способности связываться с f-элементами представляет большой научный интерес.

5. Роль ионных жидкостей в процессе комплексообразования f-элементов

Широкое признание в качестве новых растворителей в химии получили ионные жидкости (ИЖ). ИЖ – это соли, состоящие из органических катионов и слабо координирующих анионов, обладающие повышенной смешиваемостью с органическими растворителями и температурой кипения, пониженной температурой плавления, регулируемой вязкостью [222–226]. Значительная часть ИЖ содержит четвертичные аммониевые, фосфониевые, имидазолиевые и пиридиновые катионы. ИЖ используются для повышения растворимости существующих лигандов, получения бинарных экстрагентов и синергетных смесей. ИЖ способны участвовать в процессах экстракции посредством различных механизмов взаимодействия, например [227]: ионнообменный, координационный, сольватный механизмы и образование ионных ассоциатов.

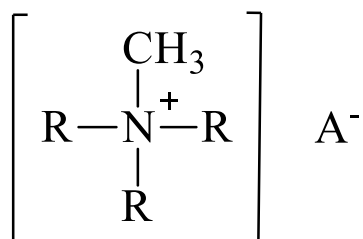
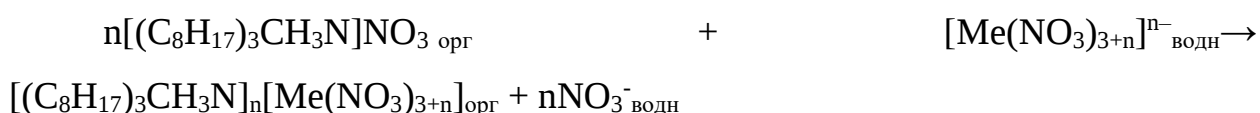
При экстракции по ионообменному механизму происходит обмен ионов между водной фазой и ИЖ. В этом случае один из ионов ИЖ замещается извлекаемым комплексом или противоионом металла. Такой механизм характерен для экстракции анионных комплексов металлов ИЖ на основе имидазолиевых или фосфониевых катионов [228].

При координационном механизме ИЖ или введенный в неё лиганд образует координационное соединение с ионом металла, после чего образующийся комплекс переходит в органическую фазу. Особенно эффективно данный механизм реализуется при использовании хелатообразующих агентов.

При сольватном механизме ИЖ стабилизирует экстрагируемый комплекс за счёт сольватации и межмолекулярных взаимодействий. Перенос вещества обусловлен высокой растворимостью комплекса в ИЖ. Такой механизм характерен для нейтральных координационных соединений металлов.

При образовании ионных ассоциатов экстракция может происходить вследствие образования гидрофобных ионных пар или ассоциатов между экстрагируемым ионом и компонентами ионной жидкости. Полученный ассоциат легче переходит в органическую фазу благодаря снижению его гидратации.

К ИЖ относятся экстрагенты ряда метилтриалкиламмоний (рис. 9), существующие в различных солевых формах: нитратная, галогенидная, сульфатная, карбонатная и многие другие. Так, из нитратных растворов экстракцию проводят нитратами четвертичного аммония. Одни из первых результатов по экстракции РЗЭ(III) солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) представлены в работах [229–231]. Соли ЧАО экстрагируют f-элементы по механизму анионного обмена согласно следующему уравнению на примере метилтриоктиламмоний нитрата (МТОАН) [76]:



R - алкил

A - кислотный остаток

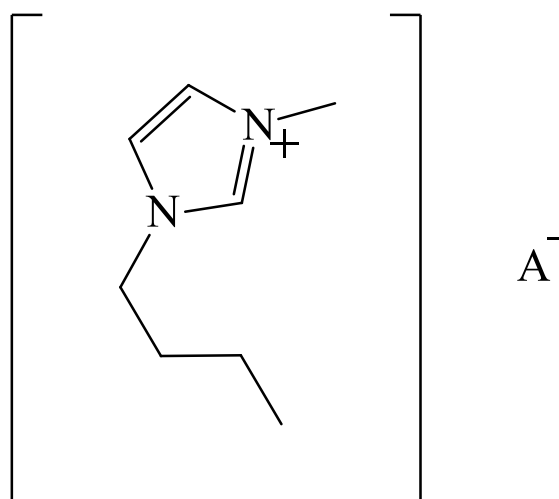
Рис. 9. Структурная формула ряда солей метилтриалкиламмония.

Соли ЧАО нашли применение в качестве синергетных добавок к нейтральным экстрагентам. Экстракция среднетяжелой группы РЗЭ(III) из нитратных растворов смесью МТОАН-Д2ЭГФК в толуоле изучена в работе [82]. При экстракции смеси РЗЭ(III) раствором МТОАН зависимости D_{Ln} от концентрации экстрагента растет и имеет перегиб в области 0.5–0.6 моль/л.

Коэффициенты распределения возрастают в следующем порядке: $D_{Gd} > D_{Dy} > D_{Tb} > D_{Sm}$ в области от 0 до 0.6 моль/л, и $D_{Dy} \geq D_{Gd} > D_{Sm} \geq D_{Tb}$ в области 0.6–1.0 моль/л МТОАН. При экстракции образуются комплексы следующего состава: $R_4N[Ln(NO_3)_4]$, $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5]$, $(R_4N)_3[Ln(NO_3)_6]$. При экстракции синергетной смесью состава 0.7 моль/л Д2ЭГФК – 0.3 моль/л МТОАН величина синергетного эффекта для Gd составила $S_{Gd} = 52.3$, для тербия – 46.5.

В одной из ранних работ по изучению процесса экстракции синергетными смесями ТБФ представлена экстракция лантанидов в присутствии МТОАН [232]. Определены составы экстрагируемых комплексов и константы их образования: наивысшие значения констант получены для комплексов составов $Ln^{3+}:МТОАН:ТБФ = 1:2:1$, причем экстракция проводилась в слабокислых растворах, поэтому наблюдалась инверсия коэффициентов распределения – наибольшие значения D_{Ln} получены для La^{3+} , Pr^{3+} и Sm^{3+} .

Большее распространение получили ИЖ на основе имидазолия [233–235], также способные существовать в различных анионных формах (рис. 10).



A - кислотный остаток

Рис. 10. Структурная формула ряда ИЖ имидазолия.

Известно использование ИЖ на основе катиона имидазолия в качестве эффективного экстрагента р- и d-металлов [236–242], в том числе и из минерального сырья [243]. В обзоре [244] оценивается эффективность различных имидазолиевых ИЖ и сравнивается с солями ЧАО. Соли аммония показывают более высокую степень извлечения тяжелых металлов, но оказываются неселективными, в отличие от соединений имидазолия. В статье [245] сравнивались экстракционные свойства олеата тетраоктиламмония, ди(2-этилгексил)оксамата 1-бутил-3-метиимидазолия, диоктилдигликоламата тетраоктиламмония и ди(2-этилгексил)оксамата тетраоктиламмония по отношению к лантанидам Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} . Ди(2-этилгексил)оксамат 1-бутил-3-метиимидазолия и диоктилдигликоламат тетраоктиламмония выделяют все перечисленные лантаниды из азотнокислых и сернокислых сред со степенью извлечения ~99%. Остальные рассмотренные ИЖ на основе аммония в различных условиях проявляют селективность к более тяжелым лантанидам – степень извлечения растет с ростом порядкового номера. В обзорах [246,247] ИЖ на основе катионов имидазолия, аммония, фосфония и бетаина рассматривались как разбавители, синергетные добавки и экстрагенты РЗЭ(III), активные компоненты мембран и сорбентов, выщелачивающие агенты. Показано, что ИЖ на основе катионов имидазолия и аммония могут значительно улучшать экстракционную способность и селективность известных экстрагентов по сравнению с ИЖ на основе фосфониевых катионов. Например, в статье [248] установлено, что смесь из ТОДГА и ТБФ, растворенных в 1-метил-3-бутил-имидазолии бис(трифторметансульфонил)имиде, значительно лучше извлекает лантаниды по сравнению с аналогичной смесью в нонане. Коэффициент разделения Lu/La равен 1622. Авторы предполагают, что гидрофобные анионные частицы ИЖ могут участвовать в механизме экстракции, что приводит к образованию большего количества липофильных

комплексов Ln^{3+} по сравнению с нитратными соединениями, что способствует повышению экстракционной способности системы.

Авторы [249] сравнивали сорбционную способность полимерных ИЖ на основе имидазолия по отношению к катиону уранила из модельных рассолов. Наивысшая степень извлечения достигнута при использовании сорбента на основе полимера 1-винил-3-этилимидазолий ацетата и дивинилбензола – 80%, емкость сорбента равна 989 мг/г, а динамический коэффициент распределения – 19.88.

Но применение ИЖ и координационных соединений металлов с ними не ограничивается только экстракцией. Они используются в медицине [250,251], в процессах органического синтеза и катализе [252–255], в аналитической и электрохимии [256–259], а также для получения наночастиц f-элементов [247]. Например, в работе [260] описано использование лантаносодержащего оксида графена, функционализированного имидазольными или имидазолиевыми бензотиадиазольными лигандами, в качестве флуоресцентного биосенсора для обнаружения холестерина колориметрическими методами. В работе [261] описан синтез наночастиц Sc^0 , Zr^0 , Hf^0 , Mn^0 и их реакционная способность по отношению к некоторым спиртам и аминам в среде ИЖ на основе имидазолий катиона.

ИЖ, образованные катионами имидазолия и аммония, благодаря своей экологичности и проявляемым свойствам являются перспективными соединениями для развития координационной химии f-элементов.

6. Металл-органические координационные полимеры f-элементов

Еще одним методом изучения комплексообразования является выделение координационных соединений f-элементов из раствора в твердом виде. По типу структур выделяют следующие типы координационных соединений:

1. Мономерные (островные; 0D) – это соединения, состоящие из отдельных, изолированных друг от друга комплексных ионов или нейтральных молекул;
2. Полимерные – это соединения, в которых координационные центры объединены в протяженные сети с высокой степенью полимеризации, также называемые металл-органические координационные полимеры (МОКП). Их делят на:
 - 2.1. Цепочечные (1D) – это разновидность полимерных структур, где координационные узлы (металл + лиганды) соединены друг с другом в протяженные одномерные (1D) цепи;
 - 2.2. Ленточные – усложненные цепочечные, образующие двойные или многократные цепи;
 - 2.3. Слоистые (двумерные, 2D) – МОКП, в которых металлоцентры образуют плоские сетки, где каждый узел связан с несколькими соседними через мостиковые лиганды;
 - 2.4. Каркасные (трехмерные, 3D) – МОКП, в которых металлоцентры образуют жесткий или гибкий каркас (сетку), пронизывающий все пространство посредством мостиковых лигандов.

В 2025 году Китагава С. [262], Робсон Р. [263], Яги О. [264] стали лауреатами Нобелевской премии за открытие МОКП и подходов к их синтезу. Соединения типа МОКП благодаря многообразию специфических свойств, главным из которых является наличие пустот в структурах (пор), чрезвычайно перспективны для развития науки и техники. Удельная поверхность таких пор в среднем выше почти в 2 раза по сравнению с порами традиционных сорбентов, как активные угли и цеолиты [265–268]. Поры МОКП сорбируют различные газы, что позволяет использовать данный тип материалов для их детектирования и хранения.

Большой научный интерес представляют МОКП f-элементов. В зависимости от выбора металлоцентра и лиганда такие соединения могут

проявлять люминесценцию [269–271], магнитные [272,273] и сорбционные свойства [274], а также каталитическую активность [275]. Существенным преимуществом является возможность сочетания нескольких свойств одного соединения, что делает МОКП перспективными для создания мультифункциональных материалов.

Люминесцентные МОКП можно использовать в качестве сенсоров различных ионов и соединений. Например, в работе [276] синтезирован 2D МОКП Tb^{3+} с 3,5-дикарбоксифенолом ($\text{M:L} = 1:1$). На основе синтезированного соединения впервые разработан сенсор для обнаружения ионов Pb^{2+} с пределом обнаружения 10^{-7} моль/л. Люминесценция в данном случае обуславливается эффектом антенны лигандов. Авторами [277] получен флуоресцентный сенсор на основе МОКП Tb^{3+} с 5-аминоизофталевой кислотой для определения катионов Fe^{3+} и Al^{3+} . Предел обнаружения железа равен $9.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, алюминия – $6.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Сенсор испытан на реальных образцах сточных вод для количественного определения Fe^{3+} и Al^{3+} . В работе [278] получены 3D МОКП $\{[\text{Ln}(\text{dpc})(2\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{Hbibp})_{0.5}\}_n$ ($\text{H}_4\text{dpc} = 2\text{-(3',4'-дикарбоксифеноксид)изофталевая кислота}$, $\text{bibp} = 4,4'\text{-бис(имидазолил)бифенил}$, $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm и Eu}$). На основе МОКП Eu разработан люминесцентный сенсор на Fe^{3+} , Cu^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Механизм тушения люминесценции авторы предположительно связывают с взаимодействиями между определяемыми катионами или анионом и атомами N и O лигандов. Определение катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} сопровождается изменением цвета исходного раствора МОКП в ДМФА. В недавних обзорах описано применение Ln-МОКП для определения различных органических соединений [279–282], в том числе и для анализа биомолекул [283–285]. Биосовместимые МОКП f-элементов возможно использовать в биомедицине (биокатализ, биосенсорика, биовизуализация), в том числе для доставки лекарств [286–289]. МОКП могут использоваться для диагностики и в терапии новообразований [290–292].

МОКП f-элементов способны сорбировать различные газы, что позволяет использовать их для хранения, детектирования и разделения. В работе [293] синтезированы МОКП $\{[Ln(L)(H_2O)] \cdot 4H_2O\}_n$ (где $Ln = Eu, Tb, Gd$ и Eu_xTb_{1-x} ; $L = 5-(2',5'$ -дикарбоксифенил)пиколиновая кислота). Среди них МОКП $Eu(III)$ проявляет наибольшую адсорбционную способность по отношению к ацетилену (емкость = $109.2 \text{ см}^3/\text{г}$), получено высокоселективное разделение пары ацетилен/метан. Авторами отмечено, что данное соединение является люминесцентным зондом для определения Fe^{3+} (предел обнаружения = $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$) и $CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-}$ (пределы обнаружения равны $7.9 \cdot 10^{-4}$ и $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, соответственно). В работе [294] синтезирован 1D МОКП $(H_2rip)_n[Sm_2(2,6-pydc)_4(H_2O)_2]_n$ ($2,6-pydc = 2,6$ -пиридиндикарбоксилат, $H_2rip =$ пиперазиндий), способный адсорбировать водород. Величина площади удельной поверхности МОКП равна $115.8 \text{ м}^2/\text{г}$, емкость по водороду – $10.878 \text{ см}^3/\text{г}$.

Применение пористых МОКП не ограничивается только сорбционными процессами, возможно их использование в катализе. В работе [295] синтезирован 2D МОКП $Eu(III)$ на основе кластера $Cu_2I_2[Eu_2Cu_2I_2(IN)_6(DMF)_4] \cdot 4DMF$ ($IN =$ изоникотиновая кислота, $DMF =$ ДМФА). Данный МОКП способен катализировать реакции азиридинов и пропаргиламинов с углекислым газом в мягких условиях. Полученный катализатор может быть применен не менее 5 раз без заметной потери каталитической активности. Авторами [296] синтезирован МОКП на основе $Ce(III)$ и тетракарбоновой кислоты бензоимидфенантролина. Данное соединение использовалось в реакции типа Фентона в качестве компонента каталитической системы ($H_2O_2 - 20 \text{ мкл}$, МОКП – 1 г/л) разложения метиленового синего. Сравнительные исследования выявили наилучшую каталитическую активность синтезированного МОКП по сравнению с другими системами на основе железа и церия. Полученный катализатор можно использовать повторно не менее 8 циклов без заметной потери каталитической

активности. В другой работе [297] исследовалась каталитическая активность этого же МОКП для окисления олефинов. Степень превращения стирола и циклогексена равны 94 и 90% соответственно, селективность по отношению к оксиду стирола и 2-циклогексен-1-ону – 85 и 95% соответственно. Достигнутая каталитическая активность выше активности других гомогенных и гетерогенных катализаторов. Полученный катализатор можно использовать повторно не менее 6 циклов без заметной потери каталитической активности.

МОКП парамагнитных металлов могут обладать магнитными свойствами. В работе [298] синтезирован МОКП $\{[\text{Dy}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot 4\text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$. Исследованы температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости χ_{MT} в магнитном поле 1000 Э в диапазоне температур 2–300 К. Значения χ_{MT} при 300 К составляют $34.56 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к соответствующим теоретическим значениям для двух независимых центров Dy(III) – $28.34 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$; при 2 К χ_{MT} уменьшается до $24.7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$. Это явление указывает на наличие антиферромагнитного обмена между молекулами МОКП. Для МОКП бывает характерно поведение мономолекулярных магнитов (SMM). В статье [299] синтезированы МОКП $\{[\text{Dy}_2(\text{FDA})_3(\text{DMF})_2] \cdot 1.5\text{DMF}\}_n$ и $[\text{Dy}_2(\text{FDA})_3(\text{DMF})_2(\text{CH}_3\text{OH})]_n$. Исследованы температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости χ_{MT} в магнитном поле 1000 Э в диапазоне температур 2–300 К. Значения χ_{MT} при 300 К составляют 27.43 и $27.71 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно, что близко к соответствующим теоретическим значениям для двух независимых центров Dy(III) – $28.34 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$; при 2 К χ_{MT} уменьшается до $24.7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$. Минимальные значения χ_{MT} достигаются при 14 К и 12 К для первого и второго МОКП соответственно. Проведены исследования динамической магнитной восприимчивости при напряженности магнитного поля в диапазоне до 70000 Э. В магнитном поле 2000 Э величина эффективного энергетического барьера магнитной релаксации 41.8 и 67.5 К, время магнитной релаксации – $1.08 \cdot 10^{-8}$ и

$2.26 \cdot 10^{-11}$ с для первого и второго МОКП соответственно. Проведены аналогичные эксперименты для магниторазбавленных образцов – изменений не наблюдается, что подтверждает наличие поведения SMM.

В обзоре [300] подробно описано проявление свойств SMM металл-органическими координационными полимерами. Обычно для получения магнитной анизотропии используют карбоновые кислоты, β -дикетоны, фталоцианины в качестве лигандов, способствующих аксиальной симметрии в комплексах. SMM на основе фосфорилподандов ранее получено не было. Использование предлагаемых нами фосфорилподандов с дифенилфосфорилметильными концевыми группами, различающихся длиной этилглицерольной цепочки, позволит модифицировать и разнообразить ещё в большой степени получаемые структуры, управлять архитектурой каркасов (1D, 2D и 3D) и их свойствами.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исходные реагенты и физико-химические методы

В работе использовались растворители квалификации «х.ч.» марки РЕАХИМ без дополнительной очистки: толуол, ацетонитрил, этанол, хлороформ, бензол, гексан, диэтиловый эфир. Диоксан «ч.д.а.» марки РЕАХИМ был предварительно очищен посредством перегонки над гидридом кальция.

Использовались соли нитратов f-элементов квалификации «х.ч.» марки Alfa Aesar $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$] и РЕАХИМ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, соли металлов Cs_2CO_3 , $\text{M}^{n+}(\text{NO}_3)_n$ [$\text{M}^{n+} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$] квалификации «х.ч.» марки РЕАХИМ. Количество молекул воды в солях f-элементов определяли титриметрическим методом с помощью Трилона Б (фиксанал 0.1 н марки УРАЛХИМИНВЕСТ) в присутствии ацетатного буфера ($\text{pH} = 5.5$; приготовлен из $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.» марки РЕАХИМ, ледяной уксусной кислоты «х.ч.» марки ЭКОС-1) с индикатором ксиленоловым оранжевым (х.ч., марка РЕАХИМ) [301].

Для экстракционных экспериментов использовали Арсеназо III «х.ч.» марки РЕАХИМ, стандартизированный раствор азотной кислоты, приготовленный из реактива квалификации «х.ч.» марки ЭКОС-1. Точную концентрацию кислоты определяли титрованием стандартизированным 0.1 н NaOH (предварительно стандартизованным с помощью HCl, фиксанал 0.1 н марки ЭКРОСХИМ) в присутствии индикатора бромтимолового синего по известной методике [301].

Метилтриоктиламмоний нитрат (МТОАН), бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$), 8-гидроксихинолин, дифенилфосфорилметанол тозилат и

бис(хлорметил)фосфиновая кислота предоставлены ООО «Сорбент-Технологии».

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P записаны на спектрометре Bruker CXP-200 и Quantum-I Plus 400; в качестве стандартов использовали ТМС (внутренний), 85% H_3PO_4 (внешний). Температуры плавления измерены на приборе Boetius PHMK 05. **УФ-спектры** записаны на спектрофотометре Cary 100 Scan (Varian, Австралия) в кювете 10 мм. **РФА** выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, LynxEye детектор, Геометрия Брэгга-Брентано) в Центре коллективного пользования Института общей и неорганической химии им. А.Н.Курнакова Российской академии наук (ЦКП ИОНХ РАН). Полная оптимизация геометрии, расчет колебательных частот и анализ граничных молекулярных орбиталей выполнен в рамках теории функционала плотности (**DFT**) в программном пакете ORCA 6.1.1 [302]. Оптимизацию структуры лигандов выполняли в две ступени: 1 – «быстрая» оптимизация функционалом $\text{r}^2\text{scan-3c}$ [303], 2 – оптимизация с помощью коррелированного нелокального гибридного функционала плотности B3LYP [304]. Геометрию комплексов оптимизировали одностадийно в рамках B3LYP на основе оптимизированных лигандов. Базис с релятивистским гамильтонианом SARC-ZORA-TZVP [305] использовали для атомных функций U и def2-TZVP [306] для C-,H-,N-,O-,P-атомов. Дисперсионные взаимодействия учитывались с помощью поправки Гримме D3(BJ) [307]. DFT-расчеты оптимизации структуры проводили для газовой фазы при температуре 298.15 K, давлении 1 атм. без учёта вклада растворителей и межмолекулярных взаимодействий. Анализ стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии рассчитанных соединений показал, что их оптимальные структуры соответствуют минимумам (все элементы матриц Гессе положительные). **ИК-спектры** поглощения регистрировали на спектрометре Bruker Vertex 70 в диапазоне 400–4000 cm^{-1} (суспензия в вазелиновом масле и в 1,3-гексахлорбутадиене). **Термогравиметрический анализ** выполняли на

термоанализаторе SDTQ600 («INTERTECH Corporation», США); нагревание образцов проводили до температуры 500°C со скоростью 10°C/мин. **Нагревание** образцов с целью удаления молекул растворителей проводили в сушильном шкафу ЭЛЕКТРОШКАФ СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И2М ТУ 34-021-11317779-98 мощностью 2.0 кВт в течение двух часов при температурах 140, 160 и 180°C для самария (III), тулия (III) и празеодима (III) соответственно.

Рентгеноструктурные исследования. Набор дифракционных отражений для кристаллических соединений получен в ЦКП ИОНХ РАН на автоматических дифрактометрах Bruker APEX-III and Bruker AXS D8 Venture Photon III C14 IuS 3.0 [308] (MoK α , графитовый монохроматор, ω -сканирование). Поглощение учтено полуэмпирически по эквивалентным отражениям. Структуры определены комбинацией прямого метода и Фурье-синтезов. Величины заселенностей разупорядоченных атомов получены при изотропном уточнении структур с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов. Структуры уточнены полноматричным анизотропным квадратов МНК. При сборе и обработке массива отражений использованы программы APEX2 [308], SAINT [308] и SADABS [309]. Структуры расшифрованы с помощью программ SIR92 и уточнены с помощью SHELXT и SHELXL [310,311].

Для соединений **2, 4–7, 10, 11, 13–17, 19, 20** локализация и уточнение разупорядоченных молекул растворителя во всех структурах проводилась одинаково. После нахождения позиций всех атомов комплекса (в процессе изотропного уточнения) из разностного синтеза Фурье выбирались пики, предположительно соответствующие позициям атомов растворителя. После этого проводилось одновременное уточнение координат и тепловых параметров атомов комплекса и величин заселенностей найденных пиков (координаты и тепловые параметры последних фиксировались). Всем пикам приписывались кривые рассеяния атомов С. На основании близких друг к другу величин заселенностей (с учетом присутствия атомов О и N) выбирались

положения молекул растворителей, в случае EtOH учитывалось образование водородных связей. После этого на разупорядоченные молекулы MeCN и EtOH накладывались жесткие геометрические ограничения и в процессе полноматричного уточнения находились величины заселенностей позиции молекул растворителя, рассчитывались идеализированные позиции атомов H. В последующем, после перевода в анизотропию атомов комплекса, величины заселенностей фиксировались, геометрические ограничения “ослаблялись”.

Соединения **2, 4-7, 10, 11, 13-17, 19, 20** кристаллизуются в кубической $[\text{Ln}_2\text{L}_3(\text{NO}_3)_6]_n \cdot \text{solv}$ ($\text{Ln(III)} = \text{Y, Nd, Sm-Lu}$), ромбической $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{solv}$ ($\text{Ln(III)} = \text{Ce, Sm}$) или моноклинной сингонии $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{solv}$ ($\text{Ln(III)} = \text{Pr, Nd, Eu}$). Состав ромбической и моноклинной фаз одинаков, параметры элементарных ячеек близки (угол моноклинности $\beta = 90.124(3), 90.0033(16), 90.061(2)^\circ$ для Pr, Nd, Eu соответственно). Кристаллы моноклинной фазы псевдомероздрические двойники с соотношением доменов 58:42, 56:44, 65:35 для Pr, Nd, Eu соответственно. Попытки уточнения ромбической фазы в моноклинном приближении (с учетом двойникования) приводят к появлению значимых корреляций между координатами и тепловыми параметрами большого числа атомов. Уточнение моноклинной фазы в ромбическом приближении приводит к значительному ухудшению результатов уточнения. Рентгенограммы рассматриваемых фаз идентичны. Мы провели “быстрый” сбор экспериментальных данных для нескольких монокристаллов Pr и Nd (три и четыре), во всех случаях модели лучше сходились при уточнении в ромбическом и моноклинном приближении соответственно.

Кристаллографические данные депонированы в кембриджскую кристаллографическую базу данных (CCDC 2357214–2357227, 2403595–2403597, 2404870–2404873, 2434794).

Исследования адсорбционных свойств. Параметры пористой структуры были получены из изотерм адсорбции CO_2 при 273 K, измеренные на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Удельная площадь поверхности

была рассчитана на основе теории БЭТ [312]. Удельный объем микропор рассчитан на основе теории объемного заполнения микропор Дубинина (TVFM) [313]. Перед измерениями образцы подвергались вакуумной регенерации при 180°C.

Исследования магнитных свойств. Магнитные свойства комплексов исследовали методами измерения магнитной восприимчивости в постоянном и переменном магнитном поле на магнитометре PPMS-9 (Quantum Design, Германия) в ЦКП ИОНХ РАН. Для измерений в постоянном магнитном поле использовали температурный диапазон 2–300 К при 5000 Э. Для измерений в переменном магнитном поле использовали переменные поля 5, 3 и 1 Э в диапазонах частот 10–100, 100–1000 и 10–10000 Гц. Такая процедура позволяет предотвратить перегрев образца при низких температурах и получить наилучшее соотношение сигнал/шум [314]. Все исследования магнитного поведения проводили на поликристаллических измельченных образцах, запечатанных в пластиковые пакеты и замороженных в минеральном масле для предотвращения ориентации кристаллитов под воздействием магнитного поля. Парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости (χ) определялась с учетом как диамагнитного вклада самого образца, оцененного по постоянной Паскаля, так и диамагнитных вкладов минерального масла и держателя.

2. Методики синтеза органических соединений

Синтез 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана. Схема синтеза представлена на рисунке 11. К суспензии 9.0 г (27.6 ммоль) мелкорастертого безводного Cs_2CO_3 в 35 мл безводного диоксана добавляли 6.4 г (27.6 ммоль) дифенилфосфорилметанола и 10.7 г (27.6 ммоль) дифенилфосфорилметанолтозилата [315]. Смесь перемешивали при кипячении 10 ч, затем упаривали в вакууме. К остатку добавляли 75 мл

разбавленной (1:2) HCl, и смесь экстрагировали CHCl₃ (5×50мл). Экстракт промывали разбавленной (1:2) HCl (3×50 мл), водой (3×50 мл), растворитель удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовали из смеси бензол–гексан (1:1). Выход 87%, т. пл. 135–136°C. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ, м. д.): 4.60 д (4H, CH₂P, ²J_{HH} 7.5 Гц), 7.49–7.66 м (20H, Ar-H). Спектр ЯМР ³¹P (ДМСО-d₆, δ_P, м. д.): 26.51. Найдено, %: C 69.91; H 5.30; P 13.76. C₂₆H₂₄O₃P₂. Вычислено, %: C 70.00; H 5.40; P 13.90.

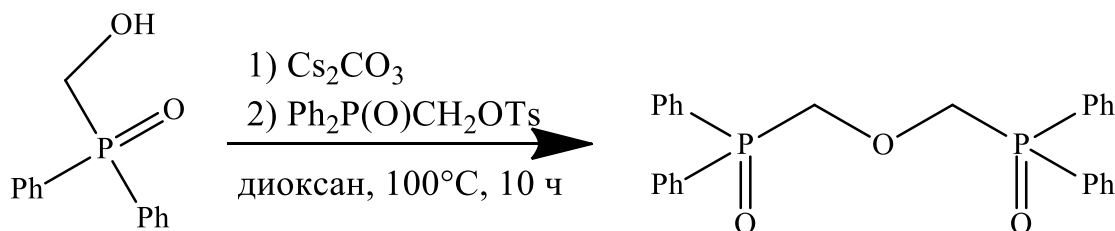


Рис. 11. Схема получения L [34].

Синтез дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксида (L¹). К суспензии 8-гидроксихинолина (2.0 г, 13.8 ммоль) в 35 мл сухого диоксана добавляли безводный Cs₂CO₃ (4.5 г, 13.8 ммоль). Смесь нагревали до 100°C и перемешивали в течение 0.5 часа. Затем к реакционной смеси добавляли 5.3 г (13.8 ммоль) дифенилфосфорилметанолтозилата, кипятили 8 часов и разбавляли 100 мл воды. Далее добавляли разбавленную (1:3) HCl до pH 7. Смесь экстрагировали хлороформом (3×30 мл). Экстракт промывали водой (3×20 мл), растворитель удаляли под вакуумом. К остатку добавляли сухой диэтиловый эфир (30 мл), осадок фильтровали. Аналитический образец получали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия (элюент – CHCl₃). Выход L¹ составил 3.4 г, 69%, т.пл. 122–124°C (бензол-гексан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 5.03 д (2H, ArOCH₂P(O)Ph₂, ²J_{HP} 7.28 Гц), 7.15 м (1H, Ar-H), 7.32 м (9H, Ar-H), 8.14 м (5H, Ar-H), 8.92 м (1H, Ar-H). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д.): 26.62. Найдено, %: C 73.36; H 5.09; N 3.98. C₂₂H₁₈NO₂P. Вычислено, %: C 73.53; H 5.05; N 3.90.

Жёлтые игольчатые кристаллы $L^1 \cdot H_2O$ были получены при попытке синтеза комплекса нитрата меди с L^1 в смеси ацетонитрила и воды с добавлением нитрата гуанидина. Прозрачные игольчатые кристаллы $[HL^1]Cl \cdot 6H_2O$ получены при попытке синтеза комплекса хлорида меди с L^1 в смеси ацетонитрила и воды с добавлением HCl . Кристаллы $(H_3O)[HL^1]Cl_2 \cdot 3.5H_2O$ получены из капли маточного раствора на предметном стекле.

Синтез бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновой кислоты (L^2). К суспензии 8-гидроксихинолина (3.0 г, 20.0 ммоль) в 45 мл сухого диоксана добавляли мелко измельчённый безводный Cs_2CO_3 (6.5 г, 20.0 ммоль). Смесь нагревали до $100^\circ C$ и перемешивали в течение 0.5 часа. Затем добавляли бис(хлорметил)фосфиновую кислоту (1.6 г, 10.0 ммоль). Реакционную смесь кипятили 16 часов, растворитель удаляли под вакуумом. К остатку добавляли разбавленную HCl (1:5), доводили до pH 8 и экстрагировали хлороформом (3×40 мл). Экстракт промывали водой (2×30 мл), растворитель удаляли под вакуумом. К остатку добавляли диэтиловый эфир (35 мл), осадок фильтровали и перекристаллизовывали из безводного диоксана. Полученный осадок сушили ($80^\circ C$, 10 мм рт.ст., 5 часов). Выход L^2 составил 1.1 г, 30%. Спектр ПМР ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 4.31 д (4H, $^2J_{H-P} = 7.79$ Гц, $2ArOCH_2P(O)OH$); 7.22 м (2H, Ar-H); 7.42 м, (4H, Ar-H); 7.56 м, (2H, Ar-H); 8.30 д, (2H, $J = 6.70$ Гц, Ar-H); 8.54 с, шир. (1H, $ArOCH_2P(O)OH$); 8.93 м (2H, Ar-H). Спектр ЯМР ^{31}P ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 21.08. Найдено, %: C 63.21; H 4.66; N 7.46. $C_{20}H_{17}N_2O_4P$. Вычислено, %: C 63.16; H 4.51; N 7.37.

3. Определение констант устойчивости

Константы устойчивости и молярные коэффициенты экстинкции комплексов f-элементов с фосфорилсодержащими лигандами L , L^1 и L^2 определяли на основе спектрофотометрических титрований с использованием

программы CHEMEQUI [316,317] для моделирования равновесий в растворе в многоволновом режиме. Подробности расчетов описаны в работах [316,318–320]. Применение CHEMEQUI для оценки констант устойчивости комплексов в растворах методами калориметрии, потенциометрии, спектрофотометрии (ИК, УФ-Вид), спектроскопии ЯМР и кондуктометрии изложено в обзоре [316]. CHEMEQUI находится в свободном доступе на сервере [317].

Для определения констант устойчивости комплексов нитратов лантанидов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Lu}$) с подандом L в ацетонитриле использованы данные спектрофотометрических титрований в диапазоне 250–300 нм при 298 К. Спектры получены для серии растворов, содержащих лиганд и соль $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, переменная концентрация которых достигалась титрованием раствора лиганда раствором соли $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и наоборот. Выполнено по пять титрований для каждого металла, включающих от 15 до 33 экспериментальных точек для Ce^{3+} , от 26 до 33 для Tb^{3+} и от 22 до 33 для Lu^{3+} . Изменение соотношения начальных концентраций при титровании лиганда солью металла и при титровании соли металла лигандом дано в таблице 1.

Таблица 1. Комплексообразование поданда L с $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в ацетонитриле при 298 К: интервалы аналитических концентраций (ммоль/л) реагентов в растворе.

Ln^{3+}	Титрование лиганда солью металла				Титрование соли металла лигандом			
	c_{Ln}^0	c_{L}^0	n^a	$c_{\text{Ln}}^0/c_{\text{L}}^0$	c_{Ln}^0	c_{L}^0	n^a	$c_{\text{L}}^0/c_{\text{Ln}}^0$
Ce	0.0060–0.23	0.14–0.16	33	0.04–1.6	0.18–0.19	0.021–0.30	15	0.11–2.9
	0.0063–0.23	0.14–0.16	33		0.058–0.063	0.007–0.17	26	
					0.18–0.19	0.021–0.34	17	
Tb	0.01–0.37	0.21–0.19	33	0.03–2.0	0.21–0.19	0.02–0.51	26	0.08–2.7
	0.01–0.44	0.25–0.22	33		0.25–0.23	0.02–0.51	26	
	0.01–0.44	0.30–0.26	33					

	0.007–0.26	0.14–0.16	33		0.19–0.20	0.023–0.53	25	
Lu	0.010–0.30	0.18–0.20	26	0.04–2.2	0.19–0.20	0.021–0.51	26	0.1–2.8
	0.041–0.78	0.35–0.40	22					

n^a – число экспериментальных точек

Расчеты констант выполнены с использованием данных каждого эксперимента, включающих оптическую плотность для 20 длин волн в диапазоне 253–272 нм для всех начальных концентраций реагентов в случае Ce^{3+} и Tb^{3+} , в диапазонах 253–262 и 267–276 нм в случае Lu^{3+} . Программа CHHEMEQUI включает четырех независимых алгоритма: градиентный метод программы EQ, симплекс-алгоритм Нелдера и Мида, метод стохастического поиска и генетический алгоритм [316,317]. В случае Tb^{3+} генетический алгоритм в расчетах не был использован вследствие медленных расчетов при числе оптимизируемых параметров около ста и более, что характерно для многоволновых расчетов по данным спектрофотометрии.

В данной работе рассматривалось три модели равновесий: ML , ML_2 и M_2L_3 . Где M – ион металла, L – лиганд. В качестве критериев выбора модели равновесных реакций, в достаточной мере соответствующей эксперименту, использовали R -фактор Гамильтона (HRF) и коэффициент детерминации (R_{det}^2):

$$\text{HRF} = 100 \left[\frac{\sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{exp,\lambda,i} - A_{\lambda,i})^2}{\sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{exp,\lambda,i})^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{det}^2 = 1 - \sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{exp,\lambda,i} - A_{\lambda,i})^2 / \sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{exp,\lambda,i} - \langle A_{exp} \rangle)^2,$$

где

$$\langle A_{exp} \rangle = \frac{1}{mn} \sum_{\lambda}^m \sum_{i=1}^n A_{exp,\lambda,i}$$

и n – число точек экспериментальных данных, m – число длины волн, используемых для расчетов, $A_{exp,\lambda}$ и A_λ – экспериментальные и рассчитанные поглощения для модели равновесий при определенной длине волны λ , соответственно.

Модель равновесия с образованием в растворе двух комплексов $M^{3+}L$ и $M^{3+}L_2$ очень хорошо согласовывалась с экспериментальными данными: для Ce^{3+} фактор Гамильтона HRF изменялся в интервале от 0.365 до 0.566%, R_{det}^2 – от 0.9961 до 0.9999; для Tb^{3+} HRF изменялся в интервале от 0.270 до 0.578%, R_{det}^2 – от 0.9947 до 1.0; для Lu^{3+} HRF изменялся в интервале 0.469 до 0.765 %, R_{det}^2 – от 0.9940 до 1.0. В случае Tb^{3+} средняя величина каждой константы комплексообразования $\log\beta$ определена из $k = 14$ её оценок $\log\beta_i$, полученных с использованием пяти титрований и трех расчетных алгоритмов программы CHEMEQUI [316,317] и с учетом весовых вкладов $\frac{1}{HRF_i}$, характеризующих степень согласия с экспериментальными данными:

$$\log\beta = \frac{\sum_{i=1}^k \frac{1}{HRF_i} \log\beta_i}{\sum_{i=1}^k \frac{1}{HRF_i}}$$

В случае Ce^{3+} использовали 11 оценок констант, а в случае Lu^{3+} – 12, полученных с использованием четырех расчетных алгоритмов программы CHEMEQUI [316,317]. Сюда не вошли несколько оценок констант, характеризующиеся высокими стандартными отклонениями для некоторых титрований соли лигандом вследствие значительных корреляций между искомыми константами и мольными экстинкциями.

Для определения констант устойчивости комплексов нитратов f-элементов $M^{x+}(NO_3)_x$ [$M = Lu, UO_2$; $x = 3, 2$ соответственно] с фосфорилсодержащими производными 8-HQ (L^1 и L^2) использованы данные спектрофотометрических титрований в диапазонах 250–300 нм (L^1) и 200–350 нм (L^2) в этаноле при 298 К. Спектры получены для серий растворов с

добавлением раствора соли к раствору лиганда и наоборот. Для лиганда L^1 проведено пять титрований с $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, включающих от 17 до 24 экспериментальных точек, и четыре титрования с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ от 20 до 32 точек. Для соединения L^2 проведено четыре титрования с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ от 22 до 26 точек. Изменение соотношения начальных концентраций при титровании лиганда солью металла и при титровании соли металла лигандом дано в таблице 2.

Таблица 2. Интервалы начальных концентраций (ммоль/л) реагентов в этаноле при изучении комплексообразования $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с лигандами L^1 и L^2 в этаноле при 298 К

Лиганд	M^{n+}	Титрование лиганда солью металла				Титрование соли металла лигандом			
		c^0_M	c^0_L	n	c^0_M/c^0_L	c^0_M	c^0_L	n	c^0_L/c^0_M
L^1	Lu^{3+}	0.02–0.37	0.28–0.30	24	0.07–1.6	0.28–0.30	0.03–0.68	22	0.1–2.4
		0.07–0.75	0.46–0.49	23		0.29–0.30	0.03–0.53	17	
						0.54–0.60	0.06–1.12	19	
	UO_2^{2+}	0.01–0.26	0.08–0.10	30	0.07–3.2	0.09–0.10	0.003–0.13	32	0.03–1.4
		0.02–0.38	0.28–0.30	24					
		0.49–8.79	4.40–4.95	20					
L^2	UO_2^{2+}	0.001–0.020	0.009–0.011	22	0.1–2.1	0.009–0.010	0.001–0.024	26	0.1–2.7
		0.003–0.059	0.028–0.032	22		0.027–0.031	0.003–0.061	22	

^a n – число экспериментальных точек

Расчёты проводили на наборах данных каждого эксперимента, включающих оптическую плотность для 16 и 5 ($\text{Lu}^{3+}L^1$), 16 ($\text{UO}_2^{2+}L^1$, $\text{UO}_2^{2+}L^2$), 11 и 3 ($\text{UO}_2^{2+}L^2$) длин волн в диапазонах 250–275 нм (L^1) и 210–245 нм (L^2). В трёх экспериментах расчёты проводили по 3 и 5 длинам волн из-за слабых спектральных изменений при низких концентрациях реагентов и константах комплексообразования. Наиболее достоверные результаты получены при аналитических концентрациях лиганда > 1 ммоль/л.

Проблема определения низких значений констант устойчивости ($\log K < 3$) проявляется в том, что установленные параметры (константа устойчивости и оптическая плотность) могут сильно коррелировать, что приводит к существенной погрешности в их оценках. Поэтому использовались алгоритмы аппроксимации программы CHEMEQUI в режиме циклической оптимизации требуемых параметров один за другим [319]. Для $\text{UO}_2^{2+}\text{L}^1$ и $\text{UO}_2^{2+}\text{L}^2$ расчеты выполнены на основе объединенных данных двух экспериментов (комбинация титрования солью и лигандом), чтобы свести к минимуму влияние корреляций.

В данной работе рассматривали три модели равновесия: образование комплекса ML, наряду с ML_2 или M_2L . Модель с образованием только одного ML-комплекса наилучшим образом согласуется с экспериментом: HRF от 0.335 до 1.820% (Lu^{3+}L^1), от 0.496 до 0.811% ($\text{UO}_2^{2+}\text{L}^1$), от 0.686 до 1.76% ($\text{UO}_2^{2+}\text{L}^2$); R_{det}^2 от 0.86 до 0.9997 (Lu^{3+}L^1), от 0.9991 до 0.9997 ($\text{UO}_2^{2+}\text{L}^1$), от 0.9933 до 0.9999 ($\text{UO}_2^{2+}\text{L}^2$). Средние значения констант устойчивости ML-комплексов определены по 15 (Lu^{3+}L^1 , $\text{UO}_2^{2+}\text{L}^2$) и 11 ($\text{UO}_2^{2+}\text{L}^1$) оценкам, полученным по пяти (Lu^{3+}L^1) и четырём (UO_2^{2+}) титрованиям и трём алгоритмам расчёта программы CHEMEQUI.

4. Исследование ионоселективных свойств

Лиганды L и L^1 использовали в качестве активных компонентов пластифицированных полимерных мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) для тестирования ионоселективных свойств. Коэффициенты потенциометрической селективности определяли методами как смешанных, так и отдельных растворов. Пределы обнаружения ($c_{\min,p}$) ИСЭ определяли согласно рекомендациям IUPAC [321] по изломам на электродных функциях. Для исследования электроаналитических свойств мембран использовался стандартный корпус ISE (Fluka 45137), а в качестве электрода сравнения –

хлорсеребряный электрод ОР–0820Р («Раделкис», Венгрия). Измерения ЭДС проводились с помощью рН-ион-анализатора ОР-300 («Раделкис», Венгрия). Для качественного и количественного анализа электроаналитических параметров использовалась следующая гальваническая цепь:

Ag, AgCl / 3.0 моль/л KCl, AgCl / исследуемый раствор / мембрана / 1.0 моль/л KCl, внутренний раствор соли определяемого металла, $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л / AgCl, Ag

Пластифицированные полимерные мембраны для ИСЭ с фосфорилсодержащим лигандом в качестве активного компонента готовили по известной методике [322]. Состав мембраны: активный компонент – лиганд L или L¹, пластификатор – дибутилфталат (ДБФ), поливинилхлорид (ПВХ), липофильная добавка – тетракис(4-хлорфенил)борат калия (КТрСІРВ) или тетракис(4-фторфенил)борат натрия (NaТрFРВ). Раствор лиганда в ДБФ вводили в раствор ПВХ в циклогексаноне. Смесь после перемешивания переносили в стеклянную чашку Петри диаметром 30–35 мм и высушивали в течение недели в боксе при комнатной температуре до постоянного веса, в результате получали пленку толщиной 1 мм. Из полимерной пленки вырезали диски диаметром 5–7 мм и приклеивали их при помощи клея (состав мембраны в циклогексаноне) к торцу ПВХ трубки.

Состав мембраны на основе L: содержание лиганда L – 1 мас. %, ДБФ – 66 мас. %, ПВХ – 33 мас. %, содержание липофильной добавки КТрСІРВ варьировалось от 0 до 1 мас. %. На основе L¹: содержание лиганда L¹ – 1–3.5 мас.%, ДБФ – 65–71 мас.%, ПВХ – 25–32 мас.%, содержание липофильной добавки NaТрFРВ варьировалось от 0.5 до 2 мас. %.

Перед работой все приготовленные мембраны предварительно вымачивали в водных растворах соответствующих солей металлов в течение суток. Полученный электрод с мембраной на основе либо L, либо L¹ заполняли внутренним раствором и снабжали электродом сравнения (рис. 12). ИСЭ использовали для определения соответствующих катионов металлов в водных

растворах. Для получения электродных характеристик использовали калибровочные водные растворы нитратов f-элементов с концентрацией $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, приготовленные методом последовательного разбавления исходного раствора 0.1 моль/л.

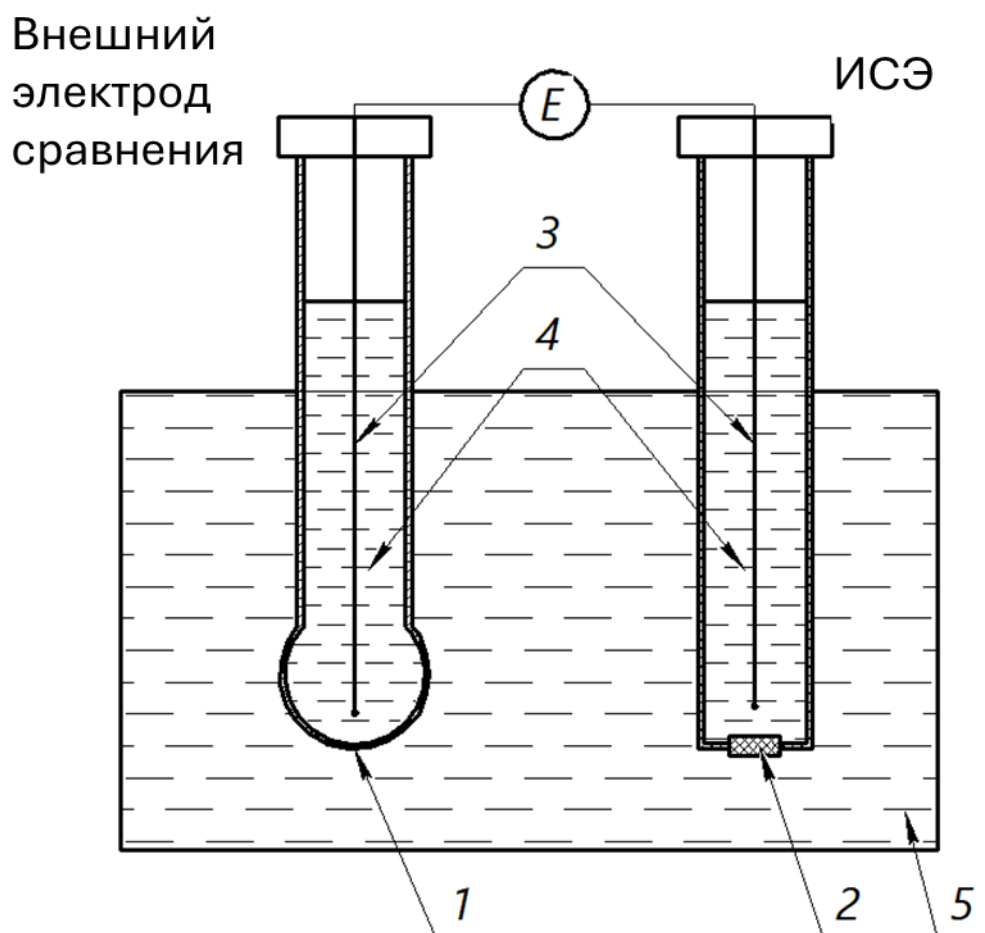


Рис. 12. Схема гальванической ячейки, использующейся в исследованиях: 1 – хлорсеребряный электрод; 2 – полимерная мембрана ионоселективного электрода на основе фосфорилсодержащего лиганда, ДБФ и липофильной добавки; 3 – внутренний электрод; 4 – внутренние растворы (для (1) – 1.0 моль/л KCl; для (2) – $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л соль определяемого металла); 5 – исследуемый раствор.

Мембрана на основе соединения L^2 также была получена, но оказалась непригодна для практического применения, так как соединение растворяется в водных растворах.

5. Экстракционные исследования

Экстракцию нитратов f-элементов проводили в пробирках с притертой пробкой. Отношение объемов органической и водной фазы равно 1:1. Водная фаза содержала 2 мл раствора нитрата f-элемента (Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Lu^{3+} , UO_2^{2+}) концентрацией $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л с варьированием кислотности среды (концентрации HNO_3); органическая фаза состояла из раствора фосфорилсодержащего лиганда (L или L^1) в органическом разбавителе (толуол/гептан/хлороформ) с концентрацией 0.05 моль/л или 0.05 моль/л ионной жидкости (ИЖ), или из ее смеси с лигандом L в хлороформе (концентрации компонентов смесей представлены в таблице 3). В качестве ИЖ использовали метилтриоктиламмоний нитрат (МТОАН) и 1-бутил-3-метилимидазолий бис[(трифторметил)сульфонил]имид (C_4mimTf_2N). Методом сдвига равновесия путем варьирования концентрации лиганда в исходной органической фазе определяли соотношения M:L в экстрагируемых комплексах. Контактное время фаз осуществляли в течение 20 мин при температуре 22°C на ротаторе Multi Bio RS-24 (Biosan, Латвия). Оптимальное время контакта фаз определяли путем изменения времени процесса до неизменного значения коэффициента распределения D. Расслаивание фаз осуществляли с помощью центрифуги DM0506 (DLab, Китай).

Таблица 3. Концентрации компонентов в изомолярных смесях L–ИЖ.

$N_{смеси}$	$c(L)$, моль/л	$c(ИЖ)$, моль/л
1	0.015	0.035
2	0.017	0.033

3	0.025	0.025
4	0.033	0.017
5	0.035	0.015

Концентрацию f-элементов в исходных и равновесных водных растворах определяли по известной спектрофотометрической методике с использованием реагента Арсеназо III [323]. Для комплексов f-элементов использовались следующие длины волн: $\lambda(\text{Ce}^{3+}) = 655$ нм, $\lambda(\text{Tb}^{3+}) = 660$ нм, $\lambda(\text{Er}^{3+}) = 660$ нм, $\lambda(\text{Lu}^{3+}) = 663$ нм, $\lambda(\text{UO}_2^{2+}) = 656$ нм. Коэффициенты распределения определяли как отношение концентрации металла, содержащегося в органической фазе, к концентрации металла в равновесной водной: $D = c_{\text{орг}}/c_{\text{водн}}$. Коэффициент разделения определяли как отношение большего коэффициента распределения (D_2) к меньшему (D_1): $SF_{\text{Me}_2/\text{Me}_1} = D_2/D_1$.

6. Методики синтеза координационных соединений f-элементов

Синтез координационных соединений **1–20**, **I**, **II** осуществляли методом изотермической кристаллизации.

Соединения **1–20** синтезировали смешиванием растворов нитратов РЗЭ(III) в этаноле (35 мг, ~85 мкмоль) и лиганда **L** (75 мг, 168 мкмоль) либо в толуоле, либо в смеси толуол-ацетонитрил (1:1). Приготовленные растворы реагентов фильтровали, смешивали и оставляли до созревания монокристаллов при температуре 22°C. Кристаллы получали медленным испарением растворителя. Синтез занимал от 1 до 5 дней. Полученные кристаллы фильтровали и промывали небольшим количеством толуола. Выход количественный (более 65%). Магниторазбавленные комплексы **6a**, **6b**, **11a** синтезировали аналогично с содержанием в растворах нитратов РЗЭ(III) 95% диамагнитного (Y(III), Lu(III)) и 5% парамагнитного металлов (Dy(III), Yb(III)).

Комплекс $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}^1]$ (I) синтезировали смешиванием этанольных растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.073 г, 145 мкмоль) и L^1 (0.057 г, 159 мкмоль). Приготовленные растворы реагентов фильтровали, смешивали и оставляли до созревания монокристаллов при температуре 22 °С. Кристаллы получали медленным испарением растворителя. Синтез занимал 3 дня. Полученные кристаллы фильтровали и промывали небольшим количеством этанола. Выход количественный (более 70%).

Комплекс $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3\text{HL}^2] \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) синтезировали смешиванием этанольного раствора (5 мл) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.026 г, 52 мкмоль) и водного раствора L^2 (0.040 г, 105 мкмоль, 4 мл). Затем добавляли раствор нитрата гуанидина (0.003 г в 4 мл воды) и 0.25 мл 0.5 моль/л HNO_3 . Приготовленные растворы реагентов фильтровали, смешивали и оставляли до созревания монокристаллов при температуре 22 °С. Кристаллы получали медленным испарением растворителя. Синтез занимал 3 дня. Полученные кристаллы фильтровали и промывали небольшим количеством этанола. Выход количественный (более 70%).

Таблица 4. Результаты элементного анализа соединений 1–20, I, II.

Соединение	Эксп., %			Теор., %		
	С	Н	Н	С	Н	Н
$\text{C}_{78}\text{H}_{89.28}\text{N}_6\text{O}_{35.64}\text{P}_6\text{Y}_2$ (13)	46.26	4.47	4.26	45.81	4.35	4.11
$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{CeN}_3\text{O}_{15}\text{P}_4$ (14)	50.78	3.89	3.36	51.19	3.93	3.44
$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{CeN}_3\text{O}_{15}\text{P}_4$ (15)	51.00	3.90	3.31	51.19	3.93	3.44
$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{O}_{15}\text{N}_3\text{P}_4\text{Pr}$ (17)	50.00	4.32	3.53	51.19	3.93	3.44
$\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{O}_{17}\text{N}_3\text{P}_4\text{Pr}$ (18)	49.24	4.32	3.95	49.72	4.14	3.35
$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{NdO}_{15}\text{P}_4$ (19)	51.13	3.88	3.42	51.06	3.93	3.44
$\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Nd}_2\text{O}_{27}\text{P}_6$ (1)	46.26	3.19	4.17	46.85	3.60	4.20
$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_4\text{Sm}$ (16)	50.93	3.90	3.64	50.76	3.90	3.42

$C_{78}H_{78}N_6O_{30}P_6Sm_2$ (2)	45.58	3.79	4.23	45.38	3.78	4.06
$C_{52}H_{48}EuN_3O_{15}P_4$ (20)	50.11	4.02	3.68	50.73	3.90	3.42
$C_{78}H_{72}Gd_2N_6O_{27}P_6$ (3)	46.28	3.68	4.30	46.20	3.55	4.15
$C_{78}H_{72}Gd_2N_6O_{27}P_6$ (4)	45.97	3.59	4.23	46.20	3.55	4.15
$C_{78}H_{80.04}N_6O_{31.02}P_6Tb_2$ (5)	44.61	3.77	3.24	44.56	3.81	3.99
$C_{78}H_{88.2}Dy_2N_6O_{35.1}P_6$ (6)	42.94	4.06	3.92	42.92	4.04	3.85
$C_{78}H_{78.96}Dy_{0.14}Lu_{1.86}N_6O_{30.48}P_6$ (6a)	44.05	3.71	4.28	44.13	3.72	3.96
$C_{78}H_{87.36}Dy_{0.06}N_6O_{34.68}P_6Y_{1.94}$ (6б)	46.27	4.28	4.41	46.14	4.21	4.14
$C_{78}H_{72}Ho_2N_6O_{27}P_6$ (7)	45.15	3.73	4.02	45.86	3.52	4.12
$C_{78}H_{72}Ho_2N_6O_{27}P_6$ (8)	45.64	3.49	4.07	45.86	3.52	4.12
$C_{78}H_{72}Er_2N_6O_{27}P_6$ (9)	45.65	3.84	3.79	45.79	3.52	4.11
$C_{78}H_{85.97}N_6O_{33.985}P_6Tm_2$ (10)	43.49	3.96	3.62	43.06	3.95	3.86
$C_{78}H_{84}N_6O_{33}P_6Yb_2$ (11)	43.10	3.92	3.86	43.25	3.88	3.88
$C_{78}H_{87.24}N_6O_{34.62}P_6Y_{1.68}Yb_{0.32}$ (11a)	45.69	4.21	4.00	45.59	4.25	4.09
$C_{78}H_{72}Lu_2N_6O_{27}P_6$ (12)	43.52	3.82	4.04	43.17	3.87	3.87
$C_{24}H_{24}N_3O_{11}PU$ (I)	35.79	2.55	5.41	36.02	3.00	5.26
$C_{20}H_{19}N_6O_{18}PU$ (II)	26.70	2.42	9.66	26.66	2.11	9.33

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДОВ

Синтез 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана (L) осуществляли по известной методике [34]. Значения $T_{пл.}$, данные элементного анализа и ЯМР спектров совпадали с полученными ранее. Нарботано количество лиганда L, достаточное для проведения всех дальнейших исследований.

Лиганды дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксид (L^1) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновая кислота (L^2) получены путем реакции цезиевой соли 8-гидроксихинолина с тозилатом дифенилфосфорилметанола и бис(хлорметил)фосфиновой кислотой соответственно, с достаточно высоким выходом в сухом диоксане (рис. 13). Структуры целевых соединений подтверждены элементным анализом, спектрами ЯМР 1H и ^{31}P и ИК-спектроскопией.

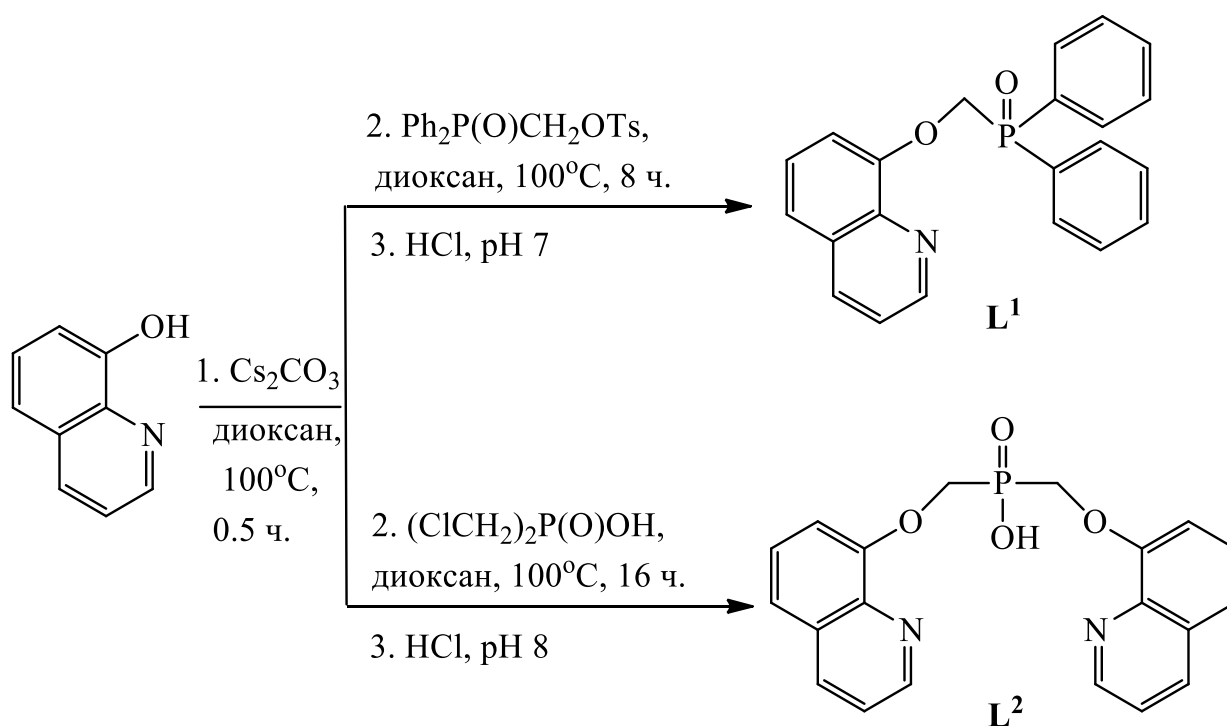


Рис. 13. Схема синтеза лигандов L^1 и L^2 .

Получены три структуры L^1 с различной ориентацией фрагментов 8-гидроксихинолина (8-HQ) и разными внешнесферными молекулами растворителей, такими как H_2O и оксониевый катион. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры $L^1 \cdot H_2O$, $[HL^1]Cl \cdot 6H_2O$ и $(H_3O)[HL^1]Cl_2 \cdot 3.5H_2O$ представлены в таблице 5.

Структура $L^1 \cdot H_2O$ (рис. 14А) образована молекулами лиганда и кристаллизационной воды. Две водородные связи $O-H \dots N(O)$ приводят к образованию десятичленного цикла $O(3)-H \dots O(1)P(1)C(10)O(2)C(8)C(9)N(1) \dots H$. Между связанными друг с другом попарно центром инверсии фрагментами 8-HQ и одним из фенильных фрагментов L^1 существуют стекинг-взаимодействия, которые объединяют молекулы L^1 в 1D-цепочки (рис. 14Б).

Таблица 5. Кристаллографические данные и уточнение

Соединение	$L^1 \cdot H_2O$	$[HL^1]Cl \cdot 6H_2O$	$(H_3O)[HL^1]Cl_2 \cdot 3.5H_2O$
Формула	$C_{22}H_{20}NO_3P$	$C_{22}H_{31}ClNO_8P$	$C_{22}H_{29}Cl_2NO_{6.50}P$
M	377.36	503.90	513.33
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)
Излучение, Å	0.71073	0.71073	0.71073
Синония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр.гр.	P-1	P-1	P-1
a, Å	7.1868(6)	10.9856(10)	9.6536(6)
b, Å	11.0860(10)	11.7710(10)	11.2118(7)
c, Å	12.1627(11)	12.6814(11)	12.9305(8)
α , °	92.586(3)	63.270(3)	105.899(2)
β , °	99.183(3)	65.830(3)	111.054(2)
γ , °	101.063(3)	82.736(3)	93.727(2)
Объем, Å ³	935.97(14)	1332.9(2)	1235.13(13)
Z	2	2	2
D (рассч.), Мг/м ³	1.339	1.256	1.380
μ , мм ⁻¹	0.169	0.246	0.367
F(000)	396	532	538
Размер образца, мм	0.32 x 0.24 x 0.04	0.40 x 0.12 x 0.06	0.24 x 0.12 x 0.08
Интервал θ , град	2.433, 30.090	2.037, 25.678	2.163, 26.401
Пределы h, k, l	-10 < = h < = 10	-13 < = h < = 13	-12 < = h < = 10
	-15 < = k < = 14	-14 < = k < = 14	-13 < = k < = 14
	-15 < = l < = 15	-15 < = l < = 15	-16 < = l < = 16
Число измеренных отражений	13253	12252	8089
Число независимых отражений, R _{int}	4625, 0.0701	5041, 0.0268	4911, 0.0254
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$	99.3 %	99.6 %	97.8 %
Коррекция поглощения	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов
Макс., мин. пропускания	0.746, 0.6561	0.5621, 0.5023	0.5624, 0.4272
Метод уточнения	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК
Число параметров	4625 / 0 / 244	5041 / 24 / 332	4911 / 12 / 316
S	1.025	1.307	1.061
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0611, 0.1171	0.1319, 0.3134	0.0475, 0.1006
R1, wR2 (все данные)	0.1228, 0.1486	0.1356, 0.3148	0.0664, 0.1084
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ э/Å ³	0.345, -0.403	0.808, -0.520	0.591, -0.409

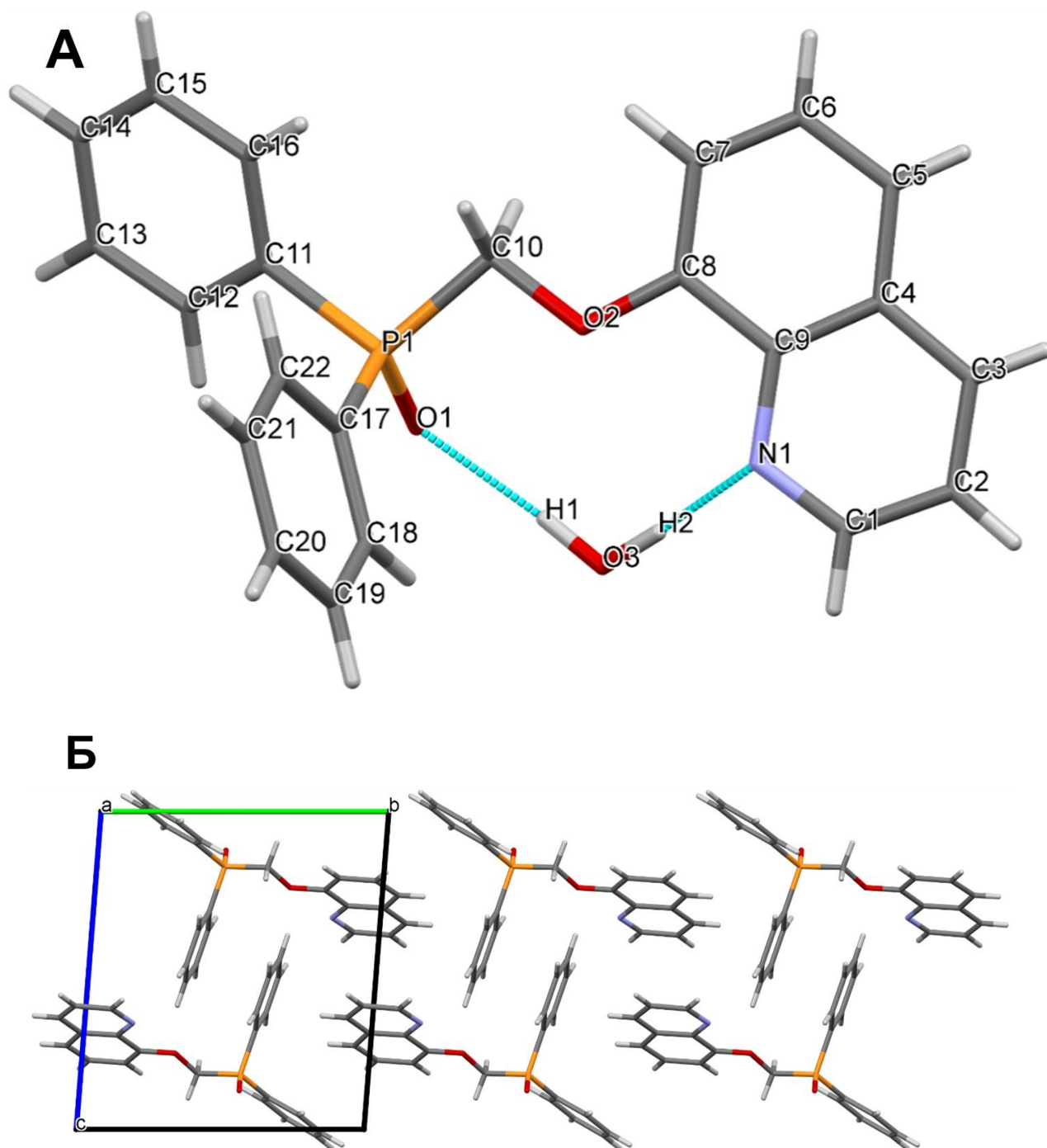
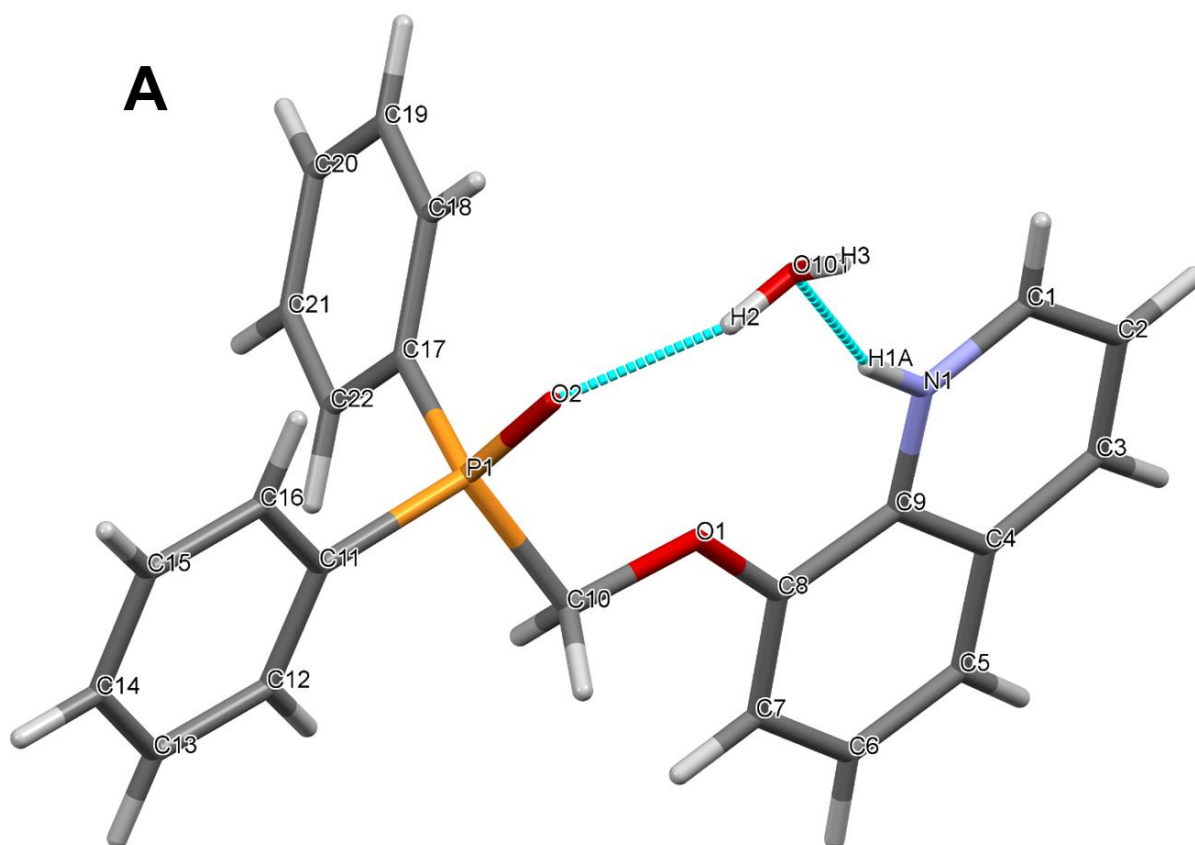


Рис. 14. Фрагмент структуры $L^1 \cdot H_2O$ (А); 1D цепочки, образованные $L^1 \cdot H_2O$ (Б).

Протонирование L^1 в структуре $[HL^1]Cl \cdot 6H_2O$ приводит к образованию десятичленного цикла $O(101)-H \dots O(2)P(1)C(10)O(1)C(8)C(9)N(1)-H$ (рис. 15А). Анион Cl^- , катион H_3O^+ и все молекулы кристаллизационной воды (кроме $H_2O(101)$) разупорядочены. В структуре $[HL^1]Cl \cdot 6H_2O$ стекинг-

взаимодействия осуществляются не только между связанными друг с другом попарно центром инверсии фрагментами 8-HQ и одним из фенильных фрагментов HL¹, но и между 8-HQ фрагментом и вторым фенильным кольцом HL¹. Совместное действие всех стекинг-взаимодействий объединяет катионы HL¹ в 2D-слои (рис. 15Б).



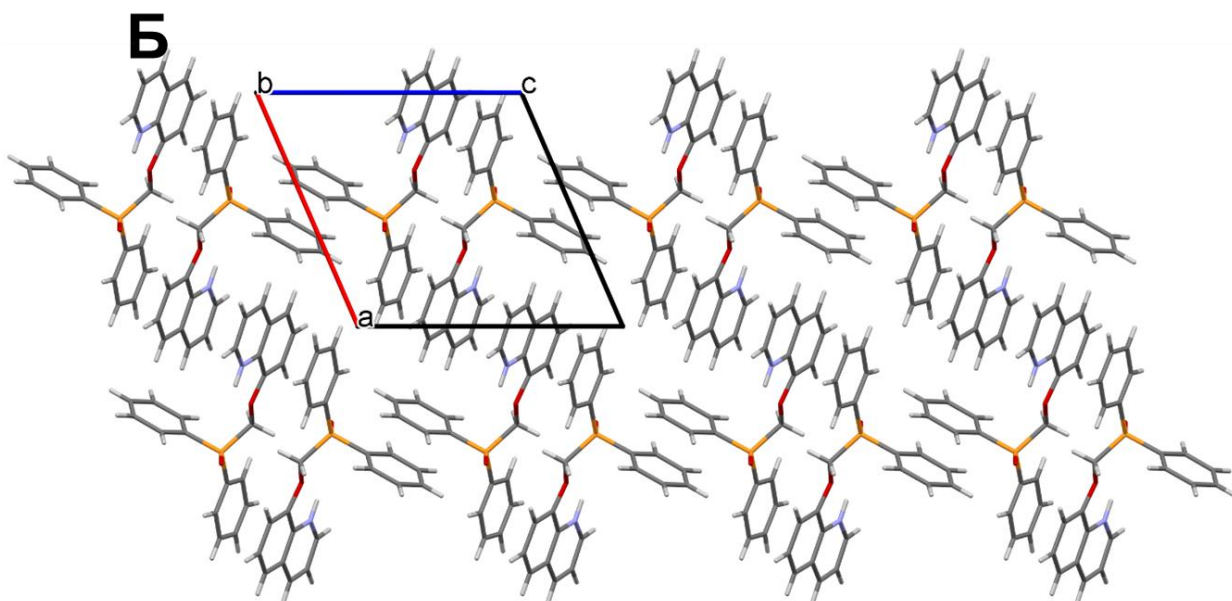


Рис. 15. Фрагмент структуры $[\text{HL}^1]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (А); 2D слои $[\text{HL}^1]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Структура $(\text{H}_3\text{O})[\text{HL}^1]\text{Cl}_2\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ частично разупорядочена — две позиции одного из анионов Cl^- в соотношении 1:1 совместно заняты с кристаллизационной молекулой H_2O . (рис. 16А) Одна из упорядоченных молекул H_2O образует с катионом HL^1 десятичленный цикл. Топология стекинг-взаимодействий катионов HL^1 в $[\text{HL}^1]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{H}_3\text{O})[\text{HL}^1]\text{Cl}_2\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ идентична (рис. 16Б).

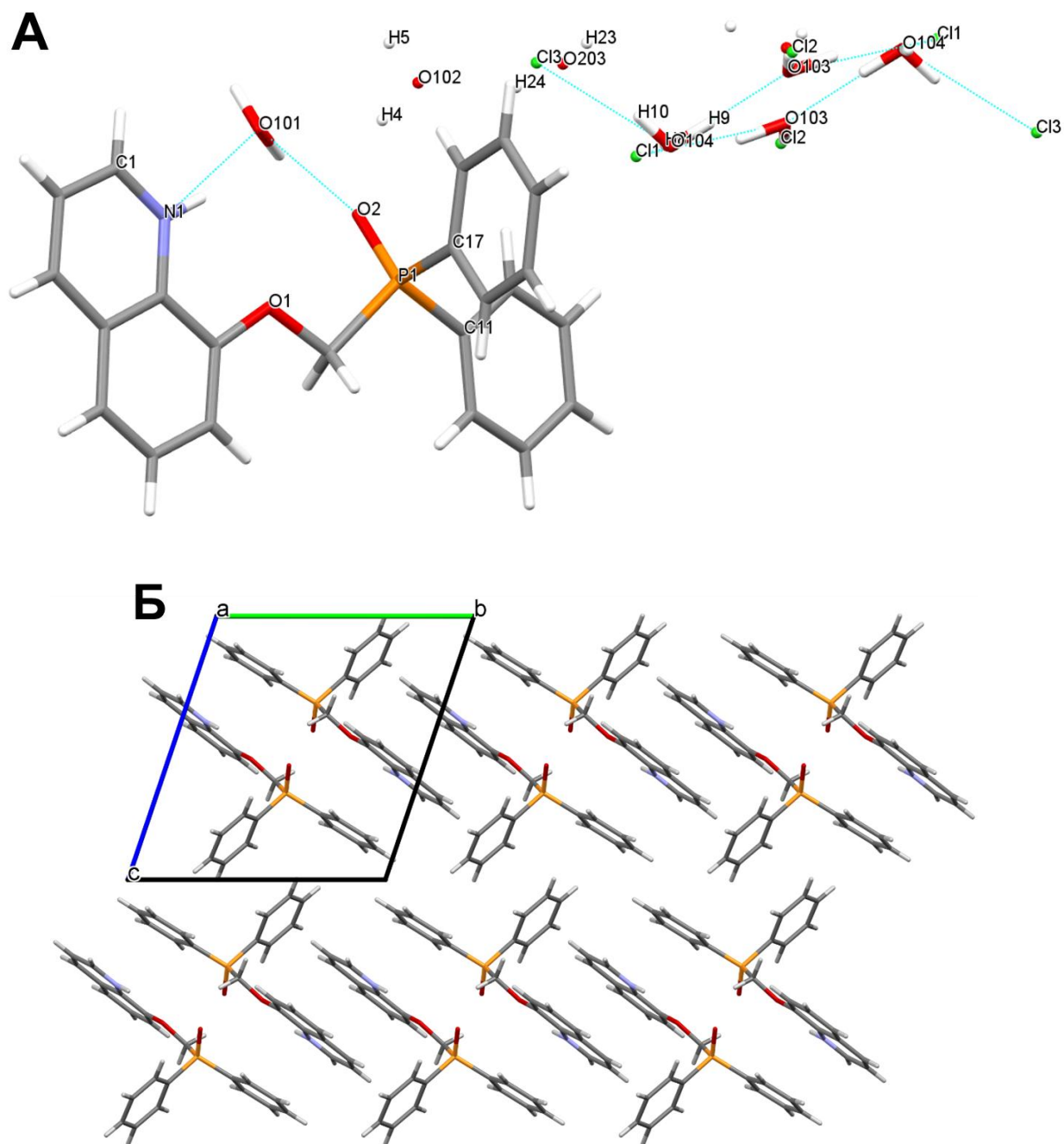


Рис. 16. Фрагмент структуры $(\text{H}_3\text{O})[\text{HL}^1]\text{Cl}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (А); 2D слои $(\text{H}_3\text{O})[\text{HL}^1]\text{Cl}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (Б).

Конформация L^1 и HL^1 в рассмотренных структурах близка и различается небольшим разворотом фрагмента OCH_2PPh_2 (рис. 17).

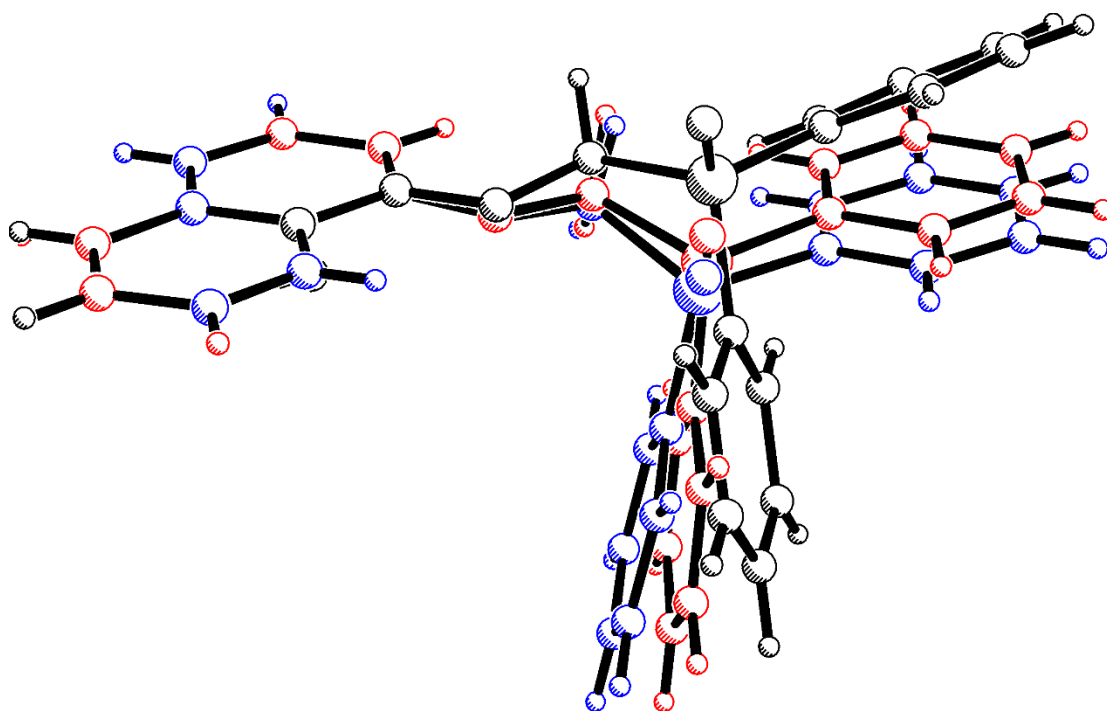
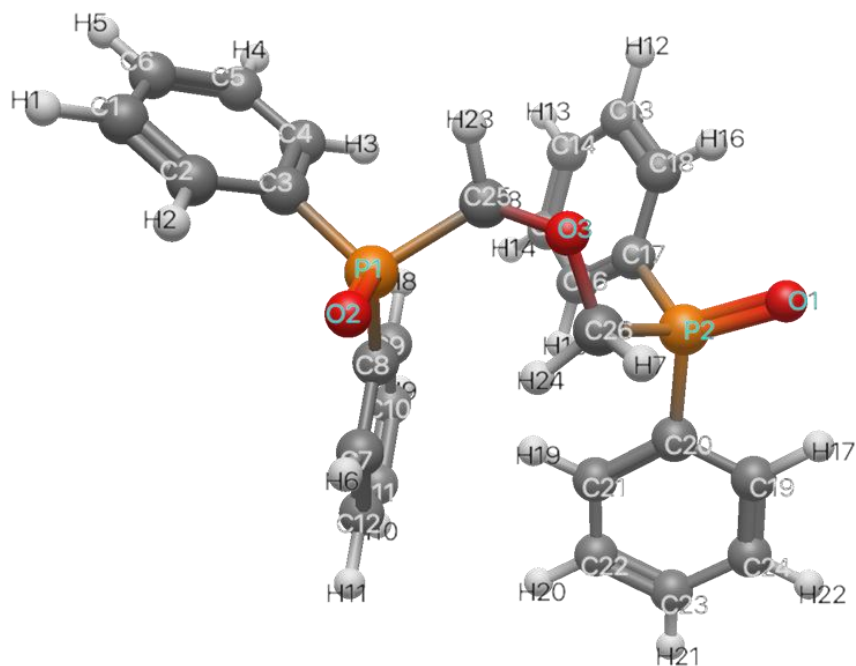


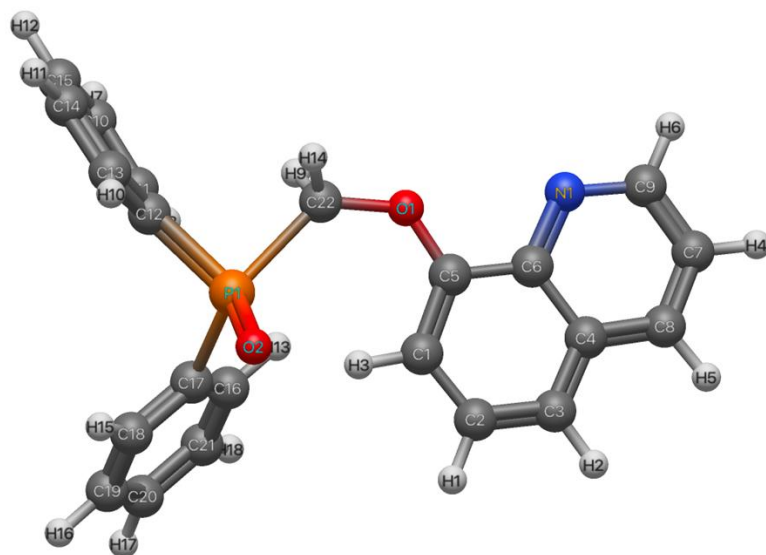
Рис. 17. Сравнение строения L^1 и HL^1 в структурах $L^1 \cdot H_2O$ (черный), $[HL^1]Cl \cdot 6H_2O$ (синий) и $(H_3O)[HL^1]Cl_2 \cdot 3.5H_2O$ (красный). Минимизированы расстояния между соответствующими атомами хинолинового фрагмента.

Структуры лигандов, полученные по результатам DFT-расчетов, изображены на рисунке 18. Важнейшие геометрические параметры представлены в таблице 6. Для всех оптимизированных структур мнимые частоты отсутствуют, что подтверждает достижение энергетических минимумов на поверхности потенциальной энергии.

A



Б



В

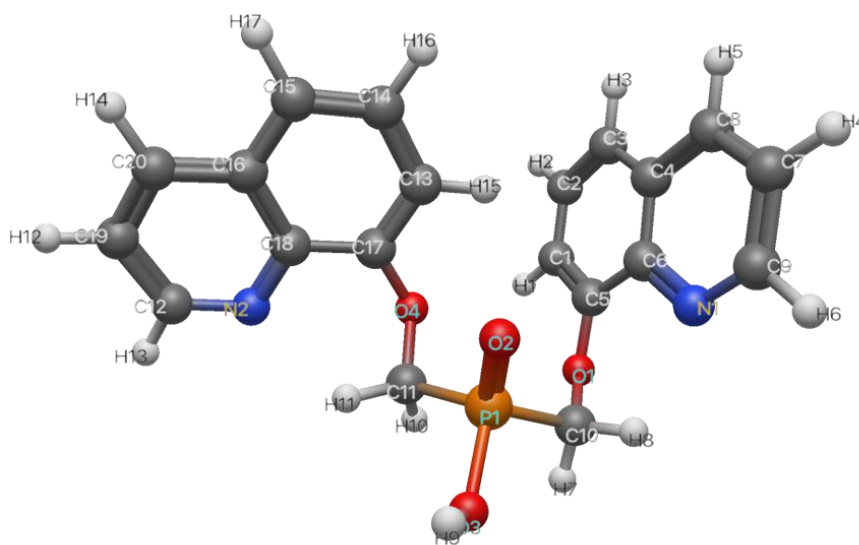


Рис. 18. Структуры лигандов полученные по результатам оптимизации функционалом B3LYP, базисным набором def2-TZVP.

Молекулы лигандов L, L¹ и L² имеют неплоское строение. Фенильные и гидроксихинолиновые фрагменты располагаются под значительным углом друг к другу, что обусловлено стремлением системы минимизировать внутримолекулярные стерические взаимодействия. Значения длин связей P=O и P–OH находятся в пределах, характерных органическим фосфорилсодержащим соединениям, что свидетельствует об адекватном описании структуры выбранным уровнем теории. Анализ пространственной локализации граничных молекулярных орбиталей показал, что для лиганда L ВЗМО преимущественно локализована на фосфорильных группах и этиленгликолевом мостике, тогда как НВМО сосредоточена на одном из дифенилфосфорильных фрагментов. Для лиганда L¹ ВЗМО локализована преимущественно на гидроксихинолиновом фрагменте с незначительным вкладом фосфорильного кислорода, в то время как НВМО полностью сосредоточена на гидроксихинолиновом фрагменте. В случае лиганда L²

ВЗМО имеет делокализованный характер и распределена по всей молекуле, тогда как НВМО локализована преимущественно на гидроксихинолиновых фрагментах. Анализ оптимизированной геометрии показал отсутствие выраженных внутримолекулярных водородных связей. Результаты расчета геометрии совпадают с данными РСА для L [34] и L¹.

Экспериментально полученные ИК-спектры соединений L¹ и L² представлены на рисунке 19. Рассмотрим положение основных аналитических полос в ИК-спектрах лигандов. Валентное колебание фосфорильной группы $\nu(\text{P}=\text{O})$ проявляется в ИК спектре L¹ в виде интенсивной полосы около 1182 см⁻¹. Несколько менее интенсивная по сравнению с $\nu(\text{P}=\text{O})$ полоса около 1255 см⁻¹ может быть отнесена к колебанию $\nu(\text{Ph}_{\text{HQ}}-\text{O})$, проявляющееся в спектре незамещенного 8-HQ в виде интенсивной расщепленной полосы с максимумами при 1225, 1206 см⁻¹.

Что касается валентных колебаний монозамещенных бензольных колец и гидроксихинолинового фрагмента, то они, как известно, достаточно характеристичны по частоте и соответствующие им полосы лежат примерно в одних и тех же частотных интервалах [324]. В ИК спектре L¹ в области 1500–1600 см⁻¹ проявляются три узких четких полосы средней интенсивности при 1618, 1592, 1570 см⁻¹ и одна около 1499 см⁻¹, относящиеся к $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$. Валентное колебание связи P-Ph четко идентифицируется в ИК спектре L¹ около 1434 см⁻¹ в виде интенсивной полосы.

Таблица 6. Основные расчетные структурные и энергетические характеристики лигандов

Лиганд	P=O, Å	P–OH	P–CH ₂	Угол CH ₂ -P-O	Угол C-P-C	G ²⁹⁸ , ккал/моль	ВЗМО-1, эВ	ВЗМО, эВ	НВМО, эВ	НВМО+1, эВ
L	1.504	–	1.835	114.056	105.570	-1199485.10	-7.18	-6.69	-1.58	-1.28
L ¹	1.507	–	1.851	115.175	106.931	-874782.10	-6.84	-6.33	-1.67	-1.32
L ²	1.500	1.651	1.846	102.987 (P- OH); 113.876 (P=O)	107.327	-955274.60	-6.13	-5.97	-1.71	-1.67

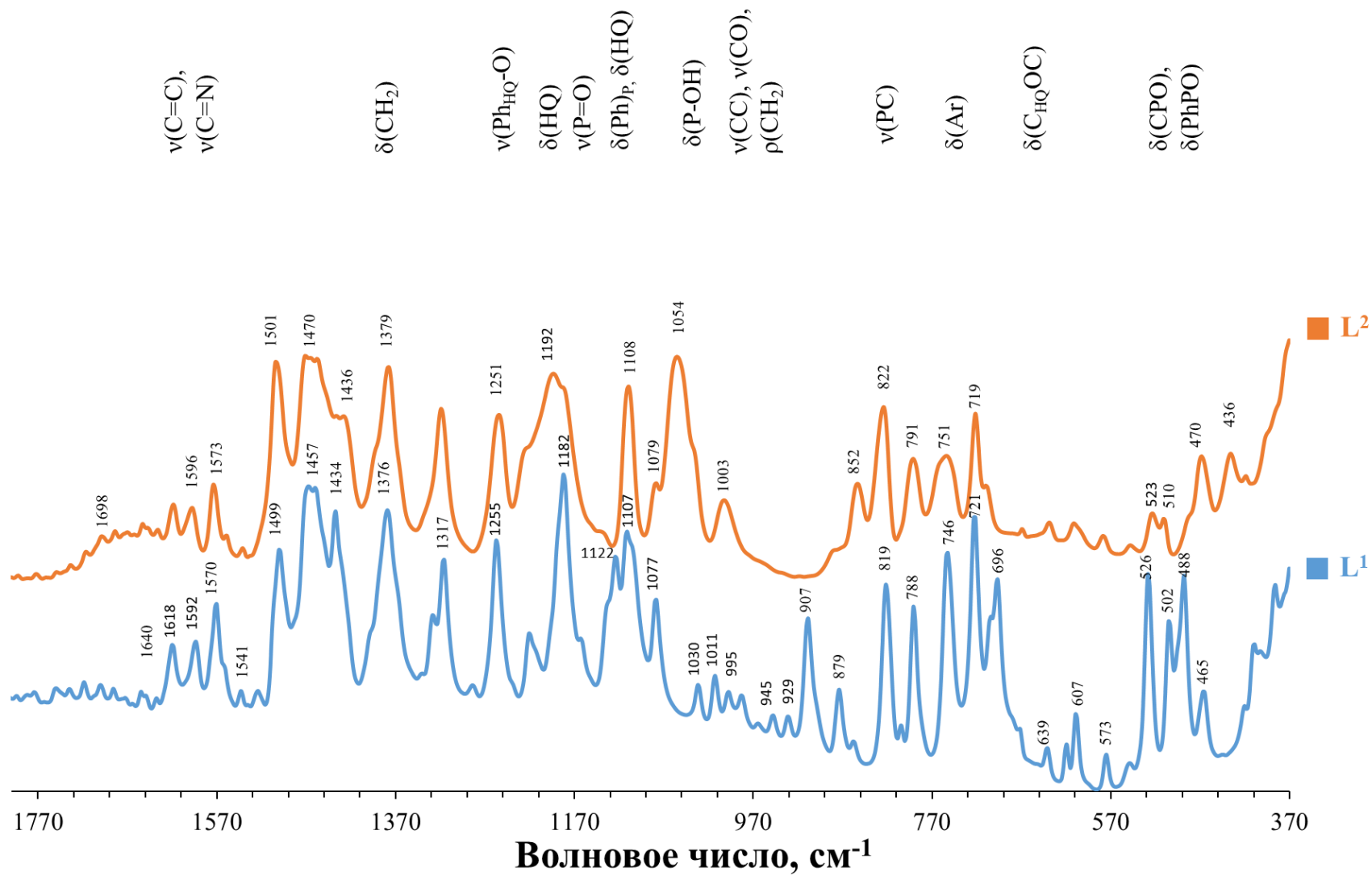


Рис. 19. ИК-спектры лигандов L¹ и L².

В интервале частот 1100–1160 см^{-1} должны лежать полосы деформационных колебаний монозамещенных бензольных колец и гидроксифинолинового фрагмента. В ИК спектре L^1 в этой области присутствуют интенсивные, по сравнению со спектром 8-гидроксифинолина, дублетная полоса с максимумами около 1122, 1107 см^{-1} и узкая полоса меньшей интенсивности при 1077 см^{-1} , обусловленные $\delta(\text{Ph})_p$ и деформационными колебаниями финолина. Новые, по сравнению с незамещенным 8-гидроксифинолином, полосы малой интенсивности 1030, 1011, 995 см^{-1} также могут быть связаны с наложением полос деформационных колебаний бензольных колец. Полосы 945, 929, интенсивную узкую полосу 907 см^{-1} и полосу средней интенсивности около 872 см^{-1} можно отнести к сложным валентно-деформационным колебаниям $\nu(\text{CC})+\nu(\text{CO})+\rho(\text{CH}_2)$.

В области 690–820 см^{-1} находятся пять интенсивных полос из которых четыре (788, 751, 721, 696 см^{-1}) относятся к неплоским деформационным колебаниям ароматических циклов, полосу около 819 см^{-1} можно отнести к $\nu(\text{PC})$. Малоинтенсивные полосы 639, 573 и полоса средней интенсивности около 607 см^{-1} могут быть обусловлены деформационными колебаниями $\delta(\text{C}_{\text{HQ}}\text{OC})$. Интенсивные полосы около 526, 502, 488 и полоса средней интенсивности при 465 см^{-1} связаны, по-видимому, с деформационными колебаниями $\delta(\text{CPO})$, $\delta(\text{PhPO})$.

ИК-спектр L^2 заметно отличается от спектра L^1 : полосы в нем уширены и некоторые расщеплены. Этот факт можно рассматривать как свидетельство конформационной неоднородности L^2 в свободном состоянии.

Валентное колебание фосфорильной группы проявляется в ИК-спектре L^2 в виде интенсивной полосы около 1192 см^{-1} , что на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ выше по сравнению с $\nu(\text{P=O})$ в спектре L^1 . Колебанию $(\text{Ph}_{\text{Hq}}\text{-O})$ также, как и в спектре L^1 , соответствует интенсивная полоса около 1251 см^{-1} .

В ИК спектре L^2 в интервале частот 1500–1750 см^{-1} к валентным колебаниям гидроксифинолиновых фрагментов $\nu(\text{C=C})$ и $\nu(\text{C=N})$ относятся

широкая мультиплетная полоса средней интенсивности с максимумами при 1716, 1698, 1640, 1652, 1618, 1596, 1573, 1541 и узкая интенсивная полоса 1501 см^{-1} в отличие от спектра L^1 (четыре узкие интенсивные полосы 1618, 1592, 1570, 1499 см^{-1}) и незамещенного 8-NQ – полоса средней интенсивности около 1579 см^{-1} .

Деформационным колебаниям группы CH_2 соответствуют две интенсивные расщепленные полосы с максимумами при 1470, 1465, 1457 см^{-1} и при 1436, 1424 см^{-1} , а также две полосы около 1376 и 1317 см^{-1} . Интенсивные полосы при 1108, 1054 см^{-1} и полосы средней интенсивности 1079 см^{-1} могут быть обусловлены деформационными колебаниями гидроксифинолиновых фрагментов. Полоса средней интенсивности около 1003 см^{-1} предположительно относится к деформационным колебаниям $\delta(\text{P-OH})$.

ИК-спектр L^2 существенно отличается от спектра L^1 и незамещенного 8-NQ в области 690–900 см^{-1} . В этом интервале частот лежит широкая мультиплетная полоса с максимумами средней интенсивности при 879, 852, 822, 791, 746 и 719 см^{-1} . Также различаются спектры и в другой конформационно чувствительной области 435–600 см^{-1} , где лежат полосы деформационных колебаний $\delta(\text{CPO})$. В этой области фиксируется дублетная полоса средней интенсивности при 523, 510 см^{-1} и полосы средней интенсивности около 466 и 435 см^{-1} .

По данным DFT-расчетов, теоретические ИК-спектры, полученные для газовой фазы, по характеристическим полосам сходны с экспериментально полученными для твердой фазы (табл. 7).

Таблица 7. Основные теоретически полученные частоты лигандов в см⁻¹.

Лиганд Колебание	L	L ¹	L ²
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1214	1194	1220
$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$	1157	—	—
$\nu(\text{P-Ph})$	1461	1452	—
$\nu(\text{Ph}_{\text{HQ}}-\text{O})$	—	1247	1266
$\delta(\text{PhPO})$	471	470	—
$\delta(\text{CPO})$	526	528	460
$\delta(\text{HQ})$	—	1060	852

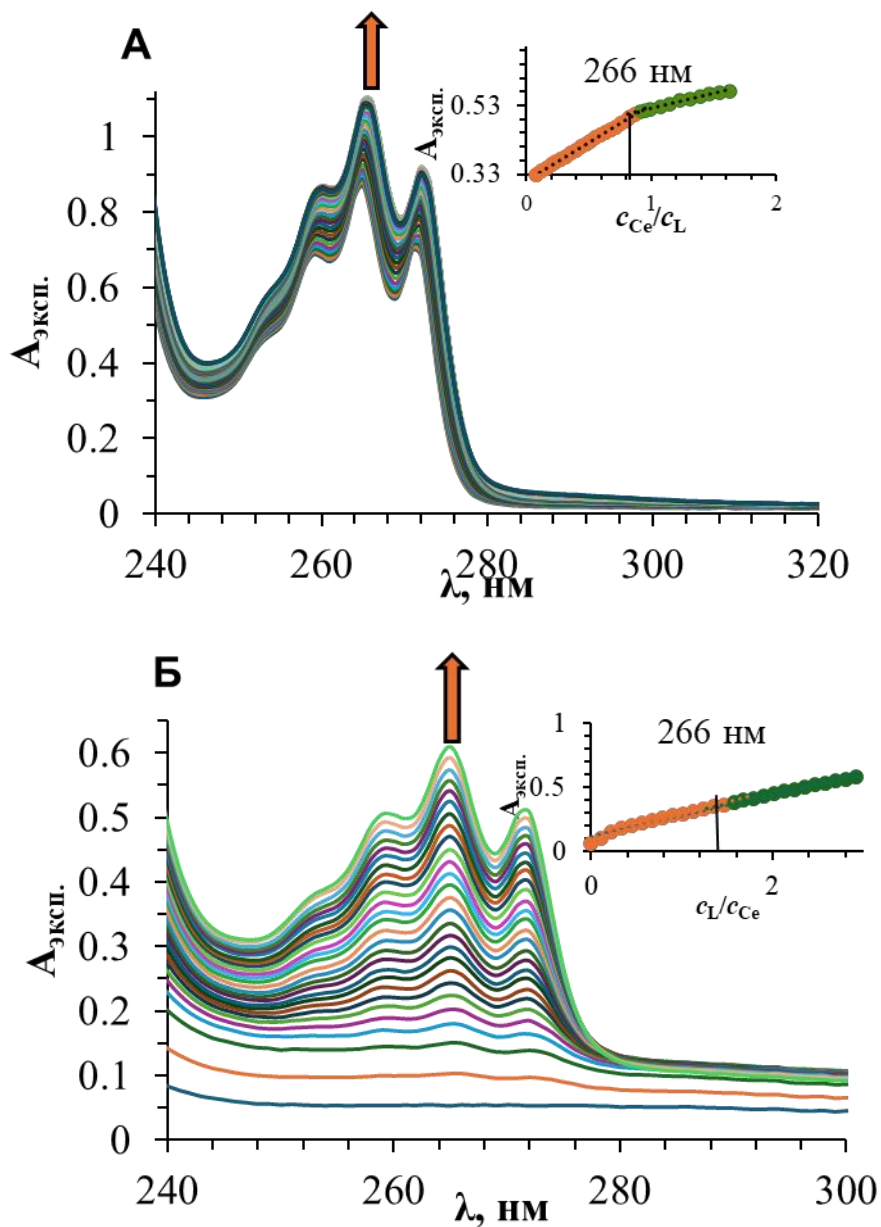
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ С ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

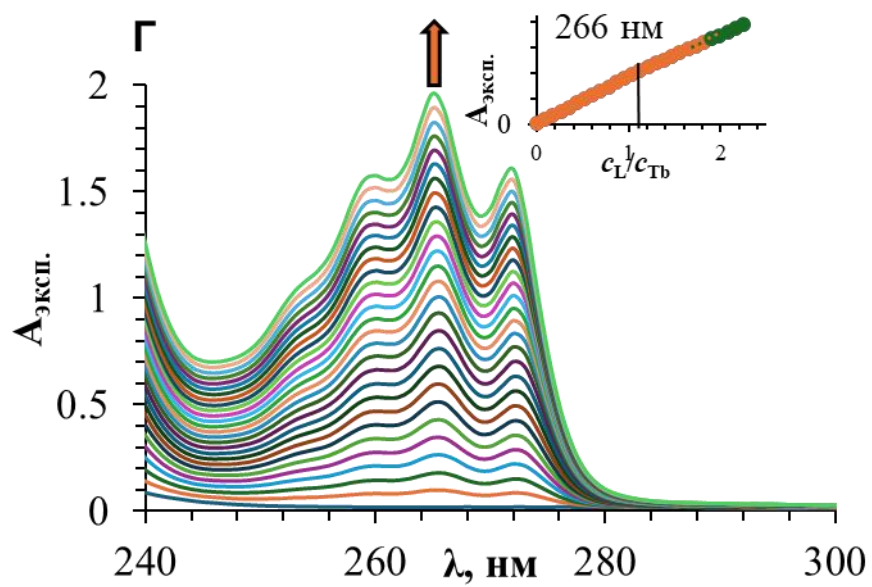
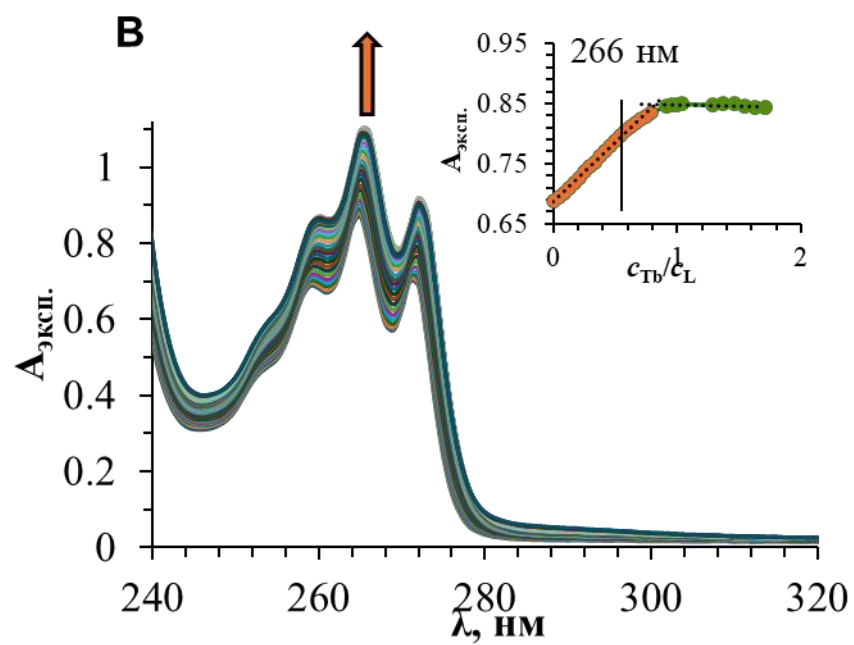
Фундаментальным исследованием в области изучения процесса комплексообразования является определение состава образующихся в растворе координационных соединений и констант их устойчивости. Для соединений ряда катионов f-элементов (Ce^{3+} , Tb^{3+} , Lu^{3+} , UO_2^{2+}) с лигандами L, L¹ и L² в данной работе были определены указанные выше характеристики.

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

Электронный спектр поглощения лиганда L в ацетонитриле имеет три интенсивные полосы при 260, 265 и 272 нм. Эти полосы относятся к π - π^* переходам фенильных колец. При добавлении раствора нитрата лантанида (Ce^{3+} , Tb^{3+} , Lu^{3+}) к раствору лиганда интенсивность полос в области 260–272 нм возрастает (рис. 20). На кривых титрования наблюдается точка перегиба при соотношении аналитических концентраций около $c_{\text{Ln}}:c_{\text{L}} \approx 0.7:1$, что свидетельствует об образовании комплексов. При добавлении раствора лиганда к раствору нитрата лантанида кривые титрования представляют собой

слегка выпуклые прямые линии. Графические данные дают лишь предварительное предположение о составе образующихся комплексов из-за их схожих спектральных характеристик. Поэтому для более точной оценки была использована программа CHEMEQUI.





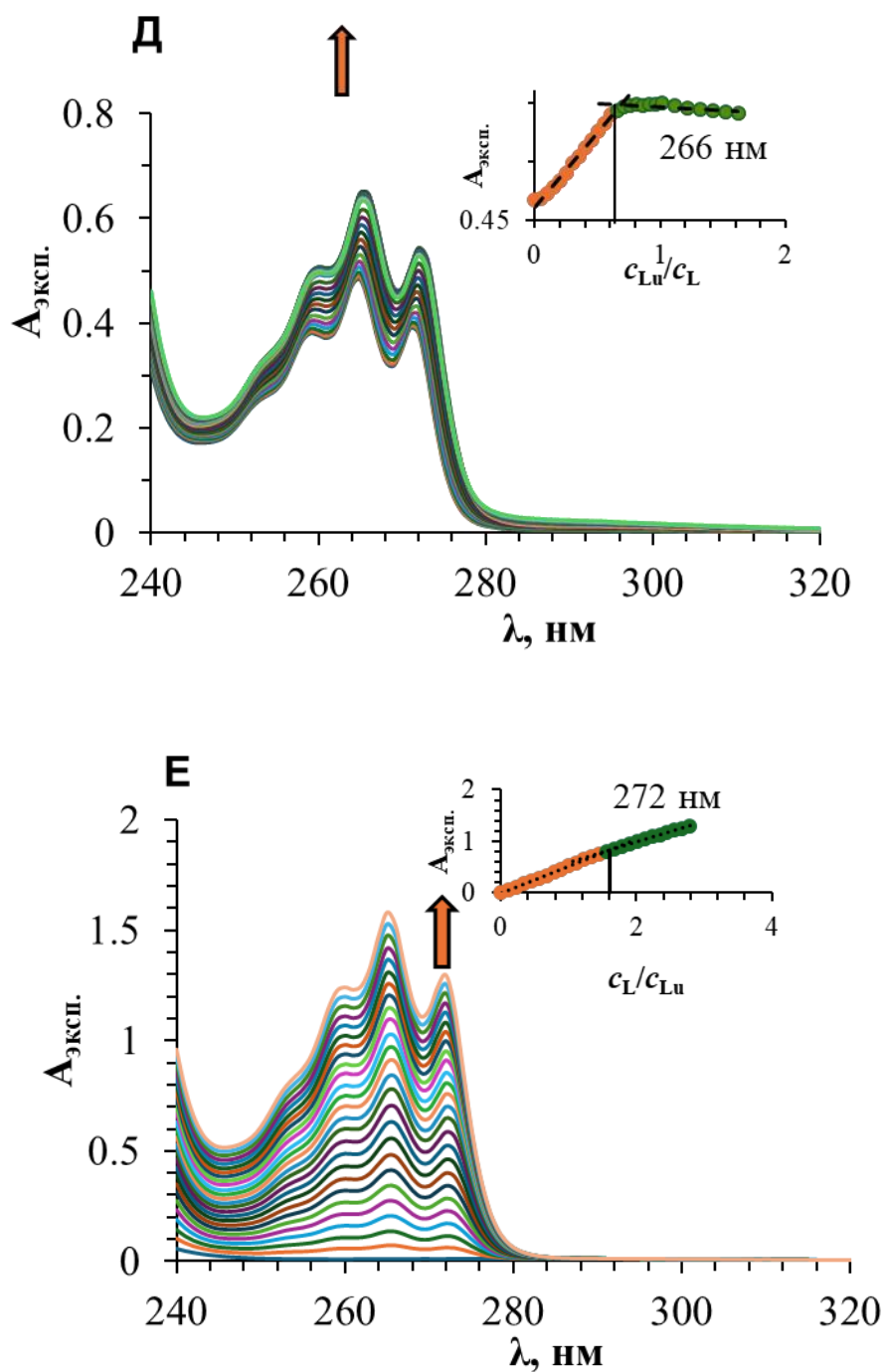


Рис. 20. Электронные спектры поглощения (ЭСП) при титровании в ацетонитриле лиганда L нитратом церия, $c_{\text{L}}=1.59 \cdot 10^{-4}$ моль/л (А); нитрата церия лигандом L, $c_{\text{Ce}}=6.30 \cdot 10^{-5}$ моль/л (Б); лиганда L нитратом тербия, $c_{\text{L}}=2.96 \cdot 10^{-4}$ моль/л (В); нитрата тербия лигандом L, $c_{\text{Ce}}=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (Г); лиганда L нитратом лютеция, $c_{\text{L}}=2.02 \cdot 10^{-4}$ моль/л (Д); нитрат лютеция лигандом L, $c_{\text{Ce}}=2.04 \cdot 10^{-4}$ моль/л (Е).

Результаты расчетов с использованием программы CHEMEQUI [316,317] показывают, что преимущественно образуются комплексы Ln^{3+}L и Ln^{3+}L_2 . Значения констант устойчивости комплексов представлены в таблице 8. Эти данные указывают на то, что лиганд L является эффективным комплексообразующим агентом в ацетонитриле. Например, при начальной концентрации соли и лиганда 0.1 ммоль/л 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 .

Таблица 8. Константы устойчивости комплексов, образованных $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ с лигандом L в ацетонитриле при 298 К.

Уравнение	$\log \beta^a$		
	Ce^{3+}	Tb^{3+}	Lu^{3+}
$\text{M}^{3+} + \text{L} = \text{M}^{3+}\text{L}$	5.34 ± 0.06	5.50 ± 0.15	5.77 ± 0.32
$\text{M}^{3+} + 2\text{L} = \text{M}^{3+}\text{L}_2$	9.40 ± 0.20	10.14 ± 0.15	11.1 ± 1.2
$\text{M}^{3+}\text{L} + \text{L} = \text{M}^{3+}\text{L}_2$	4.06 ± 0.21	4.64 ± 0.21	5.3 ± 1.3

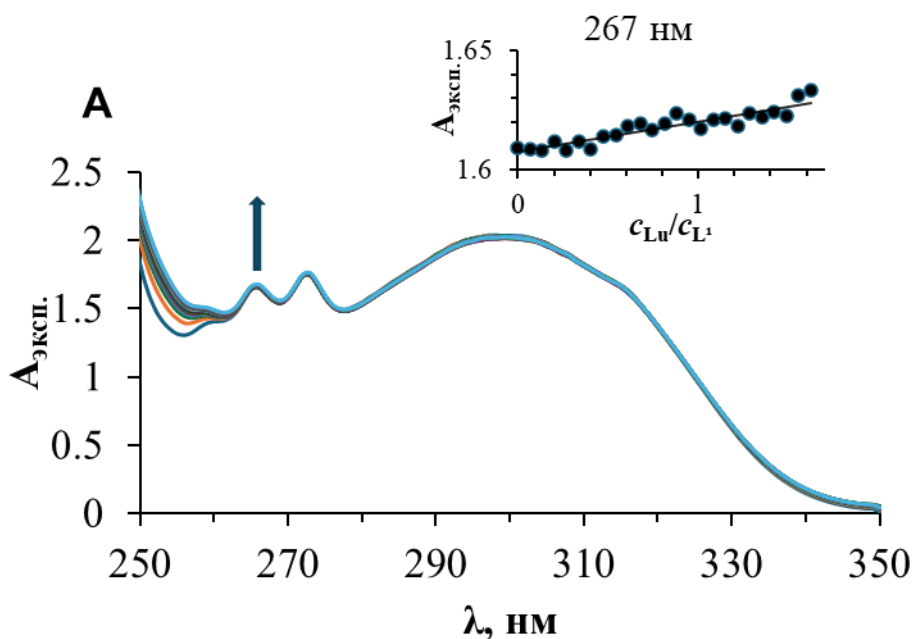
^a Константы равновесий и их стандартные отклонения, вычисленные по результатам нескольких титрований и расчетов (см. Экспериментальную часть).

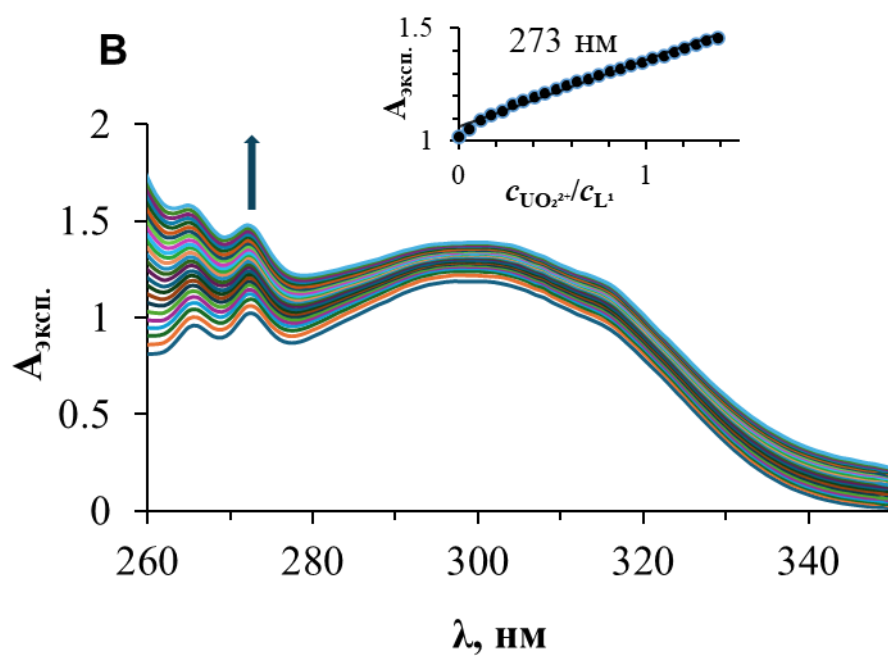
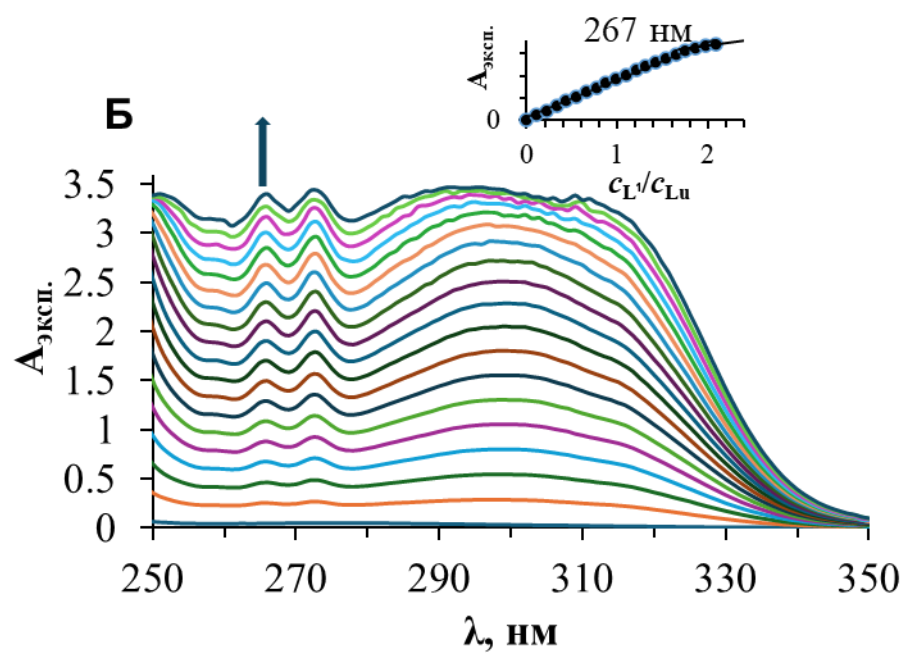
Этот результат согласуется с выводом [325], что селективность экстракции определяется различиями в константах устойчивости, которые зависят от структуры лиганда и полученных комплексов. Данный вывод сделан путем сравнения константы устойчивости комплексов Ln^{3+} с 2,6-бис(5,6-диизопропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридином в H_2O /метаноле. Кроме того, способность образовывать комплексы с двумя или более молекулами лиганда коррелирует с устойчивостью экстрагируемых комплексов в органической фазе благодаря гидрофобному экранированию ионов металла

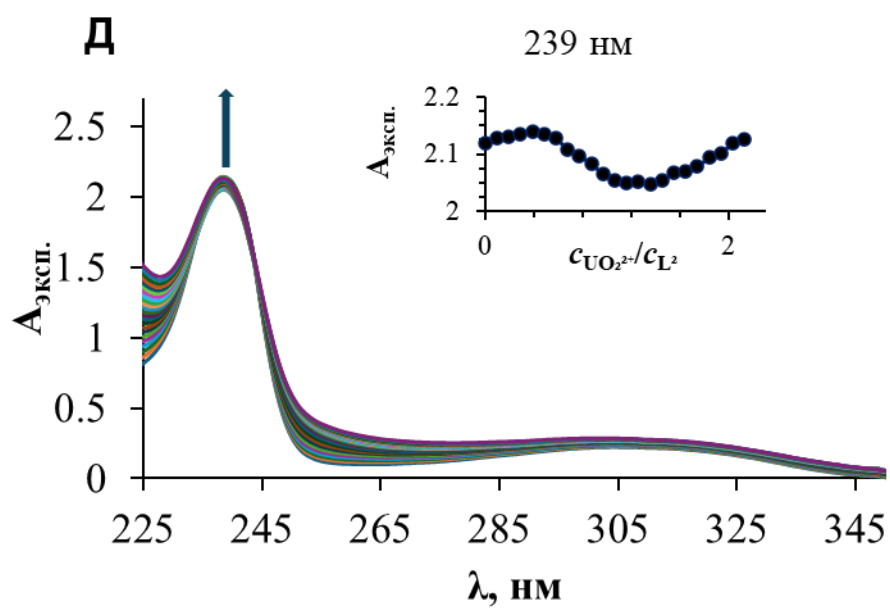
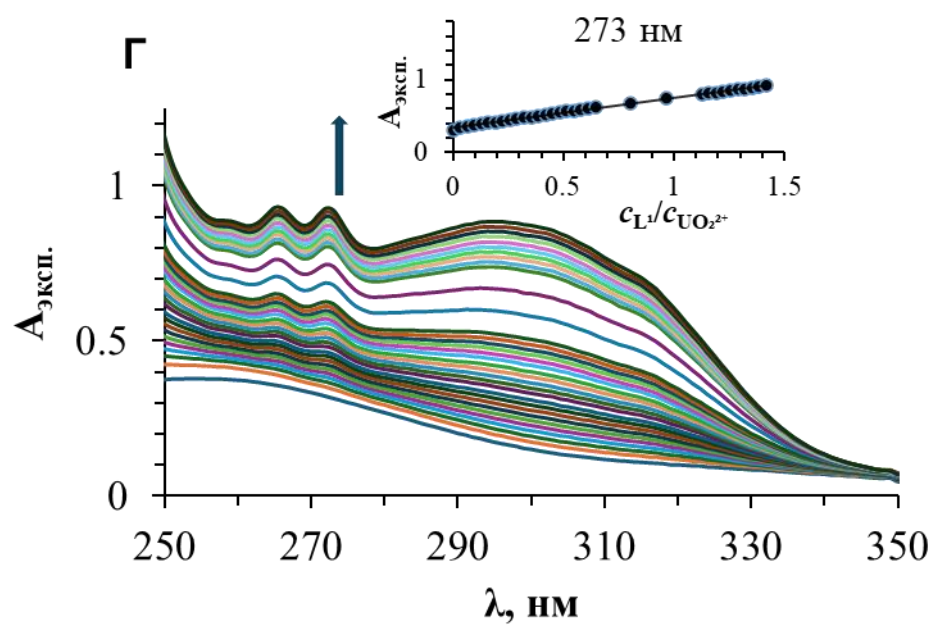
лигандом [326]. Константы устойчивости комплексов $M^{3+}L$ и $M^{3+}L_2$ возрастают в ряду Ce^{3+} , Tb^{3+} и Lu^{3+} . Данное увеличение согласуется с естественным повышением устойчивости комплексов лантанидов $M^{3+}L$ с широким спектром органических лигандов, связанное с уменьшением термодинамического радиуса иона в ряду от Ce^{3+} до Lu^{3+} в воде [327].

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

Электронные спектры поглощения лигандов L^1 и L^2 содержат пять и три интенсивных полосы поглощения соответственно (рис. 21): 203, 238, 267, 273 и 300 нм у L^1 , 204, 240 и 308 у L^2 . Эти полосы относятся к $\pi-\pi^*$ переходам фенильных колец и хинолиновых фрагментов. С помощью серии спектрофотометрических титрований (рис. 21) и алгоритмов программы CHEMEQUI [316,317] 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 $M:L = 1:1$.







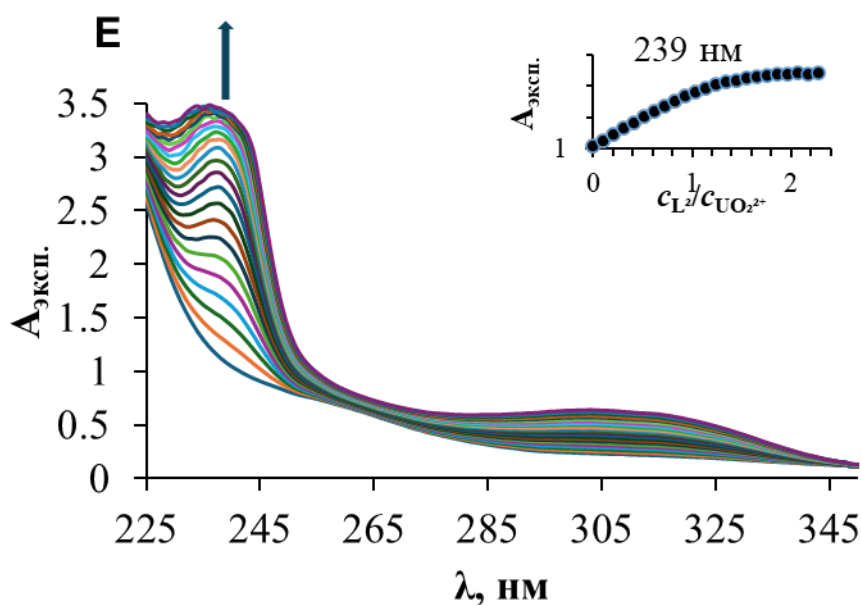


Рис. 21. ЭСП при титровании в этаноле лиганда L^1 нитратом лютеция, $c_{L^1} = 4.98 \cdot 10^{-4}$ моль/л (А); нитрата лютеция лигандом L^1 , $c_{Lu} = 6.06 \cdot 10^{-5}$ моль/л (Б); лиганда L^1 нитратом уранила, $c_{L^1} = 3.00 \cdot 10^{-4}$ моль/л (В); нитрата уранила лигандом L^1 , $c_{UO_2^{2+}} = 1.03 \cdot 10^{-4}$ 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).

Константы устойчивости комплексов приведены в таблице 9. Константа устойчивости ($\log K$) комплекса $Lu^{3+}L^1$ определена по результатам пяти спектрофотометрических титрований и равна 2.26 (табл. 9). Значение константы характеризует слабую устойчивость этого комплекса. Например, 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. 9). Данное значение определяет достаточно хорошую устойчивость комплекса: с каждым лигандом L^1 связывается 34.3 % ионов UO_2^{2+} в комплекс при аналогичных эксперименту с Lu^{3+} концентрациях реагентов. С другой стороны, комплекс $UO_2^{2+}L^2$ с лигандом L^2 с двумя группами 8-HQ демонстрирует меньшее значение константы устойчивости 3.13 (табл. 9).

Таблица 9. Константы устойчивости комплексов, образованных $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с L^1 и L^2 лигандами в этаноле при 298 К.

Уравнение	$\log K^a$
$\text{Lu}^{3+} + \text{L}^1 = \text{Lu}^{3+}\text{L}^1$	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 (см. Экспериментальную часть).

Селективность лиганда L^1 по отношению к иону UO_2^{2+} по сравнению с Lu^{3+} можно рассчитать, используя общий подход [328,329], согласно которому, если в растворе в равновесии образуются комплексы нескольких ионов металлов с одним и тем же лигандом, селективность комплексообразования $\text{Sel}(\text{M}_k)$ иона металла M_k с лигандом определяется формулой:

$$\begin{aligned}
 \text{Sel}(\text{M}_k) &= \left(\sum_{i=1}^l v_{ik} C_i^k \right) / \left(\sum_{r=1}^t \sum_{i=1}^n v_{ir} C_i^r \right) \\
 &= \left(\sum_{i=1}^l v_{ik} \exp(\ln \beta_i^k + \sum_{j=1}^m v_{ij} \ln C_j) \right) \\
 &\quad / \left(\sum_{r=1}^t \left(\sum_{i=1}^n v_{ir} \exp(\ln \beta_i^r + \sum_{p=1}^m v_{ip} \ln C_p) \right) \right)
 \end{aligned}$$

Приведенная формула характеризует мольную долю связанного в комплексы металла M_k относительно всех связанных ионов металлов. Здесь C^k (C^r) – концентрация комплекса, в состав которого входит ион металла M_k (M_r), v_{ik} (v_{ir}) – стехиометрический коэффициент при металле M_k (M_r) в i -м (r -м) комплексе, l (n) – количество различных комплексов металла M_k (M_r) с лигандом, t – число различных ионов металлов M_r в растворе, участвующих в

комплексобразовании с лигандом, C_j – концентрация j -го реагента (иона металла или лиганда), ν_{ij} – стехиометрический коэффициент при j -м реагенте в i -ой реакции, $\beta_i^{(k)}$ ($\beta_i^{(r)}$) – полная (общая) константа образования i -го комплекса, в состав которого входит ион металла M_k (M_r). Из формулы следует, что селективность $Sel(M_k)$ 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. 22 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+} .

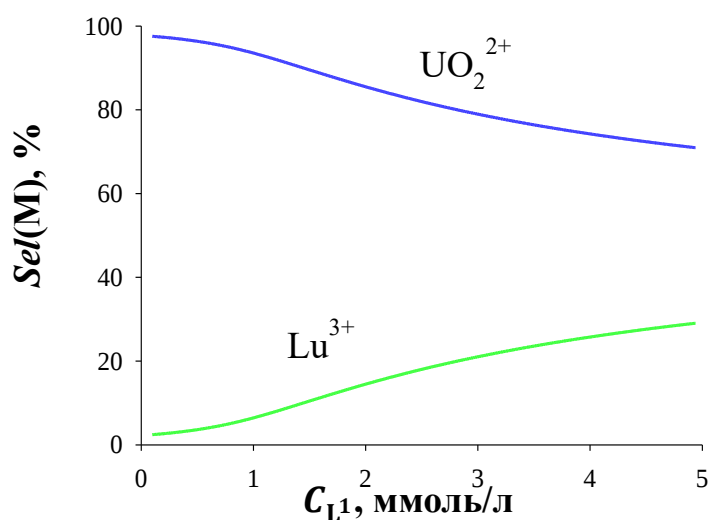


Рис. 22. Селективность комплексообразования ионов уранила и лютеция $Sel(M)$ как функция полной концентрации лиганда. Аналитическая концентрация каждого иона металла – 1 ммоль/л.

В литературе в неводных и смешанных растворителях наиболее часто изучалась устойчивость комплексов уранил-иона с органическими лигандами

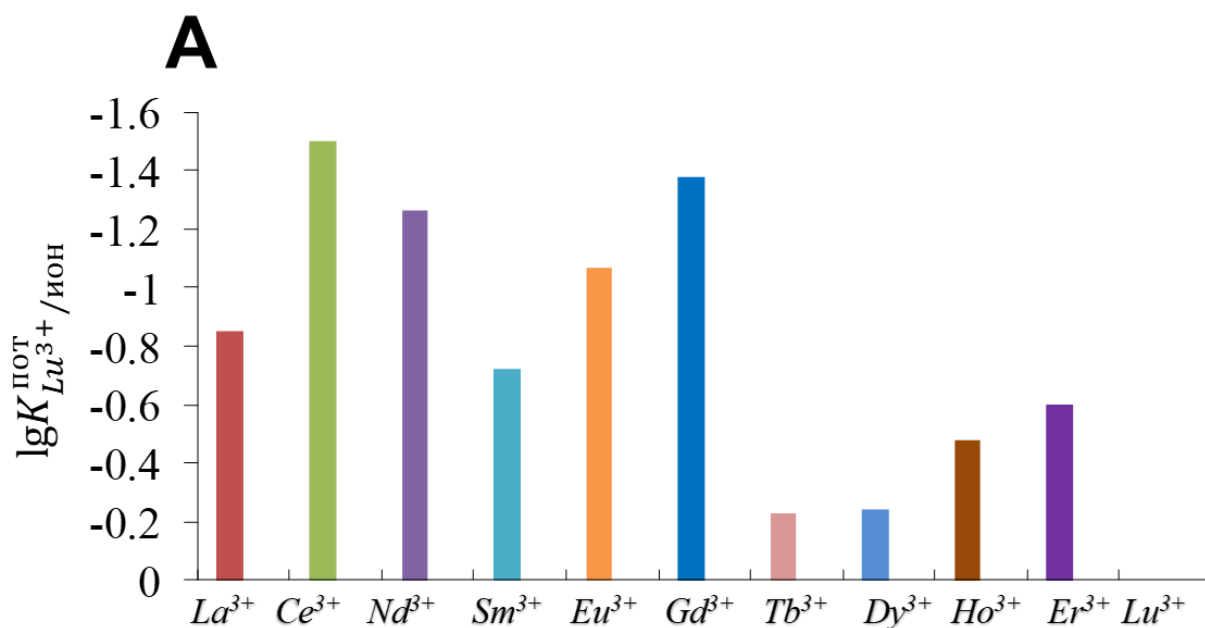
в водно-диоксановых смесях согласно известным данным из базы данных IUPAC Stability Constants Database (SC DB, version 5.86, Academic Software) [330]. В этаноле изучено комплексообразование UO_2^{2+} с 2-гидроксиацетофенон семикарбазоном (L^3): $\log K (\text{ML}^3) = 2.84$ и $\log \beta (\text{ML}^3_2) = 8.32$ [331]. Комплекс ML^3 этого лиганда менее устойчив, чем соответствующий комплекс лиганда L^1 и сходен с устойчивостью комплекса лиганда L^2 . Среди лигандов, комплексообразование UO_2^{2+} с которыми изучалось в этаноле, отметим 5-гидрокси-4-(2-гидроксифенилазо)-3-метил-1-фенилпиразол, а также хиолин-2-карбоновую кислоту [332], однако данных об устойчивости комплексов последнего лиганда не приведено.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

Поскольку лиганд L^1 проявляет высокую селективность к UO_2^{2+} по данным определения констант устойчивости, а с L константы устойчивости комплексов возрастают в ряду Ce^{3+} , Tb^{3+} , Lu^{3+} , представляло интерес использование представленных фосфорилсодержащих соединений в качестве активных компонентов пластифицированных полимерных мембран ионоселективных электродов (ИСЭ). Разработка ионоселективных электродов (ИСЭ) представляет собой сложную научно-техническую задачу. Тем не менее ИСЭ является важным инструментом для оперативного качественного и количественного определения различных ионов, в том числе f-элементов, в аналитических процессах. Поэтому была определена потенциометрическая селективность синтезированных лигандов по отношению к катионам f-элементов с целью проведения корреляций с полученными данными об устойчивости координационных соединений, образующихся в растворе.

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

Проведено исследование потенциометрической селективности фосфорилподанда L по отношению к катионам f-элементов. Он проявил потенциометрическую селективность по отношению к катионам лютеция (рис. 23А). Этот результат согласуется с повышением устойчивости комплексов с L в ряду лантанидов. Электродная функция лютеций-селективного электрода на основе L, ДБФ и тетракис(4-хлорфенил)бората калия (КТрСІРВ) линейна в измеренном диапазоне концентраций от 10^{-2} до 10^{-5} М (рис. 23Б). Наклон электродной функции составил 16 ± 1 мВ, а измеренный предел обнаружения – $9.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Характеристики ИСЭ на основе L коррелируют с характеристиками ИСЭ на основе подандов L^2 и L^5 , приведенными в работах [189,333]. Касательно мешающих катионов, в литературе имеются данные о селективности ИСЭ на основе поданда L по отношению к катиону Cs^+ с пределом обнаружения $6.0 \cdot 10^{-4}$ и наклоном электродной функции 54 ± 1 мВ [34].



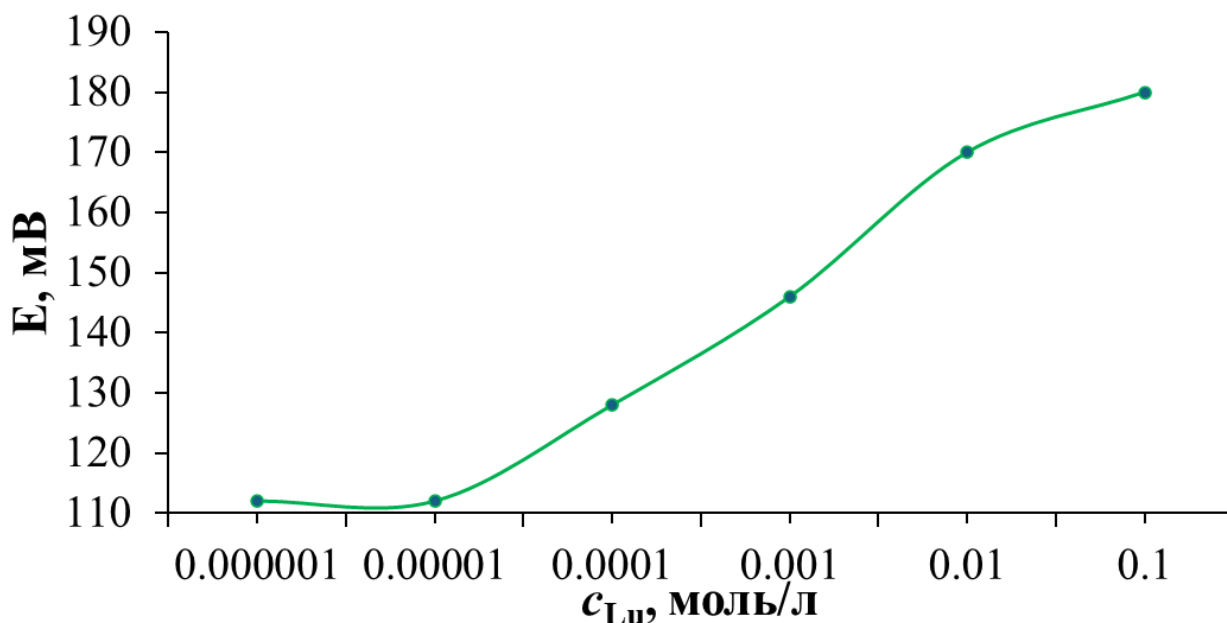
Б

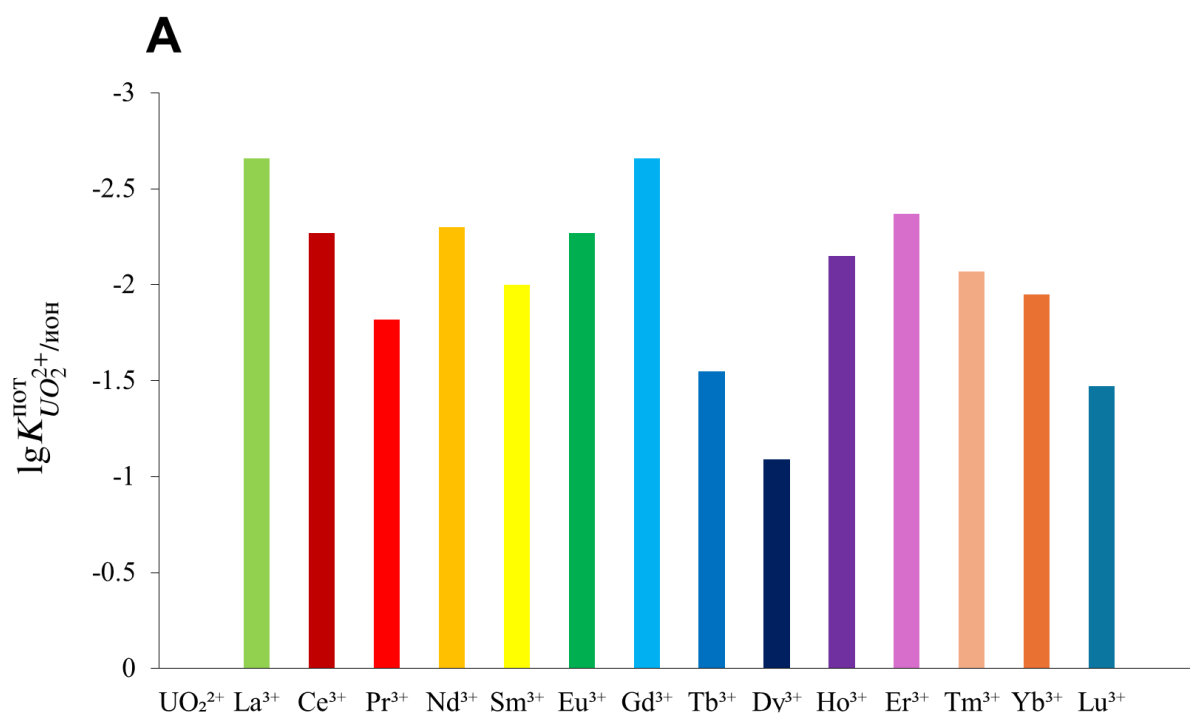
Рис. 23. Коэффициенты потенциометрической селективности $K_{Lu^{3+}/M^+}^{пот}$ (А) и электродная функция (Б) лютеций-селективного электрода на основе L, ДБФ и КТрСІРВ.

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

Ионоселективные свойства L^1 , использующегося в качестве активного компонента полимерной мембраны ИСЭ, протестированы по отношению к катионам f-элементов. Электрод демонстрирует достаточно высокую селективность к катиону уранила в присутствии катионов РЗЭ(III). Значения рассчитанных коэффициентов потенциометрической селективности приведены на рисунке 24А.

Электродная функция селективного электрода для уранила на основе L^1 , ДБФ и тетракис(пентафторфенил)бората натрия (NaТрFPВ) является линейной в измеренном диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Наклон электродной функции составил 21 ± 1 мВ (рисунок 24Б) с измеренным пределом обнаружения $8.1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для сравнения известные электроды

имеют следующие характеристики: для графитового уранильного электрода [334] и жидкого электрода [334] наклоны электродных функций составляют 23.6 и 28.1 мВ соответственно в достаточно широком рабочем диапазоне концентраций от $3.0 \cdot 10^{-6}$ до $6.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л с пределом обнаружения $1.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для электрода на основе бензо-15-краун-5 [24] наклон составляет 29.5 ± 2 мВ в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Предел обнаружения данного электрода составляет $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для электрода на основе бис(2-гидроксиацетофенон)этилендиимина [25] наклон составляет 29.3 ± 1.2 мВ для концентрации ионов уранила в диапазоне от $5.0 \cdot 10^{-6}$ до $5.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л с пределом обнаружения $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.



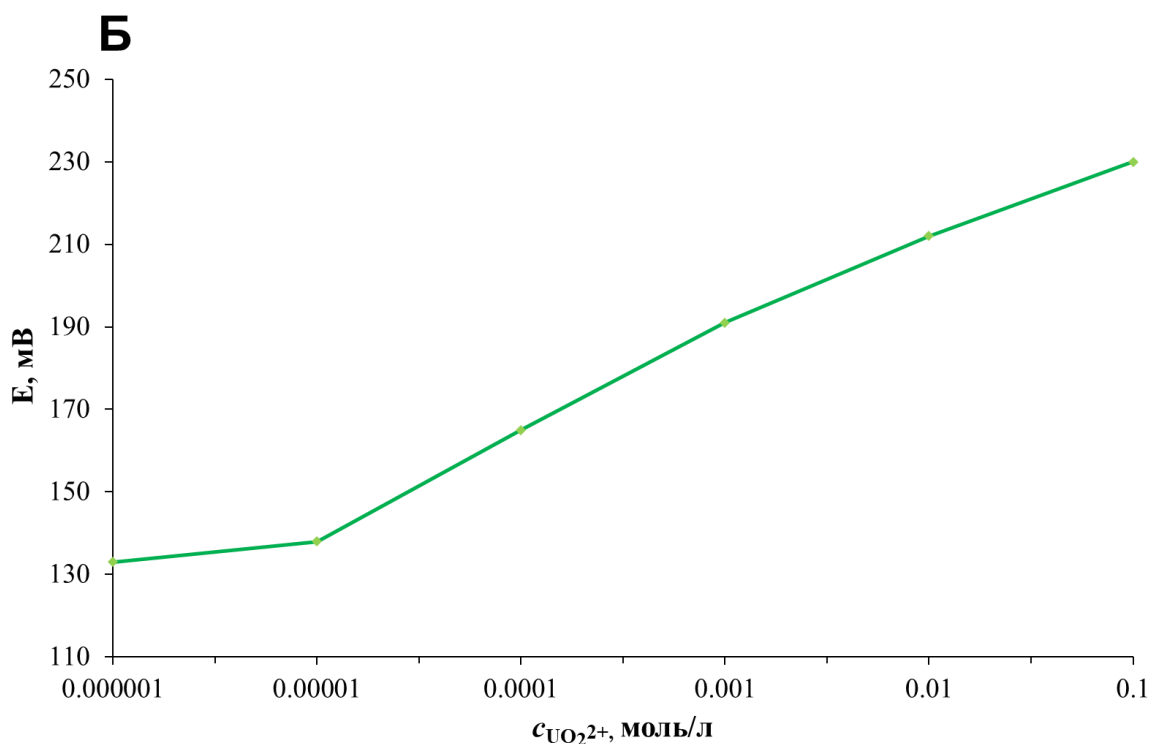


Рис. 24. Коэффициенты потенциометрической селективности $K_{\text{UO}_2^{2+}/\text{ион}}^{\text{пот}}$ (А) и электродная функция (Б) ИСЭ на основе L^1 , ДБФ и NaTpFPB.

Для определения мешающих катионов были определены коэффициенты потенциометрической селективности по отношению к ряду катионов s-,p- и d-элементов (табл. 10), которые встречаются в гидрометаллургических процессах переработки урановых руд.

Таблица 10. 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 для растворов этанола.

4. ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

Как уже было описано в главе I, экстракция – это процесс, составляющий основу химической технологии f-элементов. Немаловажной является связь между значениями констант устойчивости координационных соединений, образующихся в растворе, и коэффициентами распределения f-элементов при экстракции исследуемыми лигандами. Учитывая данные по устойчивости комплексов и рассчитанной селективности, решено оценить возможность использования синтезированных лигандов в качестве экстрагентов.

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

Согласно литературным данным [37,184,185,177], экстракционная способность ряда нейтральных фосфорилподандов с гибкой этиленгликолевой цепочкой L, Lig¹–Lig⁵ по отношению к f-элементам при увеличении кислотности среды проходит через максимум при концентрации HNO₃ – 1.0 моль/л, после чего начинает падать, но с ростом порядкового номера Z и, соответственно, уменьшением ионного радиуса данная тенденция начинает уменьшаться и к Lu³⁺ совсем сходит на нет – коэффициент распределения (D) принимает максимальное значение. Коэффициенты распределения актинидов D в среднем на 2 порядка выше РЗЭ(III), причем в случае первых экстрагируются моно- и дисольваты, а в случае вторых – дисольваты. Но тем не менее, несмотря на высокие значения полученных нами констант устойчивости координационных соединений лантанидов ML₂, в различных экстракционных системах с этим подандом коэффициенты распределения лантанидов в приведенных публикациях были достаточно низки. Поэтому

принято решение попробовать подобрать эффективную для извлечения и разделения f-элементов систему с участием лиганда L и ионных жидкостей (ИЖ) – метилтриоктиламмоний нитрата (МТОАН) и 1-бутил-3-метилимидазолий бис[(трифторметил)сульфонил]имида (C_4mimTf_2N) (рис. 25) для оптимизации гидрофобно-липофильного баланса.

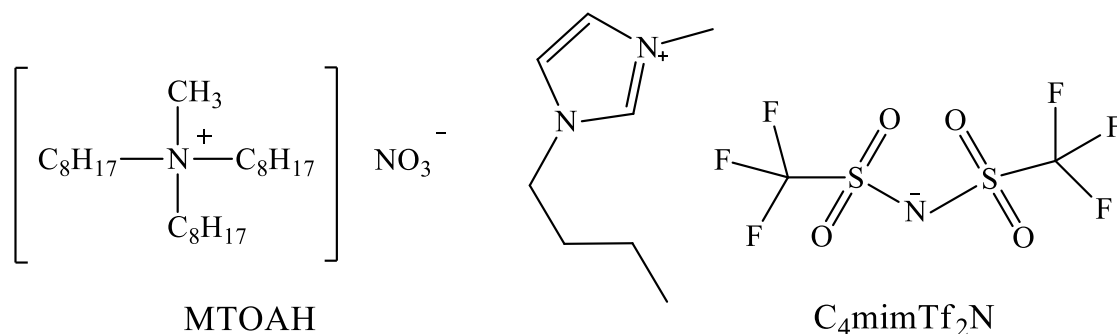


Рис. 25. Структурные формулы МТОАН и C_4mimTf_2N .

Исходя из приведенных выше данных и наибольшей экстракционной способности ИЖ, проявляющейся в слабокислых средах [231,335], были выбраны следующие условия проведения экстракции: $c(HNO_3) = 0.375$ моль/л, $c(L) = 0.05$ моль/л, $c(Ln^{3+}) = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, разбавитель. – хлороформ. Полученные в подобранных условия коэффициенты распределения лантанидов D при экстракции с помощью L, C_4mimTf_2N , МТОАН представлены на рисунке 26.

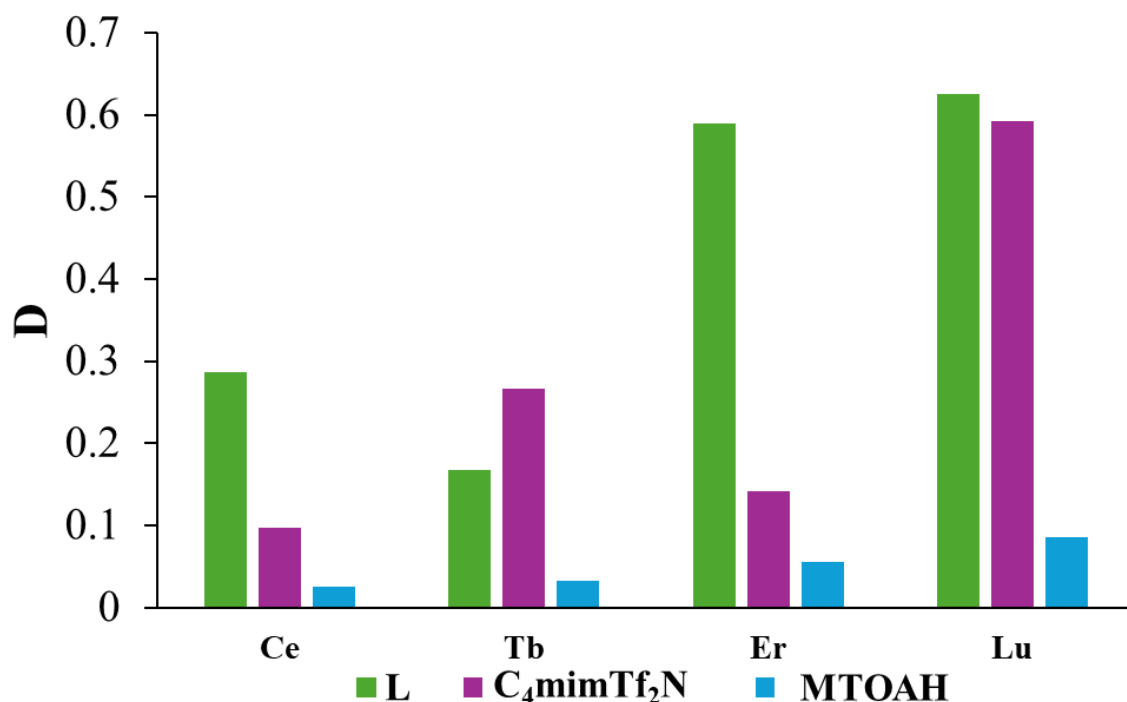


Рис. 26. Значения коэффициентов распределения выбранных лантанидов при экстракции 0.05 моль/л L, C₄mimTf₂N, МТОАН.

Лиганд L проявляет селективность к катионам иттриевой подгруппы (рис. 26), но коэффициенты распределения выбранных лантанидов D_{Ln} оставались меньше единицы, а коэффициент разделения для Lu и Ce ($SF_{Lu/Ce} = D_{Lu}/D_{Ce}$) определен как 2.19 (табл. 11). Исследован процесс экстракции выбранных лантанидов с помощью 0.05 моль/л МТОАН и C₄mimTf₂N (рис. 26), а также изомолярными смесями L–МТОАН и L–C₄mimTf₂N в аналогичных условиях (рис. 27). Ионные жидкости так же, как и фосфорилподанд L, экстрагируют катионы иттриевой подгруппы эффективнее, чем цериевой. Значение $SF_{Lu/Ce}$ (МТОАН) составляет 3.42, а $SF_{Lu/Ce}$ (C₄mimTf₂N) – 6.09 (табл. 11).

Таблица 11. Значение факторов 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 экстракции Ln^{3+} 0.05 моль/л изомолярными смесями L–МТОАН и L– C_4mimTf_2N наблюдался синергетный эффект. D_{Ln} увеличился в 1.5 раза в случае смеси L–МТОАН (рис. 27А) и в 1.1 раза в случае L– C_4mimTf_2N (рис. 27Б) по сравнению с экстракцией с использованием L, и в 10 раз L–МТОАН и в 1.1 раза L– C_4mimTf_2N по сравнению с экстракцией ИЖ. 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) [336–341].

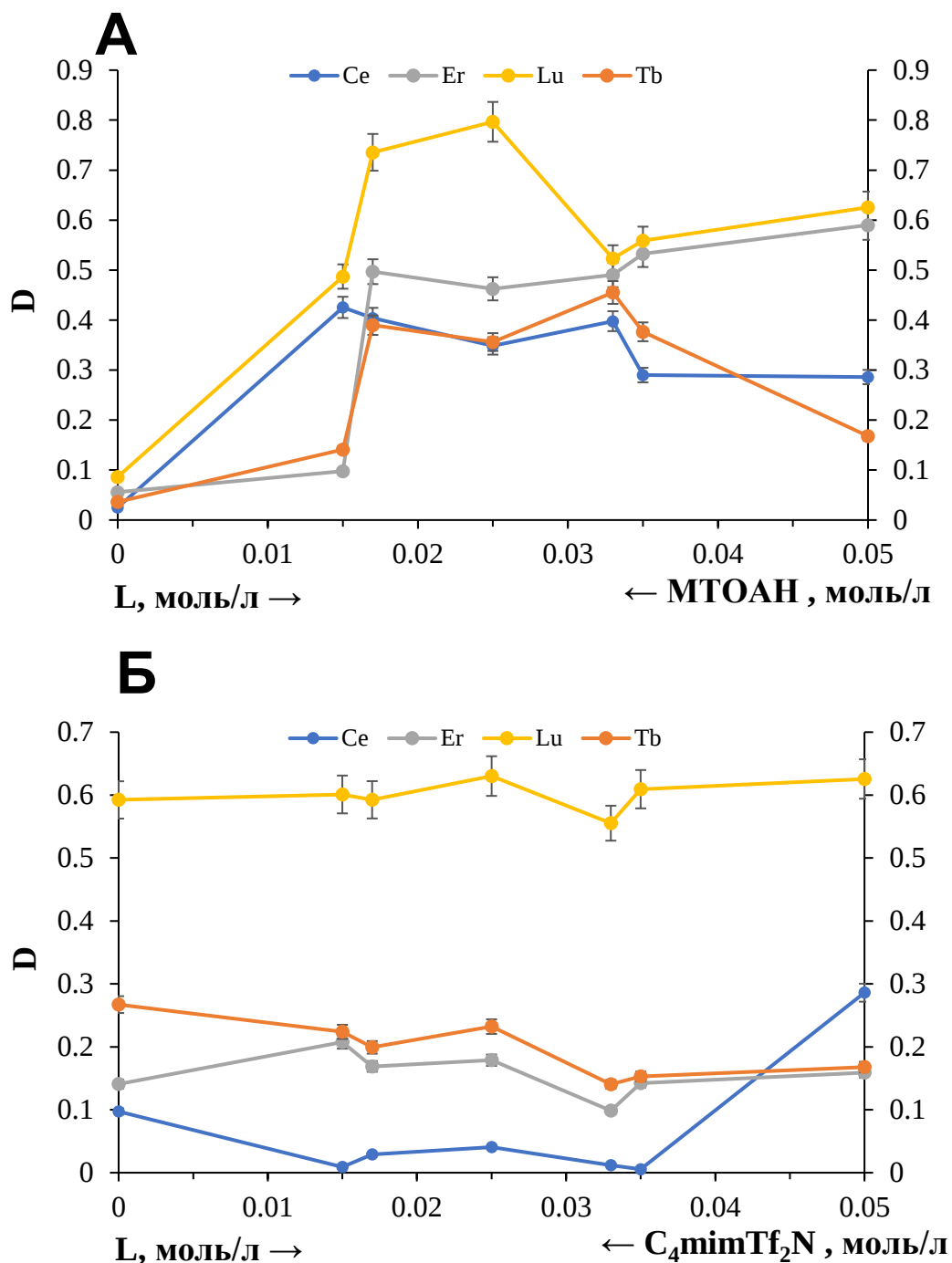


Рис. 27. Значения коэффициентов распределения выбранных лантанидов при экстракции 0.05 моль/л синергетной смесью L–МТОАН (А); L–C₄mimTf₂N (Б).

В случае разделения пары элементов Lu/Ce, для смеси L–МТОАН максимальное значение $SF_{Lu/Ce}$ составляет 2.29 (таблица 11, 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–C₄mimTf₂N (таблица 11, состав изомолярной смеси: 0.035 моль/л L–0.015 моль/л C₄mimTf₂N).

4.2 Оценка экстракционной способности дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксида L¹

Основываясь на данных об устойчивости координационных соединений с лигандом L¹ в растворе этанола, принято решение провести экстракцию Lu³⁺ и UO₂²⁺, добавив Ce³⁺ для сравнения значения коэффициентов распределения D легких и тяжелых лантанидов. Для подбора оптимальных условий был проведен ряд экспериментов с варьированием концентрации лиганда, азотной кислоты и используемого разбавителя (табл. 12).

При экстракции Ce³⁺ значение коэффициента распределения оставалось равным 0.01 и не увеличивалось при увеличении концентрации экстрагента и азотной кислоты (табл. 12). В случае Lu³⁺ наибольшее значение коэффициента распределения оказалось равным 0.10 (табл. 12). Методом сдвига равновесия не удалось определить состав образующегося комплекса в связи с тем, что иона Lu³⁺ переходит в органическую фазу менее 10%, что может обосновываться недостаточной жесткостью донорных центров лиганда L¹. Важность данного параметра на примере азотсодержащих лигандов устанавливалась в существующих исследованиях [342,343]. Низкий процент связывания металла лигандом L¹ в экстракционных экспериментах коррелирует со значением константы устойчивости комплекса Lu³⁺L¹ (logK = 2.26), где при начальных концентрациях реагентов 0.1 ммоль/л с лигандом L¹ связывается 1.8 % ионов Lu³⁺. Данная корреляция может быть применена и для сравнения комплексообразующей способности лигандов: L является более эффективно извлекает катион Lu³⁺ со значением D_{Lu} в 6 раз выше, чем при экстракции с помощью L¹, что соотносится со значениями констант устойчивости комплексов 1:1: logK (Lu³⁺L) = 5.77, logK (Lu³⁺L¹) = 2.26.

В случае же экстракции катиона уранила, значения коэффициентов распределения растут с увеличением концентрации азотной кислоты (табл. 12), переставая меняться при достижении концентрации $c(\text{HNO}_3) = 0.375$ моль/л ($D_{\text{UO}_2^{2+}} = 3.81 \pm 0.005$). Оптимальным разбавителем оказался хлороформ, что, вероятно, обосновывается его физико-химическим сродством с экстрагентом и экстрагируемым комплексом. Умеренная полярность и относительно высокий дипольный момент хлороформа обеспечивают лучшую сольватацию компонентов экстракционной системы, что способствует повышению их растворимости в органической фазе, и, как следствие, увеличение коэффициента распределения по сравнению с толуолом, гептаном.

Таблица 12. 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		$C_6H_5CH_3$	0.74 ± 0.005
				C_7H_{16}	0.21 ± 0.005

Методом сдвига равновесия определено, что в процессе экстракции преимущественно экстрагируется соединение со стехиометрическим соотношением $M:L = 1:2$. При этом при достижении концентрации экстрагента 0.1 моль/л значение коэффициента распределения $D_{UO_2^{2+}} = 90.49$ (табл. 12) и кривая изотермы экстракции входит в область насыщения (рис. 28). Коэффициент разделения пары UO_2^{2+}/Lu^{3+} $SF_{UO_2^{2+}/Lu^{3+}} = 47.6$, что хорошо соотносится с рассчитанной селективностью комплексообразования в процессе определения констант устойчивости комплексов ($Sel. (UO_2^{2+}) > 95\%$). Для пары UO_2^{2+}/Ce^{3+} $SF_{UO_2^{2+}/Ce^{3+}} = 381$. Проявление селективности по отношению к UO_2^{2+} , по-видимому, связано с подходящей структурой лиганда для образования более устойчивых комплексов уранила по сравнению с катионами лантанидов.

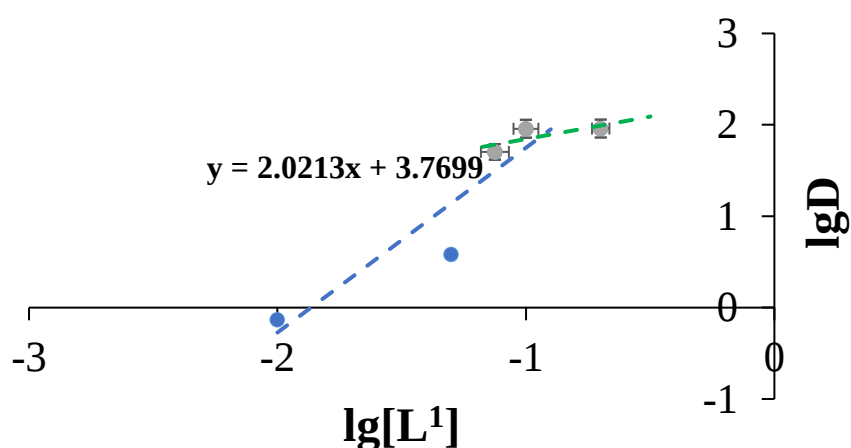


Рис. 28. Зависимость коэффициента распределения UO_2^{2+} от концентрации соединения L^1 в хлороформе при экстракции из водных растворов 0.375 моль/л HNO_3 .

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ С ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Структура формирующихся кристаллов напрямую связана с равновесиями, сосуществующими в растворе. Так, в зависимости от используемых систем растворителей или же различных условий синтеза, наименьшей растворимостью могут обладать координационные соединения разного состава. Одним из важных аспектов анализа комплексообразующей способности лиганда является сравнение равновесий в твердых и жидких фазах, именно поэтому в данной работе были синтезированы соединения f-элементов с лигандами L, L¹ и L² в твердом виде.

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

В данной работе синтезировано 23 комплексных соединения 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. 13).

Таблица 13. 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
Y³⁺	—	[Y ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·8.64nH ₂ O (13)
Ce³⁺	[CeL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nMeCN (14)	[CeL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nEtOH (15)
Pr³⁺	[PrL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nH ₂ O* (18)	[PrL ₂ (NO ₃) ₃] _n 2nEtOH (17)
Nd³⁺	—	[NdL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nEtOH (19) [Nd ₂ L ₃ (NO ₃) ₃] _n * (1)
Sm³⁺	[SmL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nMeCN (16)	[Sm ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·12.2nH ₂ O (2)

Eu³⁺	—	[EuL ₂ (NO ₃) ₃] _n ·2nEtOH (20)
Gd³⁺	[Gd ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n * (3)	[Gd ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·11.8nH ₂ O (4)
Tb³⁺	[Tb ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·6.3nH ₂ O (5)	—
Dy³⁺	[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 (6b)	—
Ho³⁺	[Ho ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·10.7nH ₂ O (7)	[Ho ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n * (8)
Er³⁺	—	[Er ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n * (9)
Tm³⁺	—	[Tm ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n ·10.3nH ₂ O (10)
Yb³⁺	[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)	—
Lu³⁺	—	[Lu ₂ L ₃ (NO ₃) ₆] _n * (12)

* Состав определен по данным РФА и элементного анализа.

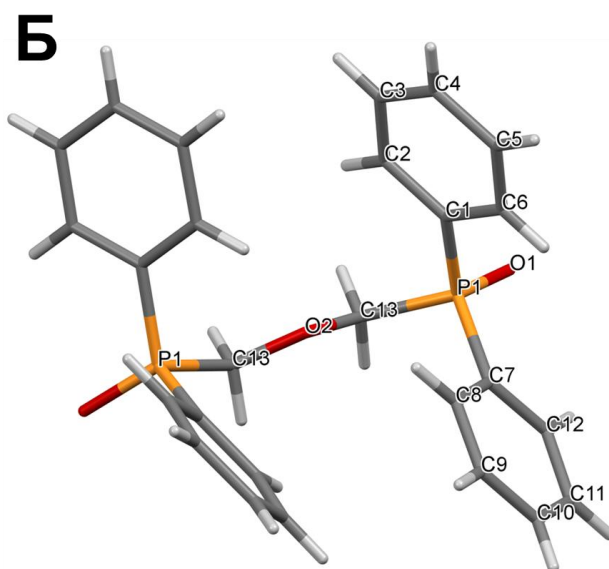
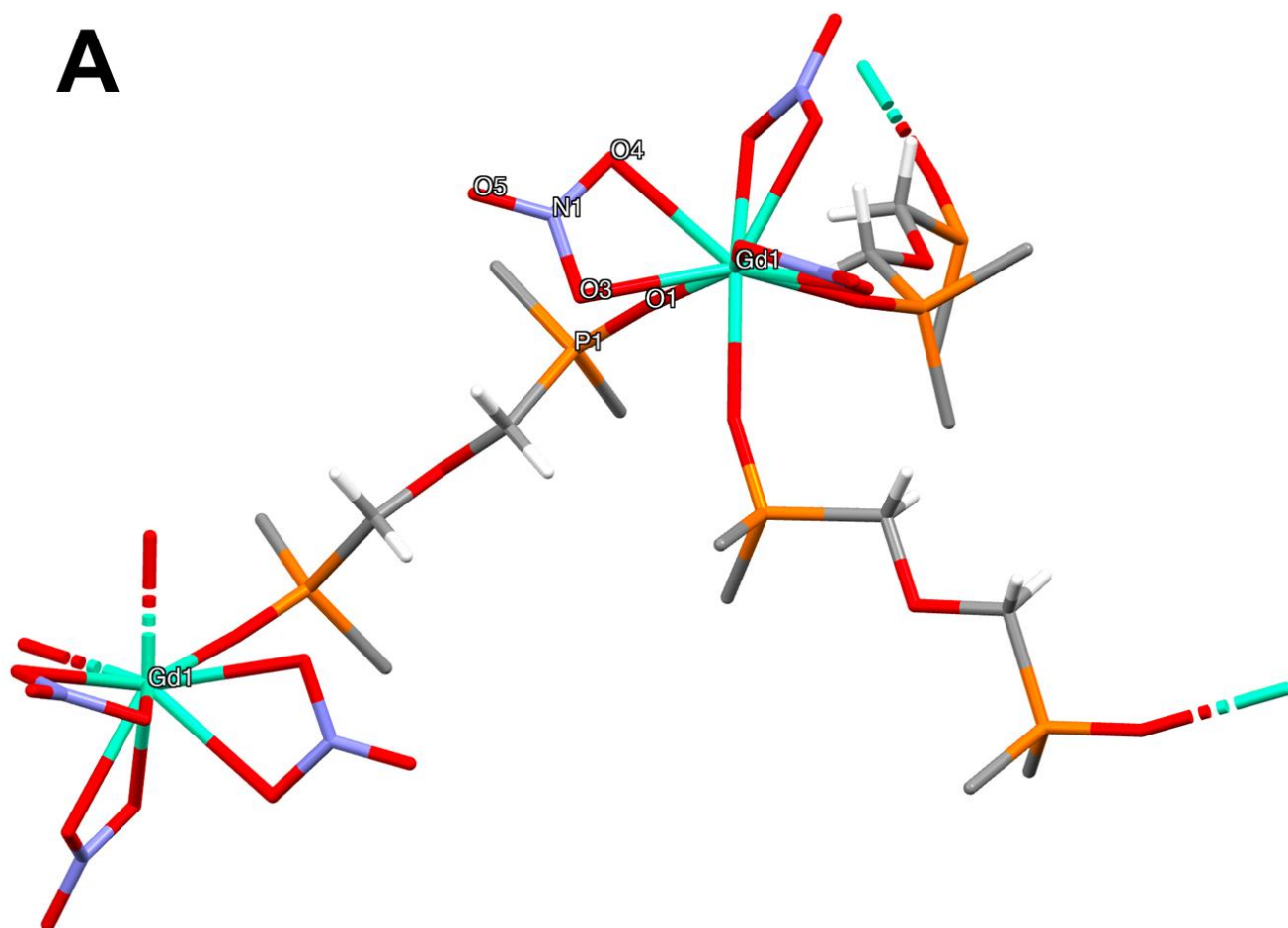
Кристаллографические данные и длины связей для синтезированных МОКП представлены в таблицах 14 и 15.

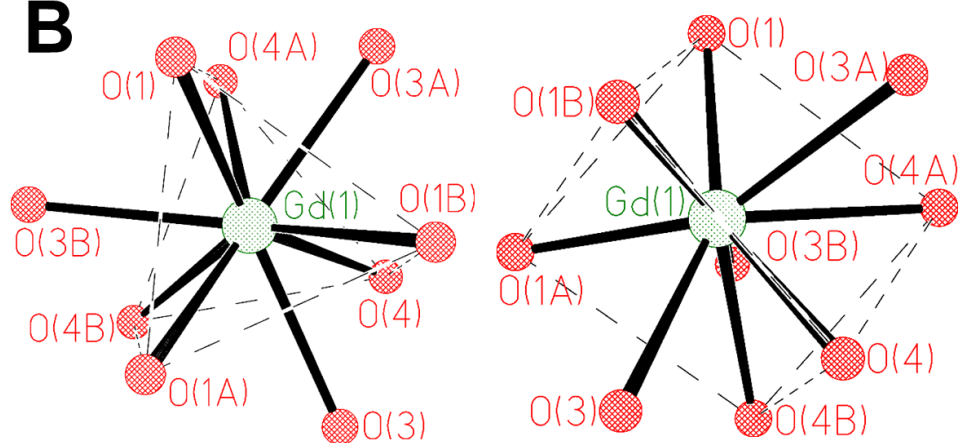
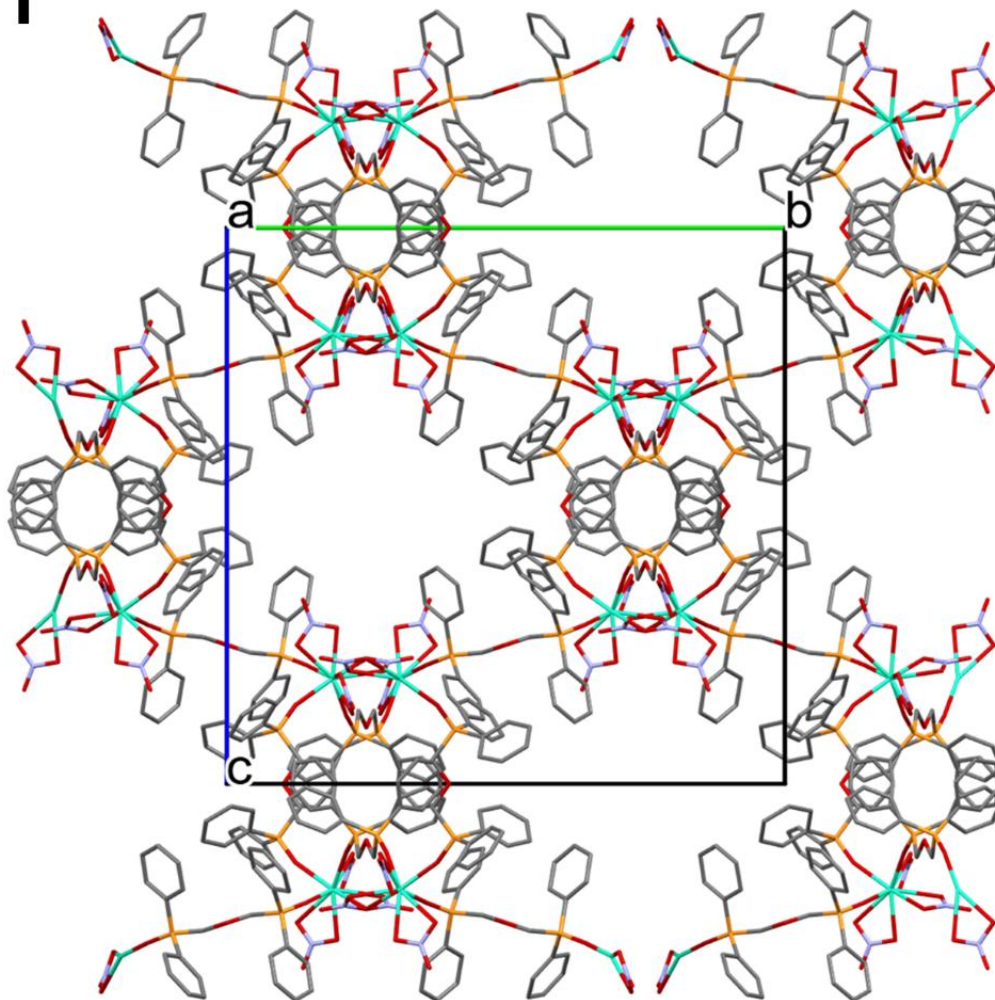
Ранее описаны структуры 3D МОКП некоторых лантанидов с L [177]. Соединение [Nd₂L₃(NO₃)₃]_n·1.99nH₂O получено взаимодействием эквимольных количеств нитрата неодима, растворенного в ацетонитриле, и лиганда L, растворенного в горячем толуоле. [Eu₂L₃(NO₃)₃]_n·6nH₂O и [Er₂L₃(NO₃)₃]_n·nH₂O получены взаимодействием ацетонитрильных растворов нитратов соответствующих металлов с лигандом. [Lu₂L₃(NO₃)₃]_n·6.5nH₂O получен взаимодействием ацетонитрильного раствора нитрата лютеция с лигандом L, растворенном в горячем бензоле. Полученные в данной работе 3D

МОКП изоструктурны рассмотренным выше соединениям. Металлы иттриевой подгруппы РЗЭ(III), имеющие большее экранирование 4f-орбиталей и, соответственно, меньший радиус, образуют только 3D полимерные структуры. Среди металлов цериевой подгруппы, неодим и самарий при определенных условиях могут образовывать 3D МОКП: соединение **1** в виде порошка получено фильтрованием осадка, образующегося при взаимодействии раствора лиганда в горячем толуоле и раствора нитрата неодима в этаноле, а соединение **2** выделено в аналогичных условиях, но методом медленного испарения растворителя на воздухе с получением монокристалла. Все полученные 3D МОКП имеют состав $[Ln_2L_3(NO_3)_6]_n \cdot x n H_2O$ ($[Ln_2L_3(NO_3)_6]_n \cdot x n H_2O$ ($Ln(III) = Y, Nd, Sm, Gd-Lu$; $Ln:L = 1:1.5$; значения x представлены в таблице 13). Рассмотрим строение полученных МОКП на примере соединения Gd **4**. Каждый атом Gd связан с тремя лигандами L и тремя нитратными анионами (рис. 29А, Б). В координационную сферу Gd входят три фосфорильных атома О и шесть атомов О трех бидентатных NO_3^- анионов. Координационное число (КЧ) Gd равно 9. Атом Gd расположен на кристаллографической оси 3, лиганд – на оси 2. Полиэдр близок к трехшапочной тригональной призме (Табл. 16, Рис. 29В) [344]. Плоскости оснований по симметрии параллельны друг другу и развернуты из идеального заслоненного положения на 14.3° . Если, следуя [345], рассматривать два координированных атома NO_3 группы как нормированный угол захвата, то полиэдр Ln – октаэдр (углы вокруг Gd $76.1^\circ \times 3, 86.7^\circ \times 3, 98.8^\circ \times 3, 100.0^\circ \times 3, 161.1^\circ \times 3$).

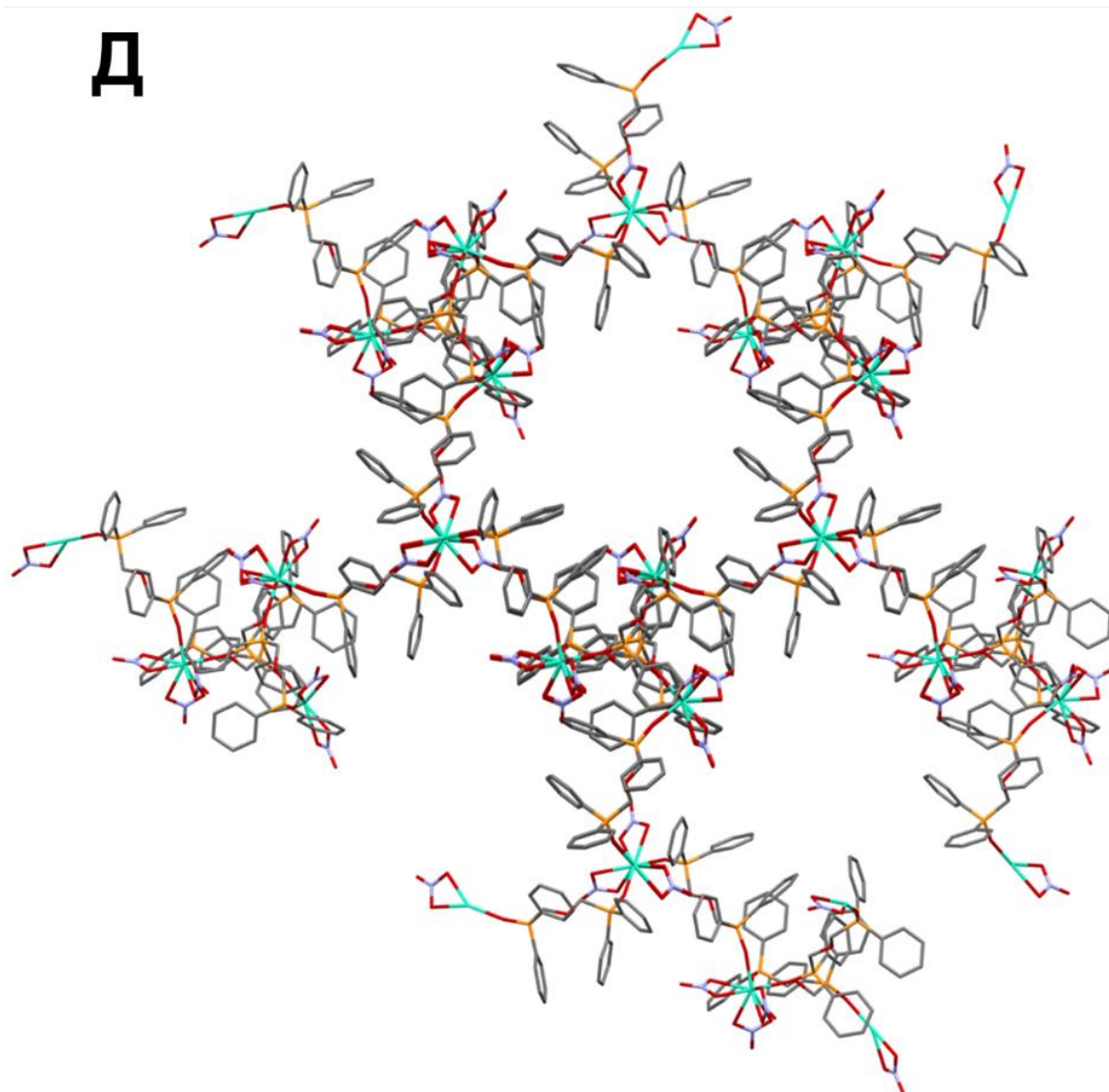
Каждый атом Gd связан с тремя лигандами L, каждый из которых служит мостиком между двумя атомами металла, образуя 3D каркас (рис. 29Г, Д). В кристаллической структуре присутствуют два кристаллографически эквивалентных взаимопроникающих каркаса (рис. 29Е). Сольватные молекулы H_2O (или MeCN/EtOH) разупорядочены в высокосимметричных полостях каркаса (далее – поры). При комнатной температуре (~ 296 К, $\sim 30\%$

влажности) происходит десольватация структуры с сохранением метрики каркаса, что подтверждено данными РФА. Согласно данным РСА, объем пор в МОКП Gd **4** равен 3636 Å³, что составляет 19.1% объема элементарной ячейки (для остальных соединений см. табл. 21).



B**Γ**

Д



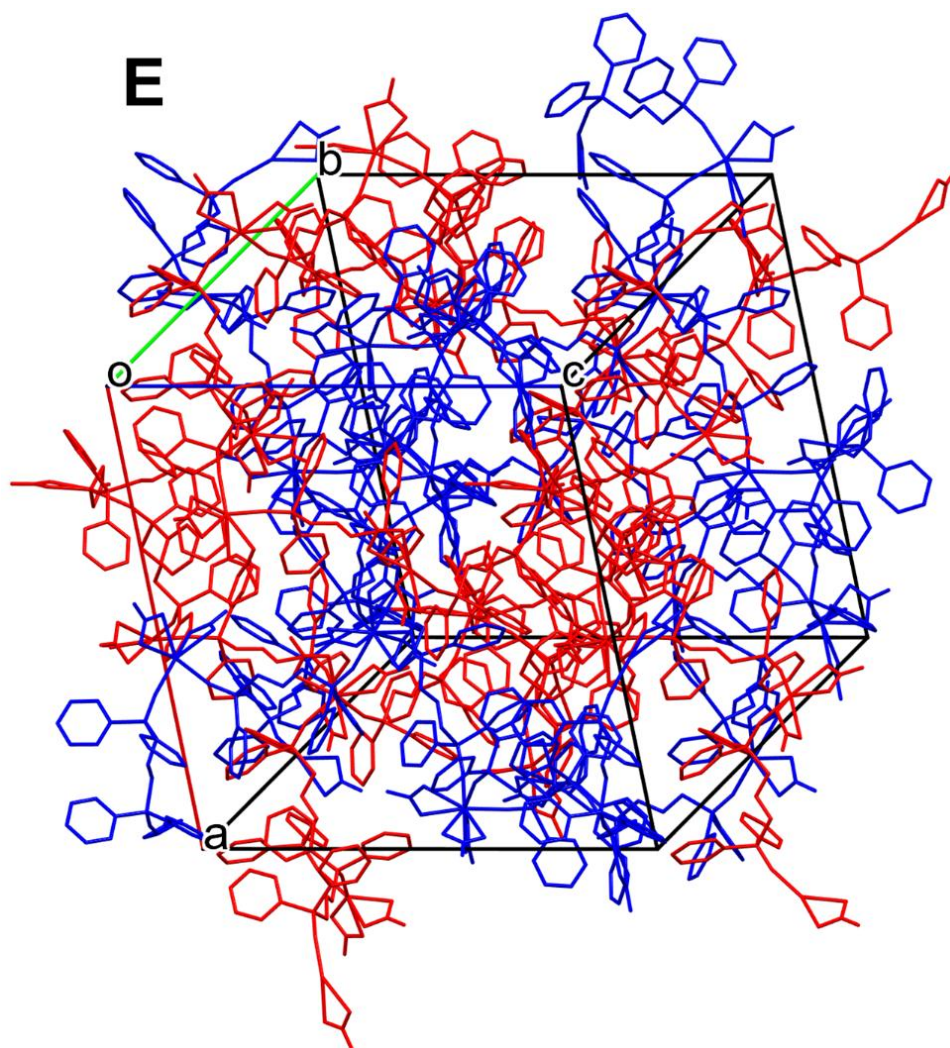


Рис. 29. Фрагмент МОКП $\text{Gd}^{3+}4$ (А; Н атомы опущены, фенильные фрагменты лиганда L показаны как C(1,7)); структура лиганда L (Б); полиэдр атома Gd (В); строение 3D МОКП, проекция вдоль [100] (Г) и [111] (Д); кристаллическая структура 3D МОКП, атомы Н и молекулы растворителей опущены, красным и синим обозначены две взаимопроникающие сетки (Е).

Таблица 14. Кристаллографические данные 3D МОКП 2, 4–7, 10, 11, 13.

Соединение	2	4	5	6	7
Формула	$C_{78}H_{96.4}N_6O_{39.2}P_6Sm_2$	$C_{78}H_{95.6}Gd_2N_6O_{38.8}P_6$	$C_{78}H_{84.6}N_6O_{33.3}P_6Tb_2$	$C_{78}H_{88.2}Dy_2N_6O_{35.1}P_6$	$C_{78}H_{93.4}Ho_2N_6O_{37.7}P_6$
<i>M</i>	2231.73	2238.32	2142.57	2182.16	2233.86
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)	150(2)	143(2)	100(2)
Излучение, λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Пр.гр.	I-43d	I-43d	I-43d	I-43d	I-43d
<i>a</i> , Å	26.7454(5)	26.6901(8)	26.3935(4)	26.5290(4)	26.4765(5)
<i>V</i> , Å ³	19131.4(11)	19013.0(17)	18386.2(8)	18670.8(8)	18560.2(11)
<i>Z</i>	8	8	8	8	8
<i>D_x</i> , г/см ³	1.550	1.564	1.548	1.553	1.599
μ, мм ⁻¹	1.405	1.573	1.715	1.777	1.886
<i>F</i> (000)	9072	9072	8648	8808	9032
Размер образца, мм	0.26 x 0.18 x 0.18	0.28 x 0.22 x 0.20	0.24 x 0.16 x 0.16	0.24 x 0.20 x 0.18	0.20 x 0.20 x 0.20
Интервал θ, град	2.154, 31.496	2.158, 30.021	2.182, 31.524	2.171, 32.034	2.176, 30.501
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-39 ≤ <i>h</i> ≤ 39	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 37	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 38	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 39	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 37
	-38 ≤ <i>k</i> ≤ 38	-37 ≤ <i>k</i> ≤ 30	-38 ≤ <i>k</i> ≤ 37	-39 ≤ <i>k</i> ≤ 39	-37 ≤ <i>k</i> ≤ 37
	-38 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-37 ≤ <i>l</i> ≤ 37	-37 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Число измеренных отражений	107765	100575	101469	108944	152833
Число независимых отражений, <i>R_{int}</i>	5313, 0.0541	4641, 0.0444	5114, 0.0359	5433, 0.0381	4742, 0.0629
Полнота до θ = 25.242°	99.8 %	99.8 %	99.9 %	99.9 %	99.8 %
Коррекция поглощения	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов
Макс., мин. пропускания	0.7462, 0.5983	0.746, 0.6637	0.7462, 0.6472	0.7463, 0.6392	0.7461, 0.6383
Метод уточнения	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК
Число параметров	5313 / 0 / 180	4641 / 0 / 180	5114 / 0 / 180	5433 / 0 / 209	4742 / 0 / 180
<i>S</i>	1.088	1.004	1.076	0.990	0.979
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0196, 0.0412	0.0144, 0.0347	0.0162, 0.0378	0.0167, 0.0437	0.0145, 0.0333
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (все данные)	0.0258, 0.0426	0.0176, 0.0357	0.0203, 0.0398	0.0195, 0.0452	0.0176, 0.0342
Параметр Флэка	-0.008(3)	-0.010(3)	-0.0250(17)	-0.0218(19)	-0.018(2)
Δρ _{max} /Δρ _{min} э/Å ³	0.248, -0.340	0.189, -0.197	0.291, -0.341	0.281, -0.368	0.238, -0.344

Соединение	10	11	13
Формула	$C_{78}H_{92.6}N_6O_{37.3}P_6Tm_2$	$C_{78}H_{84}N_6O_{33}P_6Yb_2$	$C_{78}H_{89.28}N_6O_{35.64}P_6Y_2$
<i>M</i>	2234.66	2165.41	2044.71
<i>T</i> , К	143(2)	100(2)	100(2)
Излучение, λ , Å	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Пр.гр.	I-43d	I-43d	I-43d
<i>a</i> , Å	26.5028(5)	26.2926(10)	26.5165(11)
<i>V</i> , Å ³	18615.5(11)	18176(2)	18644(2)
<i>Z</i>	8	8	8
<i>D_x</i> , г/см ³	1.595	1.583	1.457
μ , мм ⁻¹	2.086	2.236	1.428
<i>F</i> (000)	9032	8704	8419
Размер образца, мм	0.20 x 0.18 x 0.16	0.24 x 0.20 x 0.12	0.32 x 0.28 x 0.16
Интервал θ , град	2.173, 31.495	2.191, 30.499	2.172, 28.307
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-31 < = <i>h</i> < = 38	-37 < = <i>h</i> < = 37	-35 < = <i>h</i> < = 35
	-38 < = <i>k</i> < = 38	-37 < = <i>k</i> < = 37	-35 < = <i>k</i> < = 35
	-38 < = <i>l</i> < = 38	-37 < = <i>l</i> < = 37	-35 < = <i>l</i> < = 35
Число измеренных отражений	106721	149030	140277
Число независимых отражений, <i>R_{int}</i>	5175, 0.0417	4637, 0.0545	3850, 0.0493
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	99.9 %	99.8 %
Коррекция поглощения	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов
Макс., мин. пропускания	0.7462, 0.6193	0.7461, 0.6653	0.7454, 0.569
Метод уточнения	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК
Число параметров	5175 / 0 / 180	4637 / 0 / 200	3850 / 0 / 204
<i>S</i>	0.972	0.900	0.996
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0139, 0.0328	0.0158, 0.0453	0.0234, 0.0725
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (все данные)	0.0167, 0.0338	0.0183, 0.0468	0.0249, 0.0734
Параметр Флэка	-0.0200(19)	-0.017(2)	-0.0046(18)
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ э/Å ³	0.208, -0.325	0.520, -0.740	0.417, -0.178

Таблица 15. Длины связей М-О bonds в МОКП 2, 4, 5, 7, 10, 11, 13.

М	Sm 2	Gd 4	Tb 5	Ho 7	Tm 10
Ln(1)-O(1)*3	2.335(2)	2.311(2)	2.2934(18)	2.270(2)	2.2496(19)
Ln(1)-O(4)*3	2.506(3)	2.480(3)	2.459(2)	2.435(2)	2.416(2)
Ln(1)-O(3)*3	2.536(3)	2.520(3)	2.510(2)	2.494(2)	2.478(2)

Таблица 16. Структура полиэдров в соединениях Dy (6) и Sm (2).

 S H A P E v2.1 Continuous Shape Measures calculation
 (c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona
 Contact: llunell@ub.edu

JCSAPR-9	7 C4v Одношапочная квадратная антипризма J10
CSAPR-9	8 C4v Сферическая одношапочная квадратная антипризма
JTCTPR-9	9 D3h Трехшапочная тригональная призма J51
TCTPR-9	10 D3h Сферическая трехшапочная тригональная призма
MFF-9	13 Cs Маффин

Структура [ML9]	JCSAPR-9	CSAPR-9	JTCTPR-9	TCTPR-9	MFF-9
Dy1	3.520	2.613	2.613	2.334	2.791

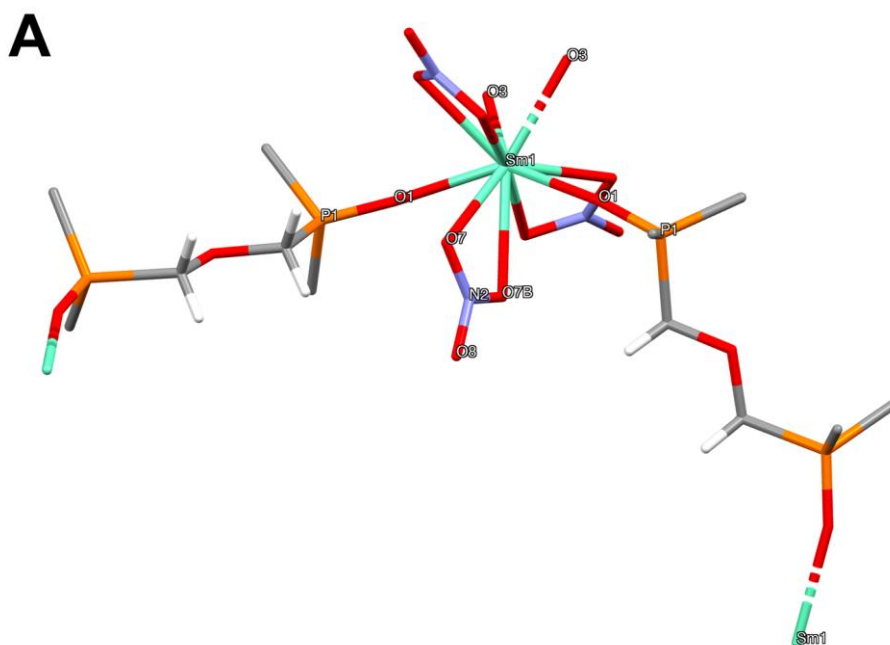
JBCSAPR-10	7 D4d Двухшапочная квадратная антипризма J17
JSPC-10	10 C2v Сфенокорона J87

Структура [ML10]	JBCSAPR-10	JSPC-10
Sm1	3.375	3.512,

Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P., Alvarez S. *SHAPE*, v2.1, Barcelona, Spain, 2013.

Цериевая подгруппа PЗЭ(III) образует 2D полимеры отличного от 3D состава – типа (Ln(III) = Ce-Nd, Sm, Eu; Ln:L = 1:2; значения S представлены в таблице 13). Соединения цериевой подгруппы кристаллизуются в двух пространственных группах (табл. 17): Pbcn (Ln = Ce³⁺, Sm³⁺; S = MeCN, EtOH) и P2₁/c (Ln = Pr³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺; S = EtOH). Параметры двух модификаций близки – а~16.0, b~14.9, с~ 23.6 Å, пр. гр. Pbcn и а~23.5, b~16.2, с~ 14.9 Å, β~90°, пр.

гр. $P2_1/c$, т.е. матрица $0\ 0\ 1 / 1\ 0\ 0 / 0\ 1\ 0$ переводит ромбическую установку в моноклинную с углом $\beta = 90^\circ$. Следует отметить, что пр. гр. $P2_1/c$ является подгруппой $Pbcn$. 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 связан с четырьмя лигандами L и тремя нитратными анионами (рис. 30А). В координационную сферу Sm входят четыре фосфорильных атома O молекул лиганда L и шесть атомов O трех бидентатных NO_3^- анионов. КЧ атома Sm равно 10, полиэдр промежуточный между двухшапочной квадратной антипризмой J17 и сфенокроной J87 [344]. Если, следуя [345], рассматривать два координированных атома NO_3 группы как нормированный угол захвата, то полиэдр Ln близок к пентагональной бипирамиде. В данном случае, когда с атомом металла связываются 4 молекулы фосфорилподанда L, мостиковая функция лиганда связывает структурные единицы в 2D слоистый каркас (рис. 30Б). Сольватные молекулы разупорядочены и находятся в порах полимеров. Длины связей в 2D МОКП представлены в таблице 18.



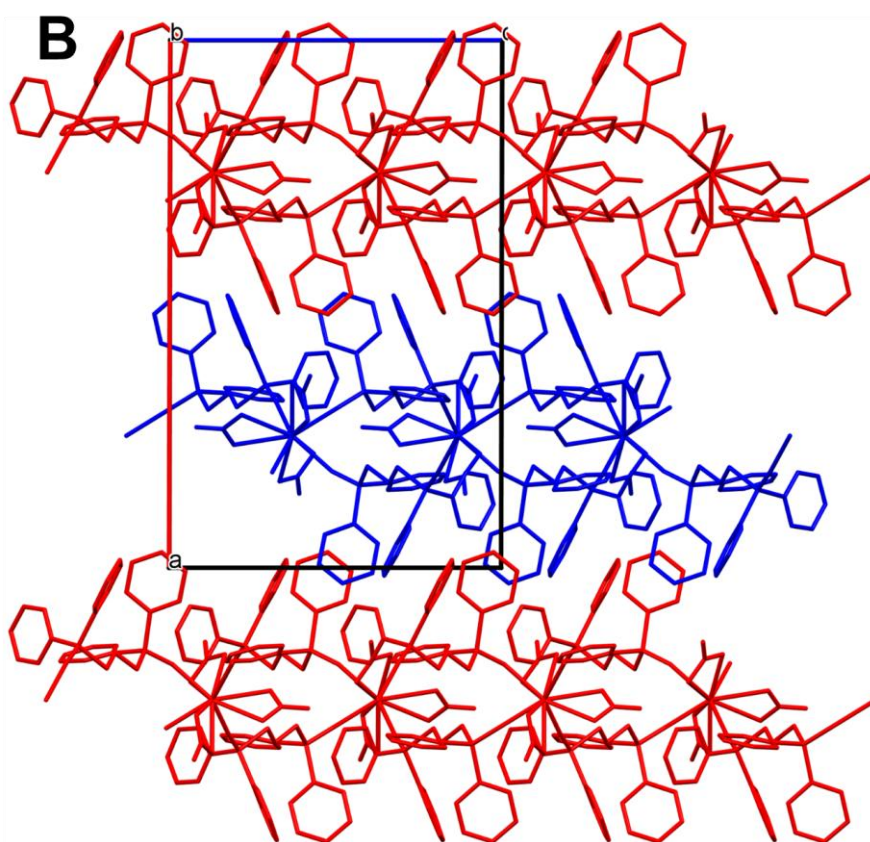
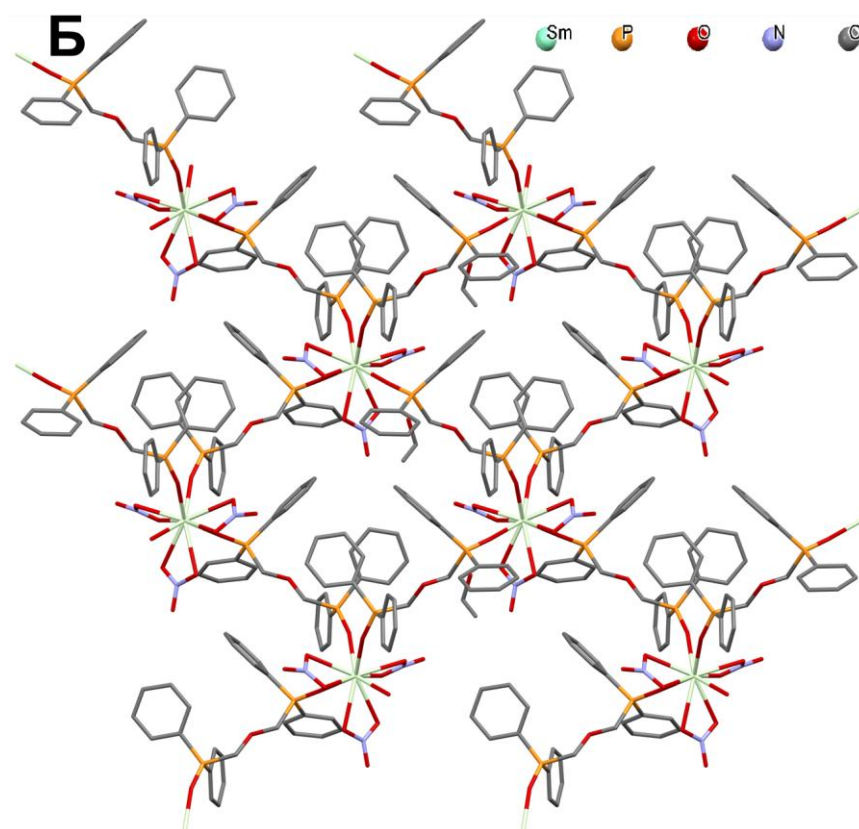


Рис. 30. Структура 2D слоистого МОКП Sm **16** (А); цепочки в 2D слоях (Б); взаимное расположение слоев в структуре (В).

Таблица 17. Кристаллографические данные 2D МОКП 14–17, 19 и 20.

Соединение	14	15	16
Формула	C ₅₆ H ₅₄ CeN ₅ O ₁₅ P ₄	C ₅₆ H ₆₀ CeN ₃ O ₁₇ P ₄	C ₅₆ H ₅₄ N ₅ O ₁₅ P ₄ Sm
<i>M</i>	1301.04	1311.07	1311.27
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)	100(2)
Излучение, λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая
Пр.гр.	Pbcn	Pbcn	Pbcn
<i>a</i> , Å	15.9861(8)	16.434(3)	15.9066(13)
<i>b</i> , Å	14.9750(8)	14.880(3)	14.9264(12)
<i>c</i> , Å	23.8518(12)	23.416(4)	23.7140(19)
<i>V</i> , Å ³	5709.9(5)	5726.1(18)	5630.4(8)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D</i> _x , г/см ³	1.513	1.521	1.547
μ, мм ⁻¹	0.981	0.980	1.229
<i>F</i> (000)	2652	2684	2668
Размер образца, мм	0.28 x 0.24 x 0.10	0.38 x 0.28 x 0.01	0.32 x 0.24 x 0.22
Интервал θ, град	2.050, 31.536	2.136, 25.432	2.059, 29.605
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-23 < = <i>h</i> < = 22	-19 < = <i>h</i> < = 19	-22 < = <i>h</i> < = 22
	-22 < = <i>k</i> < = 21	-17 < = <i>k</i> < = 17	-20 < = <i>k</i> < = 20
	-35 < = <i>l</i> < = 35	0 < = <i>l</i> < = 28	-32 < = <i>l</i> < = 32
Число измеренных отражений	97645	19604	86169
Число независимых отражений, <i>R</i> _{int}	9518, 0.0627	5261, 0.1313	7907, 0.0375
Полнота до θ = 25.242°	100.0 %	99.8 %	99.9 %
Коррекция поглощения	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов
Макс., мин. пропускание	0.7462, 0.6566	0.259, 0.1549	0.6814, 0.5106
Метод уточнения	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК
Число параметров	9518 / 9 / 379	5261 / 9 / 360	7907 / 0 / 379
<i>S</i>	0.950	1.119	1.404
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0313, 0.0761	0.0686, 0.1349	0.0570, 0.1233
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (все данные)	0.0533, 0.0855	0.1213, 0.1531	0.0602, 0.1245
Δρ _{max} /Δρ _{min} э/Å ³	0.432, -1.004	1.200, -1.488	0.889, -1.255

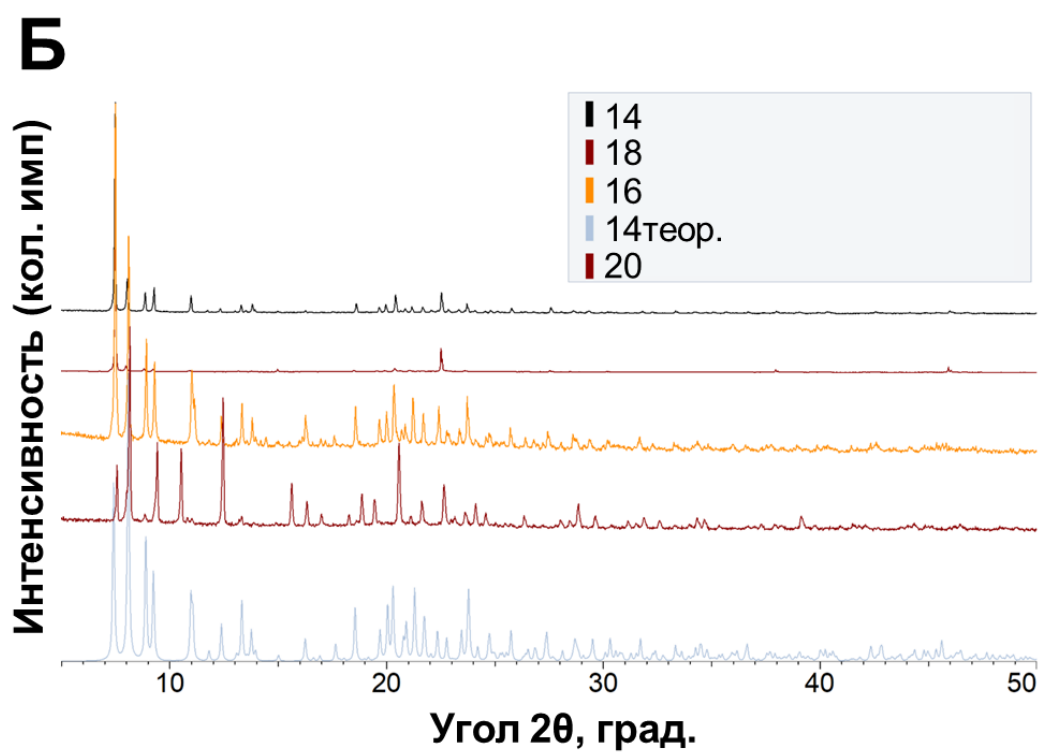
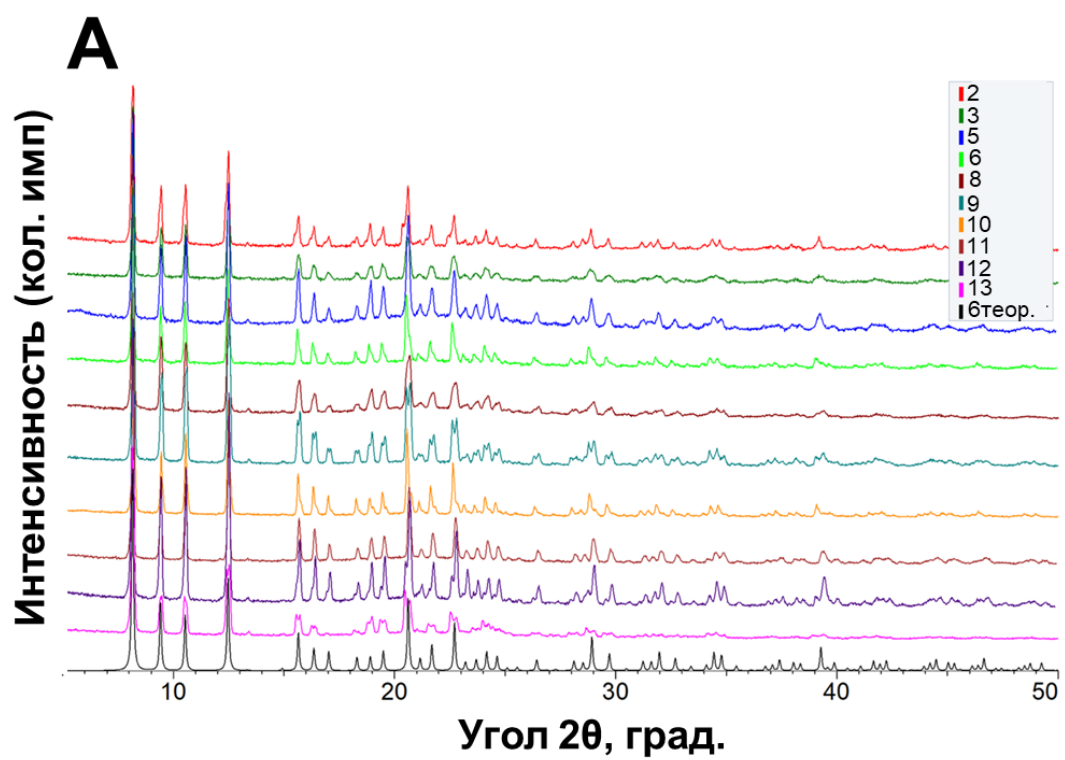
Формула	C ₅₆ H ₆₀ N ₃ O ₁₇ P ₄ Pr	C ₅₆ H ₆₀ N ₃ NdO ₁₇ P ₄	C ₅₆ H ₆₀ EuN ₃ O ₁₇ P ₄
<i>M</i>	1311.86	1315.19	1322.91
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	100(2)
Излучение, λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр.гр.	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
<i>a</i> , Å	23.638(2)	23.4367(12)	23.4840(12)
<i>b</i> , Å	16.1950(15)	16.2168(8)	16.1984(8)
<i>c</i> , Å	14.8889(15)	14.8691(8)	14.8667(7)
β, °	90.124(3)	90.0033(16)	90.061(2)
<i>V</i> , Å ³	5699.7(9)	5651.3(5)	5655.3(5)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D_x</i> , г/см ³	1.529	1.546	1.554
μ, мм ⁻¹	1.041	1.106	1.297
<i>F</i> (000)	2688	2692	2704
Размер образца, мм	0.40 x 0.32 x 0.02	0.24 x 0.02 x 0.01	0.28 x 0.20 x 0.10
Интервал θ, град	2.047, 27.193	2.051, 25.410	2.051, 27.157
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-30 < = <i>h</i> < = 29	-28 < = <i>h</i> < = 28	-30 < = <i>h</i> < = 30
	-20 < = <i>k</i> < = 20	-19 < = <i>k</i> < = 19	-20 < = <i>k</i> < = 20
	-19 < = <i>l</i> < = 19	-17 < = <i>l</i> < = 17	-19 < = <i>l</i> < = 19
Число измеренных отражений	55447	59850	99660
Число независимых отражений, <i>R_{int}</i>	12614, 0.0692	10378, 0.0383	12517, 0.0763
Полнота до θ = 25.242°	99.9 %	99.9 %	100.0 %
Коррекция поглощения	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов
Max, min пропускание	0.7455, 0.6481	0.7448, 0.4211	0.4912, 0.4274
Метод уточнения	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК
Число параметров	12614 / 6 / 701	10378 / 426 / 689	12517 / 12 / 701
<i>S</i>	1.019	1.352	1.170
<i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0514, 0.1424	0.0961, 0.2863	0.0522, 0.1261
<i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (все данные)	0.0656, 0.1521	0.1015, 0.2895	0.0599, 0.1303
Δρ _{max} /Δρ _{min} э/Å ³	1.195, -1.695	3.186, -4.166	2.002, -2.992

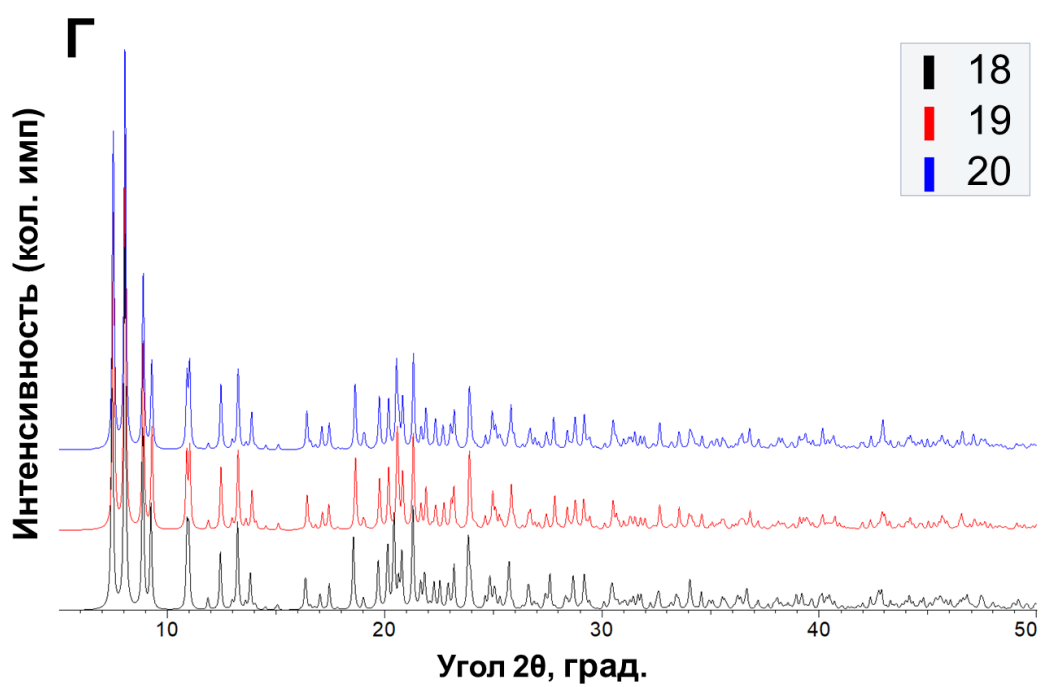
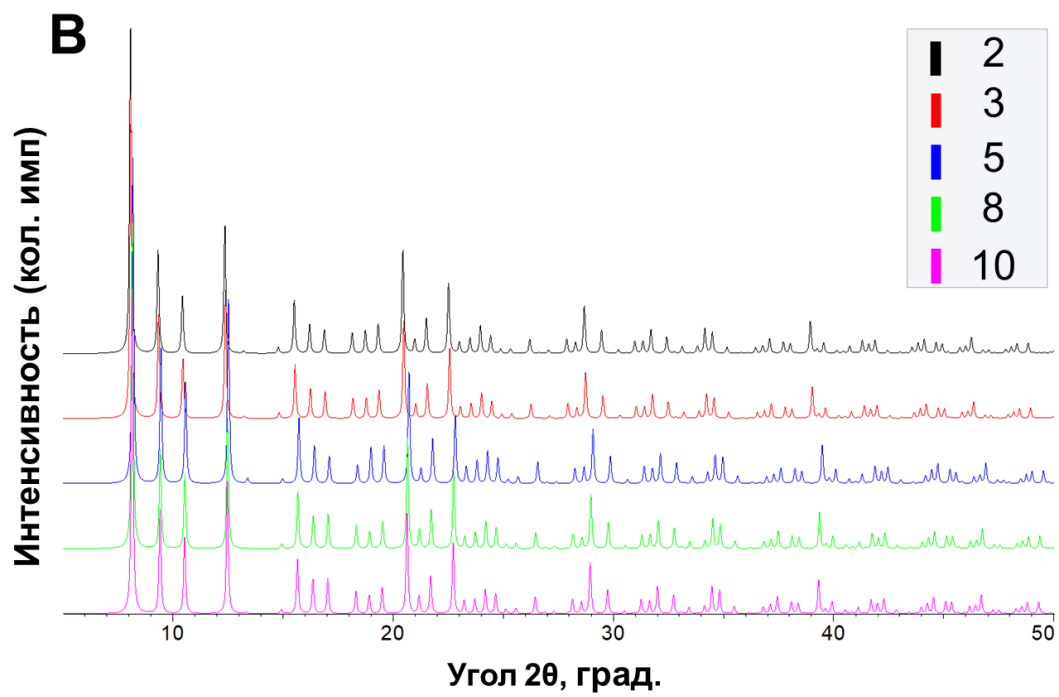
Таблица 18. Длины связей в 2D МОКП **14–17, 19 и 20.**

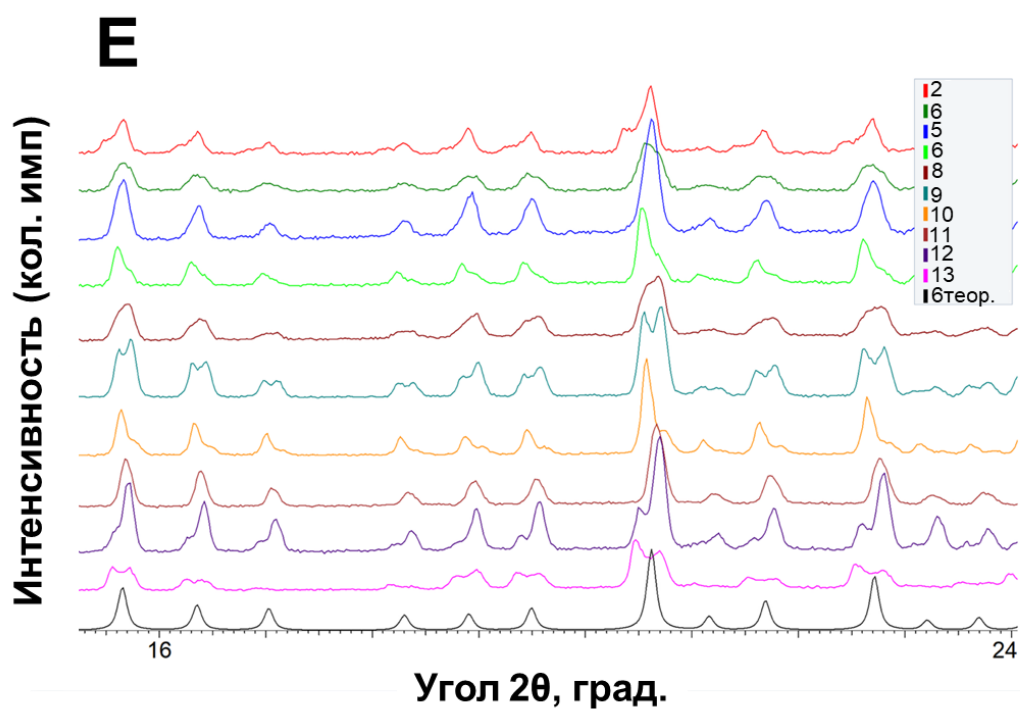
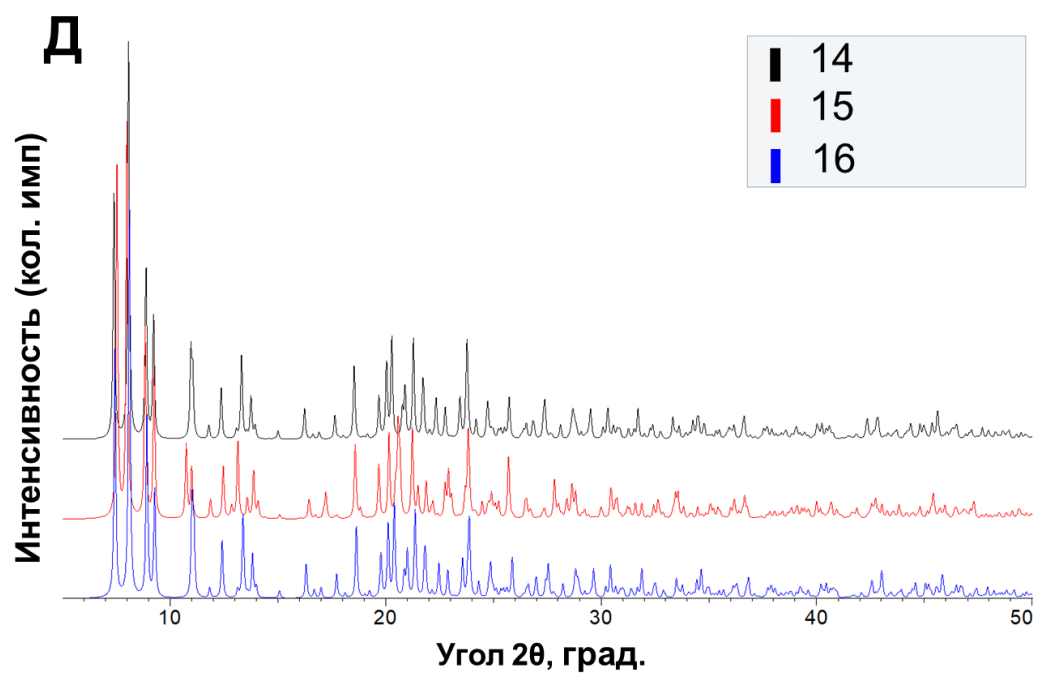
M	Ce_MeCN 14	Ce_EtOH 15	Sm 16
M(1)-O(1)*2	2.4357(12)	2.458(5)	2.385(3)
M(1)-O(3)*2	2.4520(13)	2.439(5)	2.392(3)
M(1)-O(5)*2	2.6160(14)	2.616(5)	2.543(3)
M(1)-O(4)*2	2.6659(15)	2.658(6)	2.626(4)
M(1)-O(7)*2	2.6728(16)	2.701(6)	2.615(4)

M	Pr 17	Nd 19	Eu 20
M(1)-O(4)	2.411(4)	2.430(12)	2.360(5)
M(1)-O(1)	2.414(5)	2.359(12)	2.357(5)
M(1)-O(6)	2.434(4)	2.407(10)	2.381(5)
M(1)-O(3)	2.435(4)	2.424(10)	2.387(4)
M(1)-O(9)	2.544(4)	2.536(11)	2.473(5)
M(1)-O(12)	2.586(5)	2.558(12)	2.512(5)
M(1)-O(13)	2.654(4)	2.609(12)	2.620(5)
M(1)-O(15)	2.669(5)	2.673(12)	2.617(5)
M(1)-O(10)	2.683(4)	2.674(11)	2.665(4)
M(1)-O(16)	2.703(5)	2.739(15)	2.733(5)

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), все синтезированные МОКП являются однофазными (рис. 31А, Б), и их дифрактограммы хорошо согласуются с теоретическими спектрами (рис. 31В–Д). Во всех синтезированных соединениях содержится различное количество разупорядоченных молекул растворителя (ацетонитрил, этанол, вода), занимающих полости в МОКП. Кристаллы для РФА были извлечены из растворов непосредственно перед экспериментом. На воздухе монокристаллы быстро теряют внешнесферные молекулы растворителя (рис. 31Е). В то же время структура МОКП сохраняется, что подтверждается полученными данными. 2D и 3D МОКП можно различить с помощью РФА – в их дифрактограммах разное количество, интенсивность и расположение сигналов, характерное для каждого из типов (рис. 31Ж).







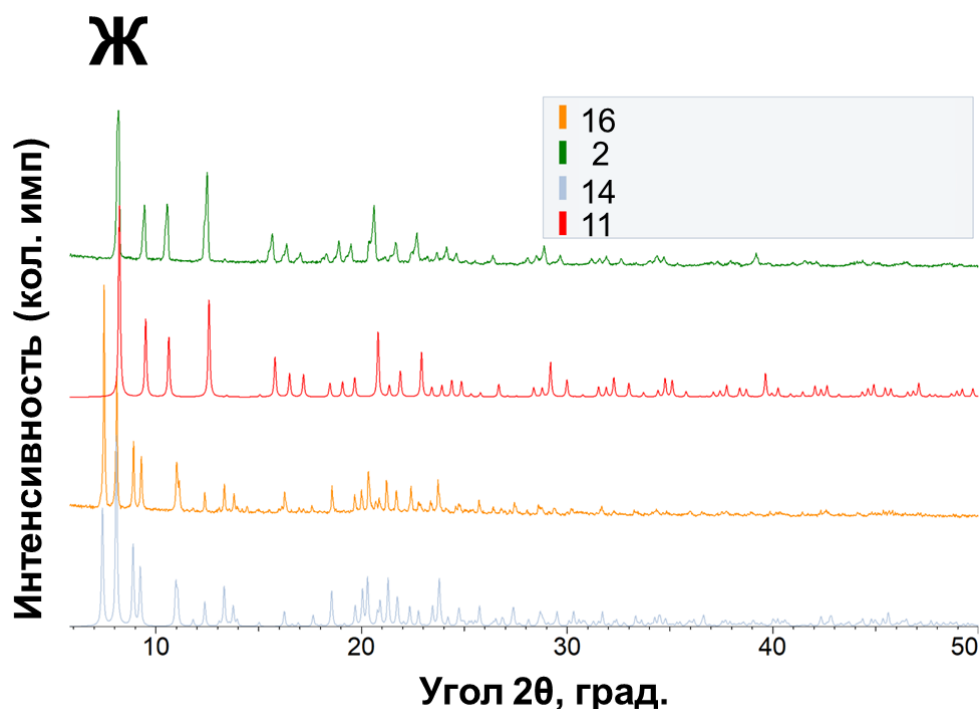


Рис. 31. Дифрактограммы синтезированных МОКП 3D типа с кубической кристаллической решеткой (А) и 2D типа с орторомбической и моноклинной кристаллическими решетками (Б); теоретические дифрактограммы МОКП с кубической (В), орторомбической (Г) и моноклинной (Д) кристаллическими решетками; фрагмент дифрактограммы, иллюстрирующий потерю растворителей (Е); сравнение дифрактограмм МОКП с кубическими (**11, 2**) и орторомбическими (**14, 16**) кристаллическими решетками (**Ж**).

Для дополнительной характеристики структуры синтезированных МОКП в данной работе использовалась ИК- и ЯМР спектроскопия.

Рассмотрим положение основных аналитических полос в ИК-спектрах лиганда и комплексов (рис. 32). Интенсивная полоса $\nu(\text{P}=\text{O})$ расположена около 1198 см^{-1} в спектре некоординированного лиганда L. Эта полоса смещена до 1153 см^{-1} в спектрах 3D и немного меньше смещена до 1162 см^{-1} в спектрах 2D МОКП, что, вероятно, связано с образованием связи $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Lp}$ различной длины ($\sim 2.426 \text{ \AA}$ в 3D и $\sim 2.392 \text{ \AA}$ в 2D МОКП).

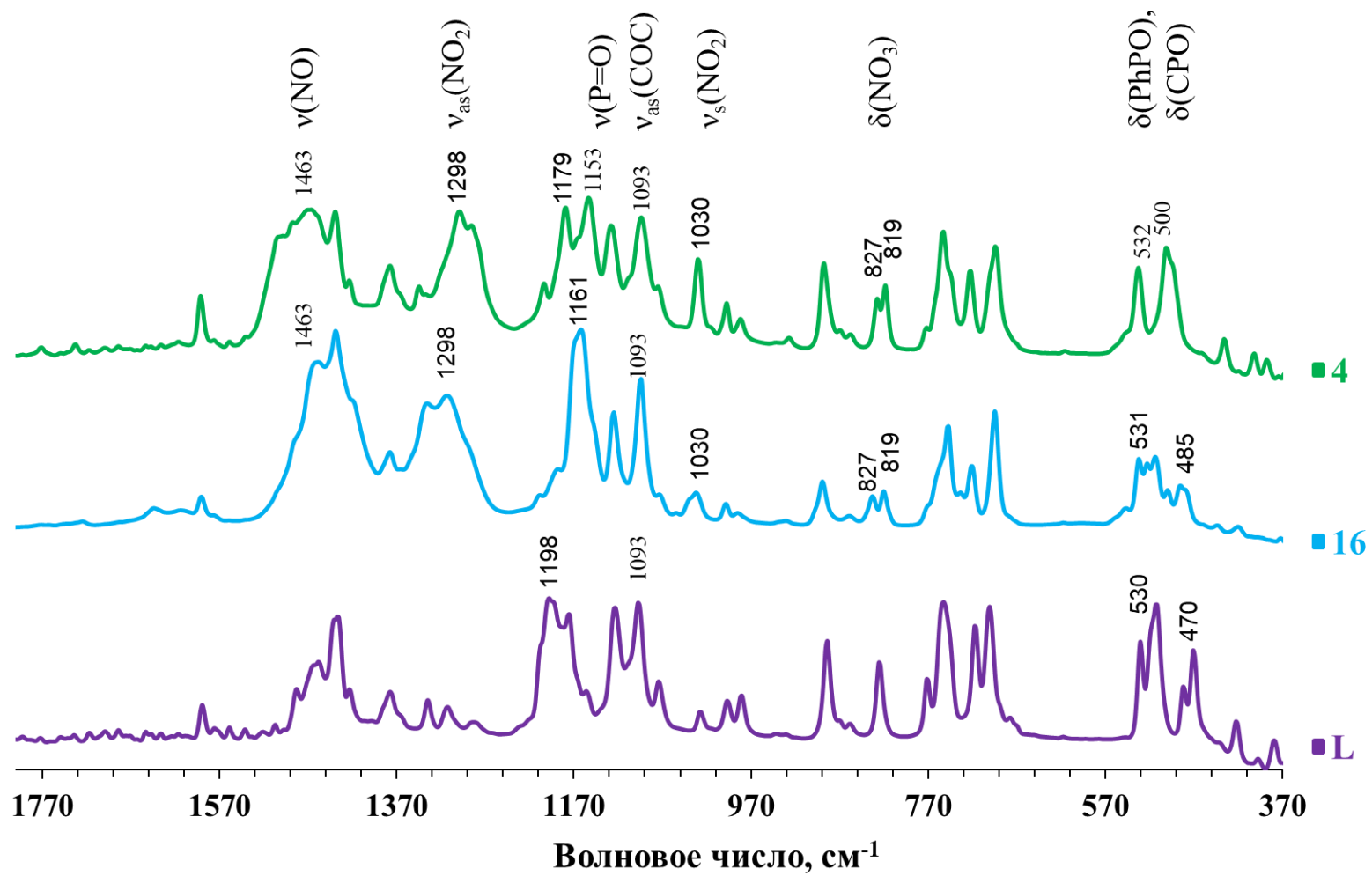


Рис. 32. ИК спектры 3D МОКП Gd **4**, 2D МОКП Sm **16** и лиганда L.

Валентное ассиметричное колебание $\nu_{as}(\text{COC})$ сохраняет свое положение в спектрах всех МОКП по сравнению со свободным лигандом L ($\sim 1093 \text{ см}^{-1}$). Положение полос валентно-деформационных колебаний в области $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ практически не изменяется.

В области $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ в ИК-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 полимере лиганд L расположен в частной позиции на оси 2, которая проходит через эфирный атом O, в 2D полимере – в общей позиции. То есть в 3D-полимере присутствуют два кристаллографически независимых фенильных фрагмента, а в 2D полимере – четыре, что справедливо и для остальных структурных элементов. Это объясняет разное число полос в этой области спектра. Подобное различие в ИК-спектрах для комплексов $[\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})_3(\text{NCS})_3]$ и $[\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})_4(\text{NCS})_3]$ описано в [346]: у комплексов лантанидов с более высокой симметрией (КЧ Ln = 6) $[\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})_3(\text{NCS})_3]$ в области валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ $2100\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ наблюдались 2 полосы (1 основная и плечо), в то время как, у комплексов с более низкой (КЧ = 7) $[\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})_4(\text{NCS})_3]$ – три (расщепленный дублет и плечо), что связывается со снятием вырождения за счет различной упаковки в кристаллах.

Валентные колебания NO_3^- групп в ИК-спектрах комплексов с L проявляются в виде широкой интенсивной полосы $\nu(\text{NO})$ с максимумом при 1463 см^{-1} . В области $1335\text{--}1285 \text{ см}^{-1}$ находится полоса валентных ассиметричных колебаний $\nu_{as}(\text{NO}_2)$. Значение расщепления высокочастотных колебательных полос при 1179 см^{-1} согласуется с бидентатной циклической природой координации нитратных групп. Вблизи 1030 см^{-1} обнаружены полосы $\nu_s(\text{NO}_2)$ и дублетная полоса деформационного колебания $\delta(\text{NO}_3)$ с максимумами при 827 и 819 см^{-1} .

ЯМР спектроскопия является одним из методов предварительного тестирования магнитных свойств координационных соединений [347–350]. 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 (рис. 33). Аналогичные изменения наблюдаются и в спектре ЯМР ^1H (рис. 34).

Изучена термическая стабильность 2D и 3D МОКП. На рис. 35А представлена термограмма МОКП Sm **2**. На кривой ДСК эндотермический эффект с минимумом при 117°C соответствует удалению 3.5 внешнесферных молекул H_2O (найдено 2.82%; рассчитано 2.82%). Дальнейший нагрев приводит к разложению соединения при 268°C. На термограмме образца **2**, предварительно нагретого при 140°C в течение двух часов в сушильном шкафу, на кривой ДСК эндотермический эффект с минимумом при 117°C отсутствует (рис. 35Б). В ИК-спектрах предварительно нагретого образца **2** в области 3600–3000 cm^{-1} отсутствуют полосы $\nu(\text{OH})$ (рис. 35В). При этом структура МОКП сохраняется, что подтверждается данными РФА.

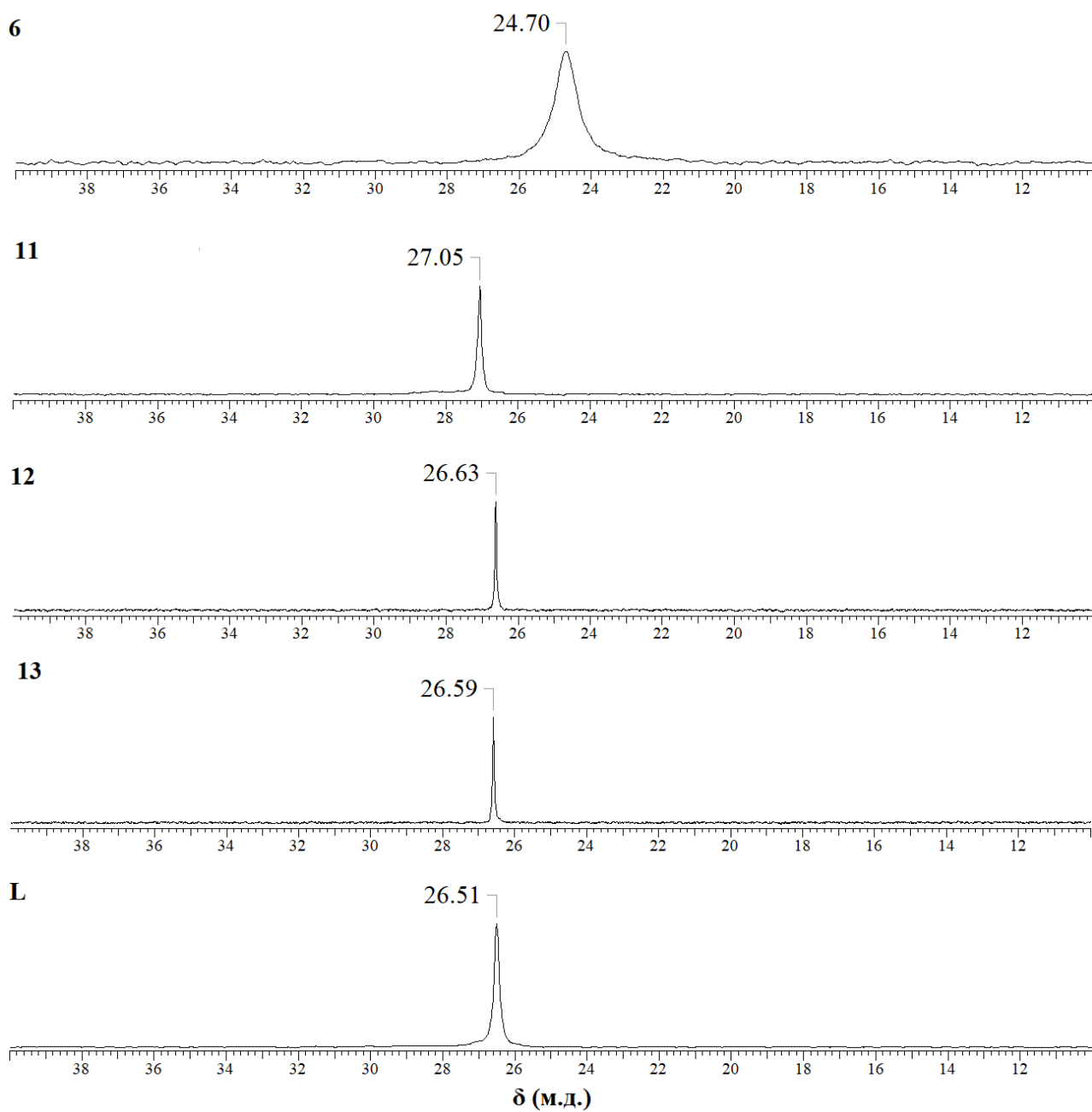


Рис. 33. ^{31}P ЯМР спектры лиганда **L** и комплексов **6**, **11–13** в DMSO-d_6 .

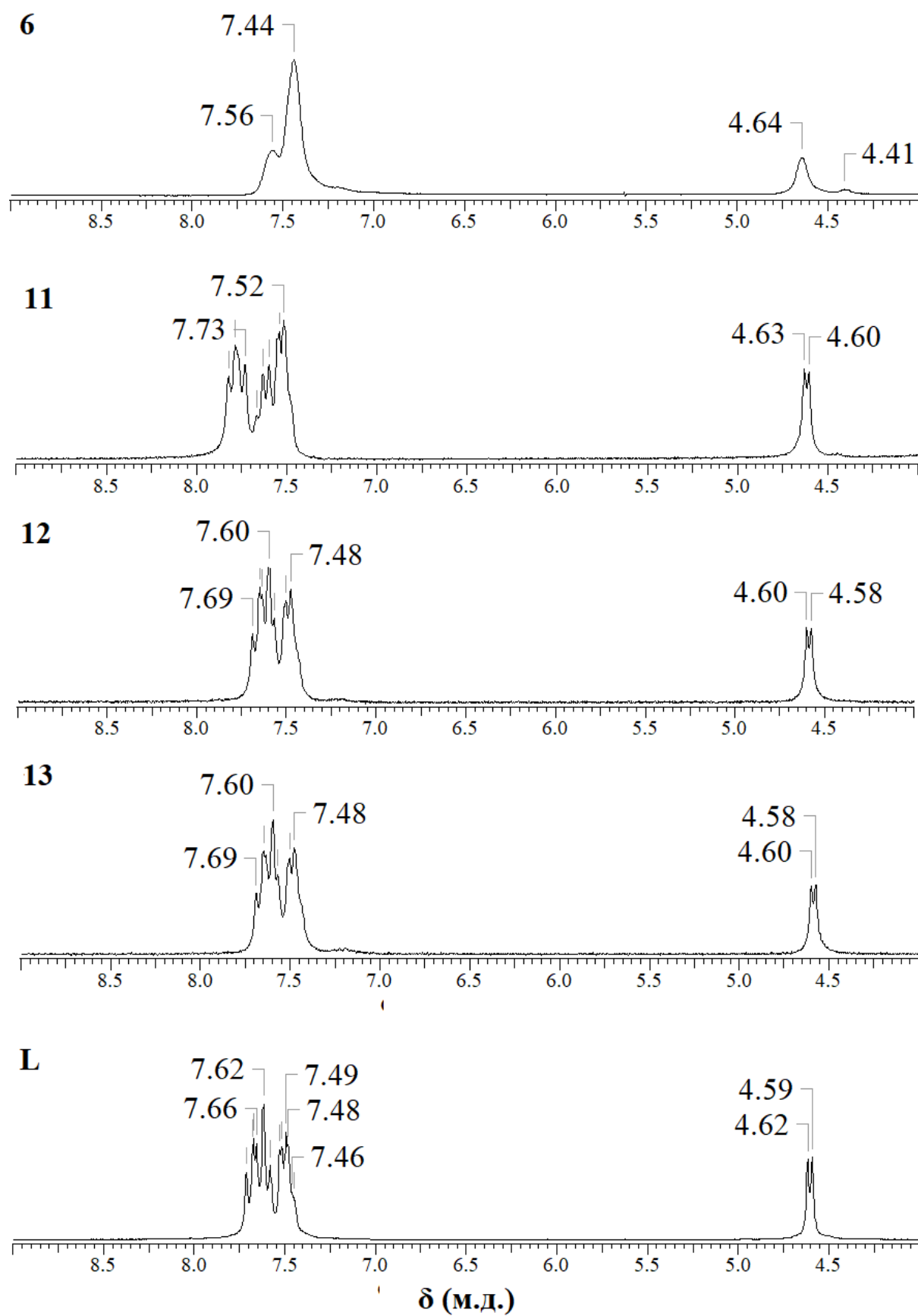
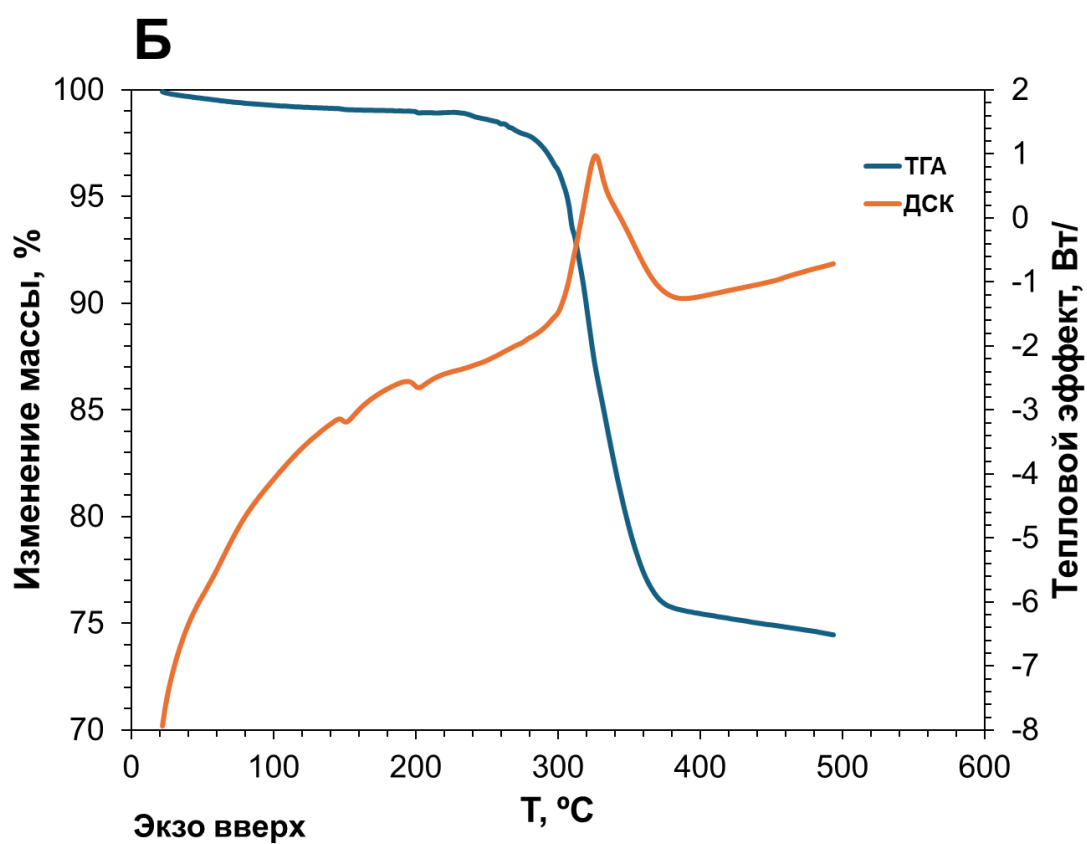
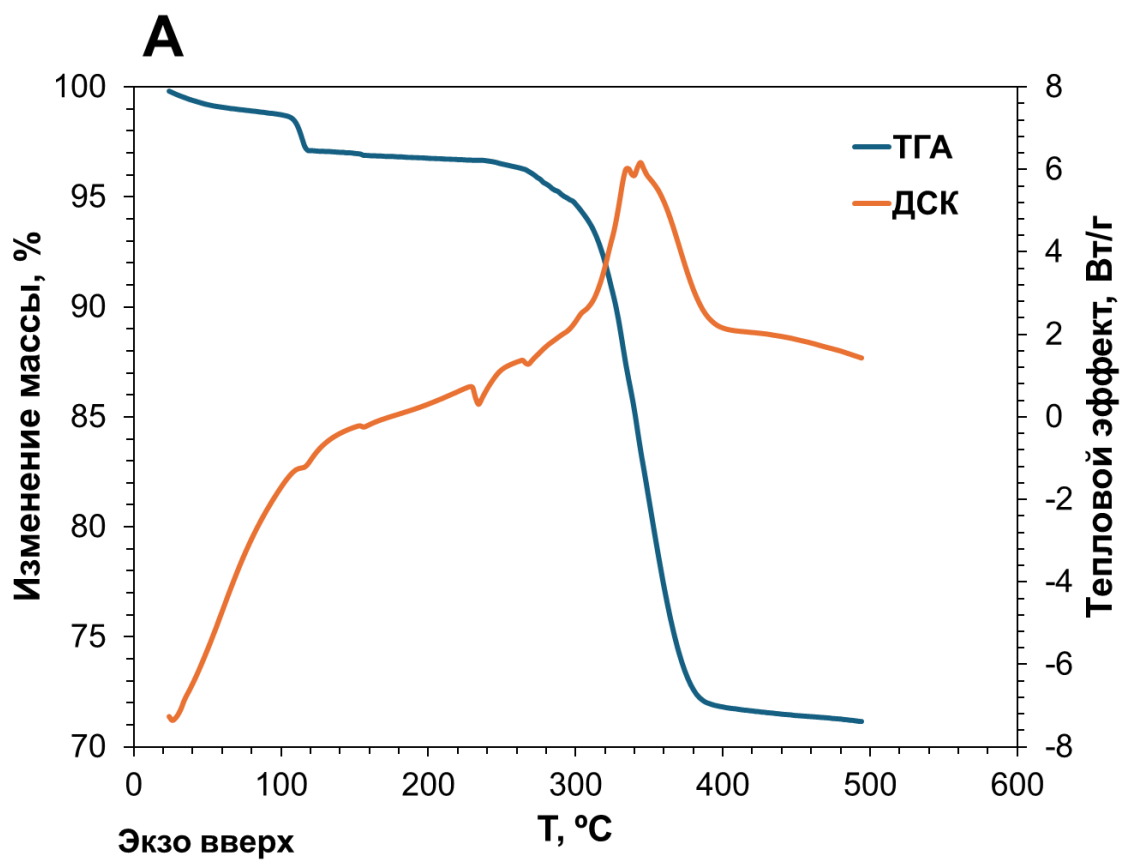


Рис. 34. ^1H ЯМР спектры лиганда **L** и комплексов **6**, **11–13** в DMCO-d_6 .



В

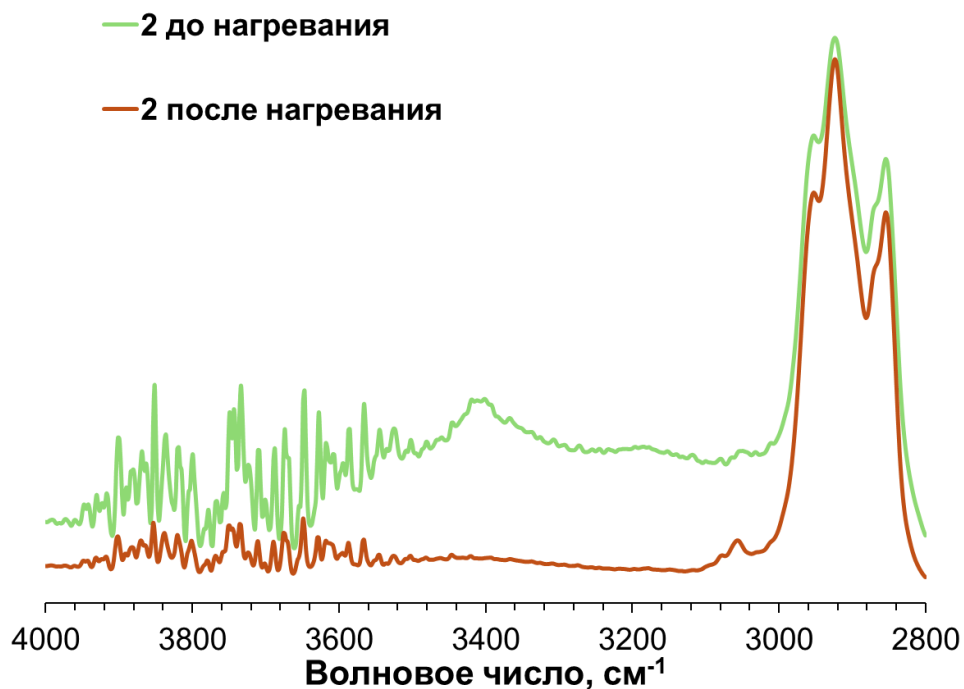


Рис. 35. Термограмма МОКП Sm 2 до нагрева (А); после нагрева (Б); ИК-спектры МОКП Sm 2 до и после нагрева (В).

Аналогичный эксперимент проведен для МОКП Pr 17 (рис. 36). ДСК-ТГА сделан и для МОКП Tm 10 (рис. 37). Температура удаления молекул растворителя составляет 178 и 172°C для МОКП 17 и 10 соответственно (рис. 36А, 37). На термограмме МОКП Pr 17 на кривой ДСК эндотермический эффект с минимумом при 178°C соответствует удалению 2.6 молекул EtOH (9.24% найдено; 9.12% рассчитано;). В ИК-спектрах предварительно нагретого образца 17 в области 3600–3000 см⁻¹ отсутствуют полосы $\nu(\text{OH})$ (рис. 36Б). Для МОКП Tm 10 эндотермический эффект с минимумом при 172°C соответствует удалению 6.4 молекул H₂O (5.20% найдено; 5.16% рассчитано). Таким образом, установлено, что процесс нагрева способствует активации обширных полостей МОКП за счет удаления внешнесферных молекул растворителей.

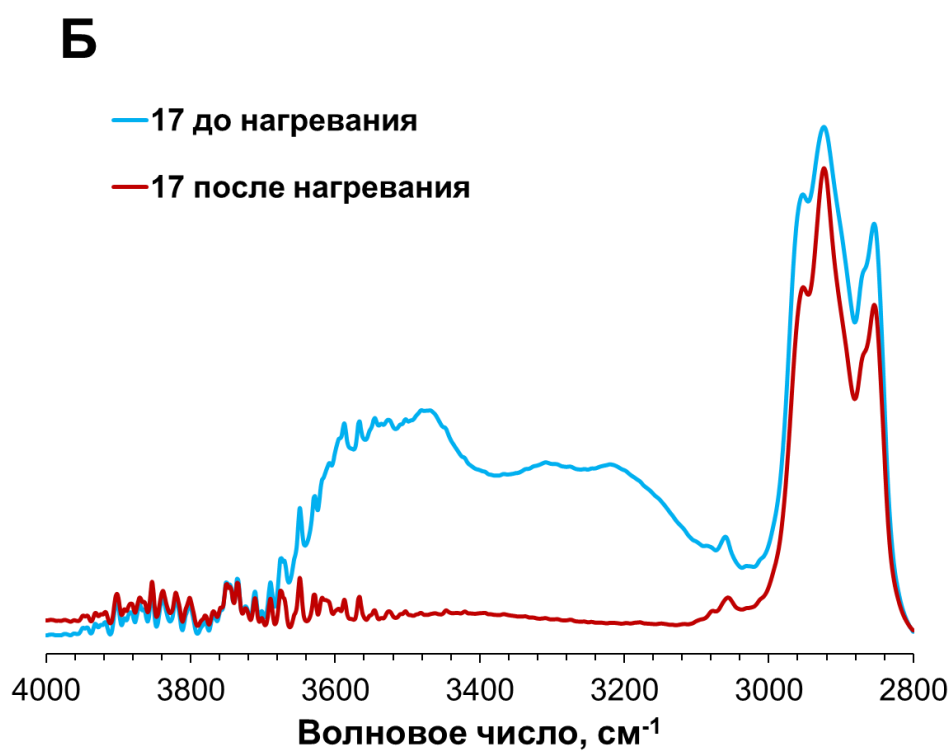
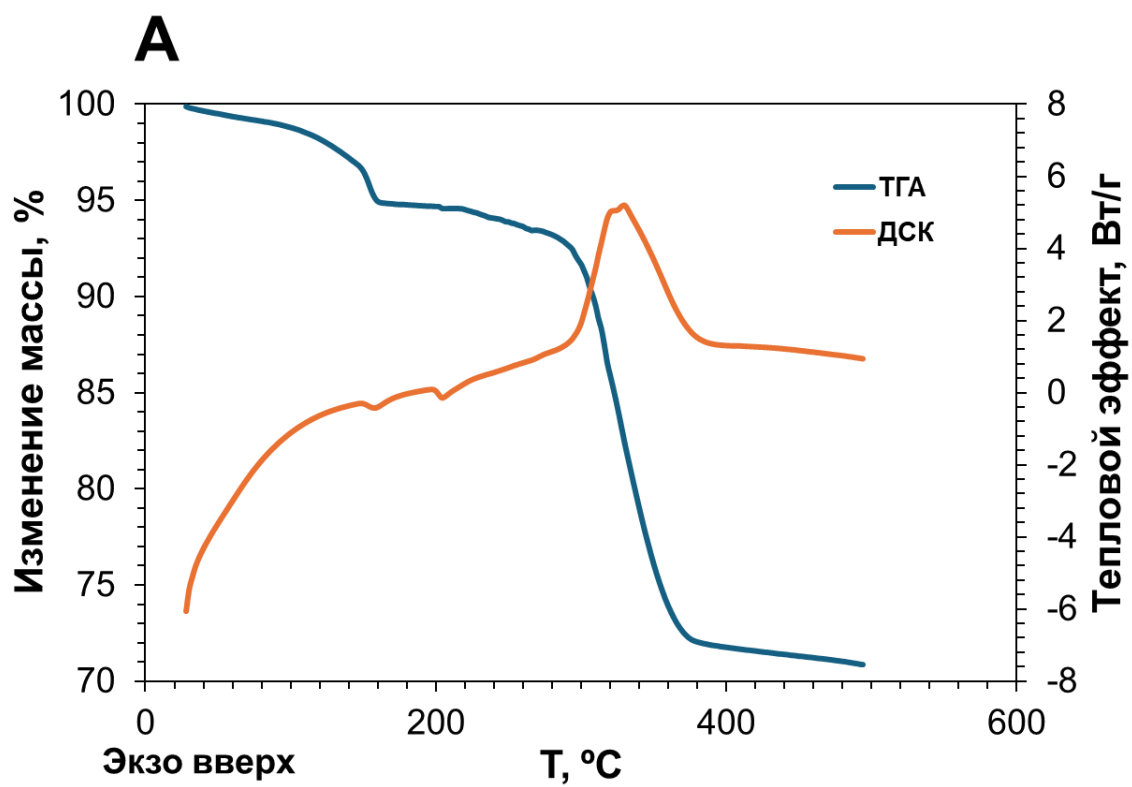


Рис. 36. Термограмма МОКП Pr 17 до нагрева(А); ИК-спектры МОКП Pr 17 до и после нагрева (Б).

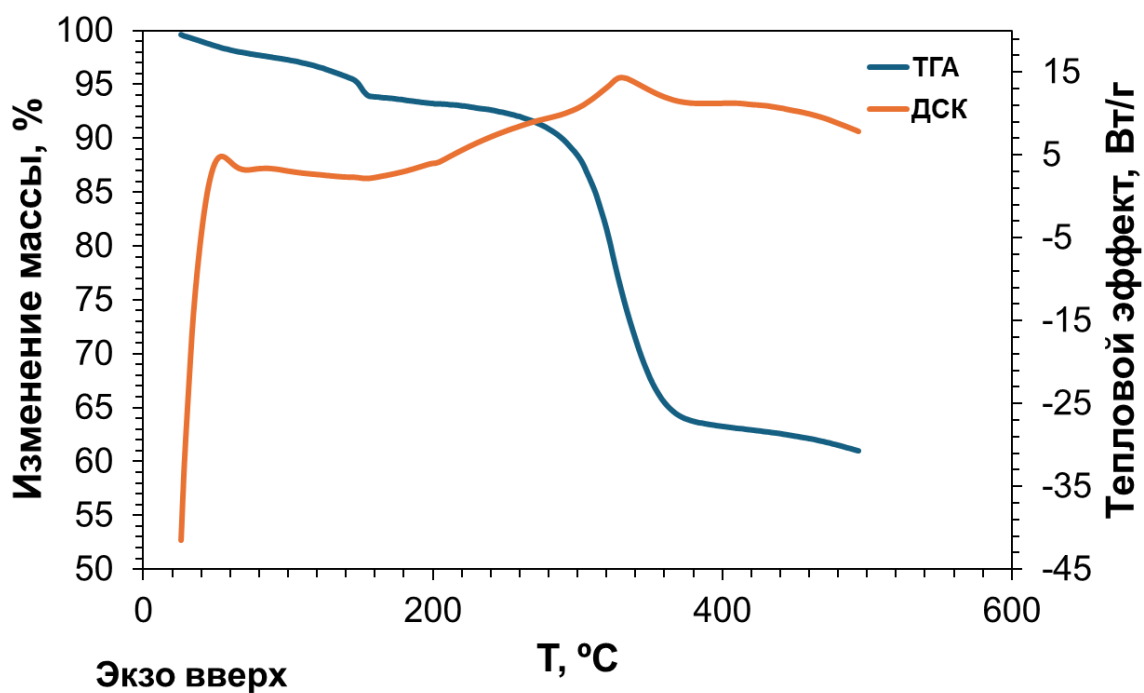


Рис. 37. Термограмма МОКП Тm 10.

В растворах в равновесии могут сосуществовать несколько комплексов с разным соотношением М:Л. По данным спектрофотометрических титрований, в растворах ацетонитрила катионы лантанидов образуют несколько комплексов с Л разного состава. Сосуществование нескольких комплексов в равновесии может объяснить кристаллизацию двух типов МОКП 2D и 3D для Nd, Sm и Eu в разных условиях синтеза (рис. 38). Кристаллизация конкретного типа комплекса может быть вызвана сдвигом равновесия посредством варьирования соотношения реагентов в процессе синтеза [351], снижением-повышением растворимости исходных компонентов [351–354] и образованием насыщенных растворов комплексов в разных системах растворителей [355]. Влияние разных систем растворителей отражено на схеме №. Для Ce, Pr образование только 2D МОКП с соотношением 1:2 во всех испытанных условиях синтеза возможно связано с образованием комплексов с энергетически более выгодными для элементов полиэдрами [356–359], что связано с их большими ионными радиусами [351].

Для иттриевой подгруппы РЗЭ(III) образование только 3D МОКП с соотношением 2:3 может быть связано с лантанидным сжатием: ионный радиус уменьшается с увеличением порядкового номера, увеличивается плотность координационной сферы металла, предположительно энергетически выгоднее, чтобы металл имел связь с тремя молекулами лиганда, а не с четырьмя, как в двумерном МОКП [351,357].

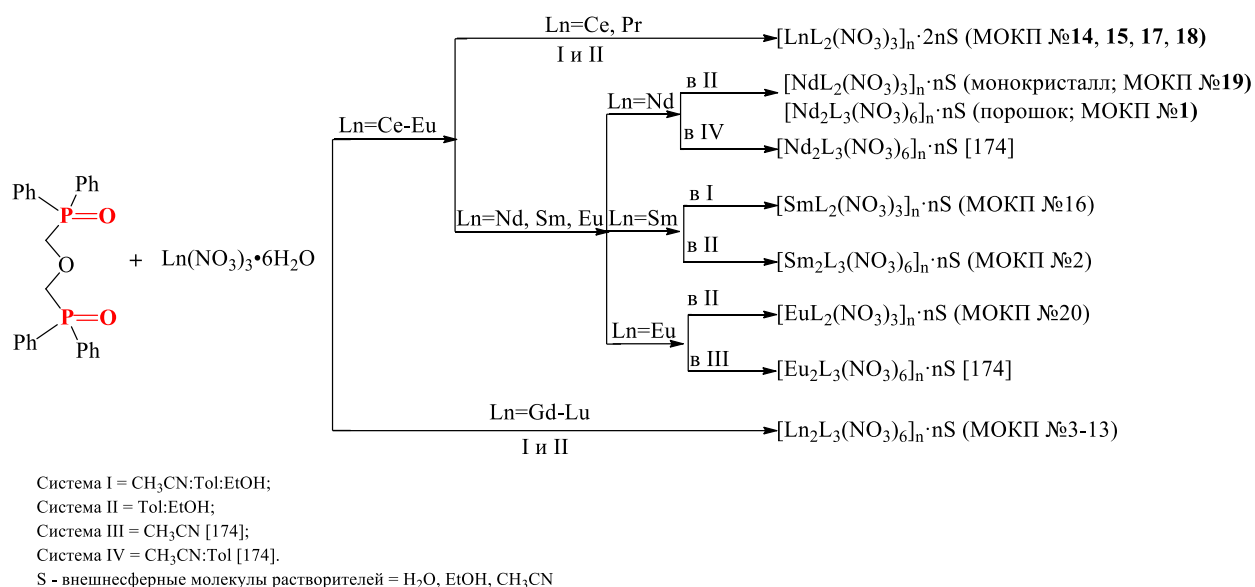


Рис. 38. Схема синтеза МОКП в различных системах растворителей.

5.2 Структура координационных соединений f-элементов с с дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксидом L¹ и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновой кислотой L²

Комплексы уранила с L¹ и L² синтезированы кристаллизацией из смеси этанола и воды. Получены соединения UO₂(NO₃)₂L¹ (I) и [UO₂(NO₃)₃HL²] $\cdot$ HNO₃ $\cdot$ H₂O (II) с лигандами L¹ и L² соответственно (рис. 39). Из смеси этанола и воды кристаллизуются комплексы с соотношением UO₂²⁺:L² = 1:1 независимо от соотношения исходных реагентов.

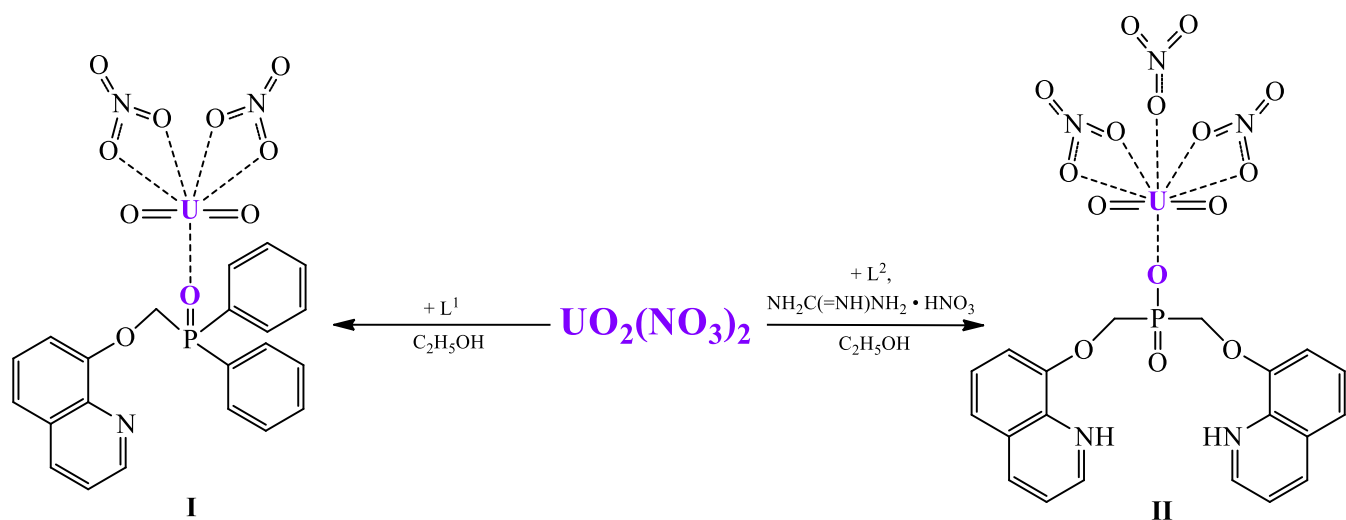


Рис. 39. Схема синтеза **I** и **II**.

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 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3\text{HL}^2]$ (рис. 40А) 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 анион NO_3^- . 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 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3\text{L}^2] \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ участвуют в стекинг-взаимодействии с образованием 1D-цепочки (рис. 40Б). Кристаллографические данные структуры **II** представлены в таблице 19. Длина связи U-O(P-OH) – 2.307 Å, угол UOP – 168.3 град; длина связи между атомами U и O бидентатного нитрат-аниона – 2.520 Å, монодентатного – 2.528 Å.

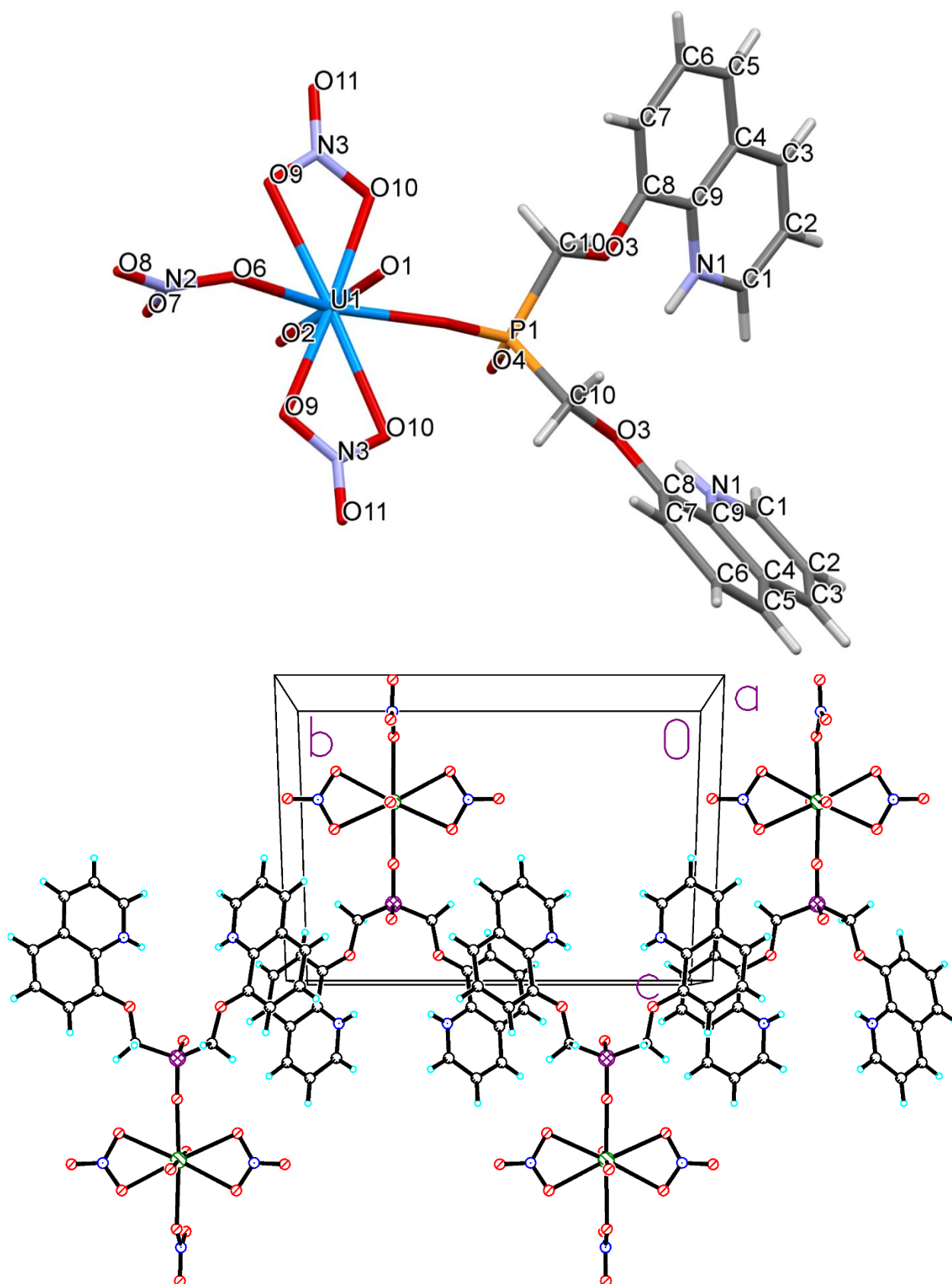


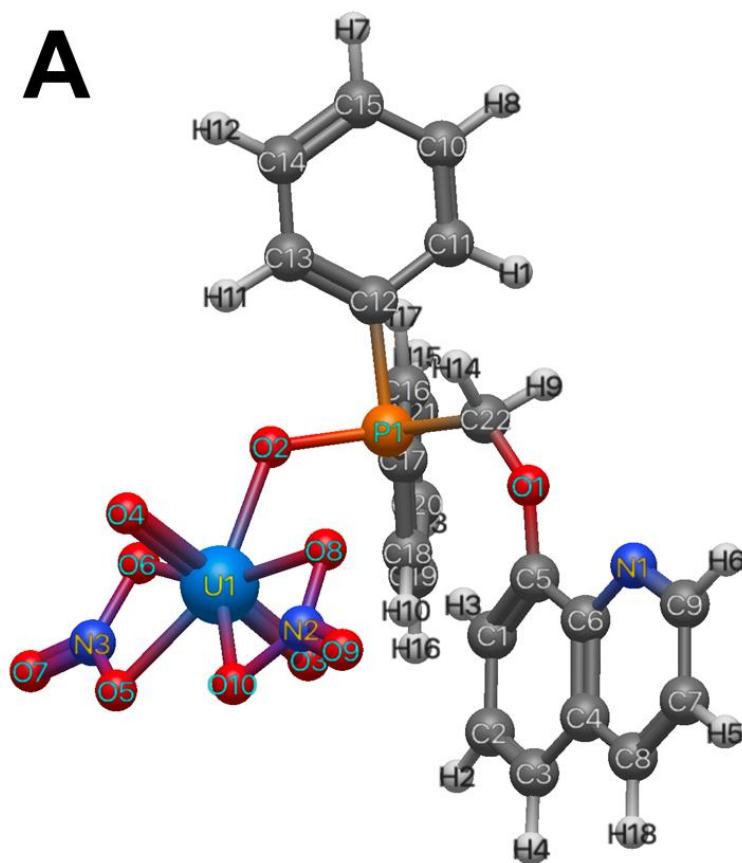
Рис.40. Фрагмент структуры $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3\text{L}^2] \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (А); образование 1D цепочки комплексом II (Б).

Таблица 19. Кристаллографические данные структуры **II**.

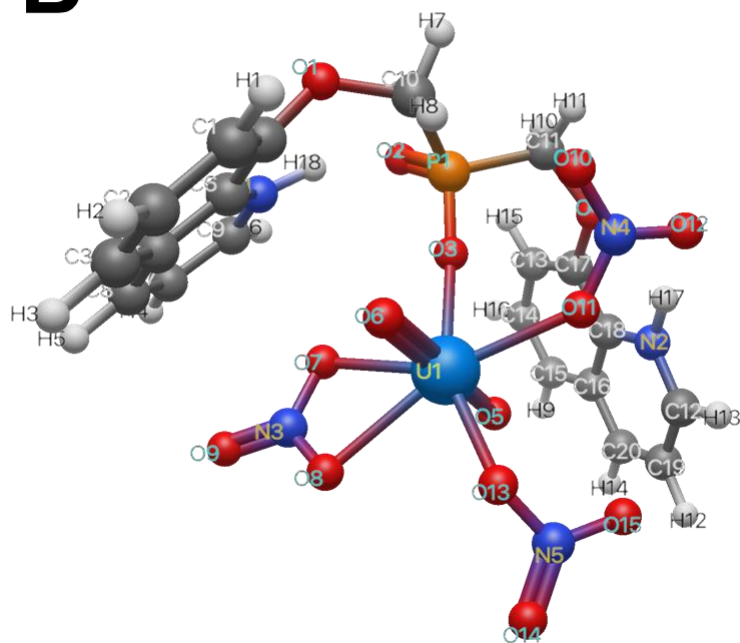
Соединение	II
Формула	C ₂₀ H ₂₁ N ₆ O ₁₉ PU
<i>M</i>	918.43
<i>T</i> , К	100(2)
Излучение, λ , Å	0.71073
Сингония	Моноклинная
Пр.гр.	P2 ₁ /m
<i>a</i> , Å	8.0850(7)
<i>b</i> , Å	16.7576(15)
<i>c</i> , Å	11.3946(9)
α , °	90
β , °	110.679(2)
γ , °	90
<i>V</i> , Å ³	1444.3(2)
<i>Z</i>	2
<i>D_x</i> , г/см ³	2.112
μ , мм ⁻¹	5.773
<i>F</i> (000)	884
Размер образца, мм	0.12 x 0.10 x 0.04
Интервал θ , град	2.264, 28.344
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Число измеренных отражений	42461
Число независимых отражений, <i>R</i> _{int}	3723, 0.0484
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %
Коррекция поглощения	Полуэмпирический метод эквивалентов
Max, min пропускание	0.0962, 0.0528
Метод уточнения	Полноматричный МНК
Число параметров	3723 / 31 / 248
<i>S</i>	1.128
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0370, 0.0901
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (все данные)	0.0412, 0.0930
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ э/Å ³	1.642, -1.597

Структуры комплексов **I** и **II**, полученные по результатам DFT-расчетов, изображены на рисунке 41. Важнейшие геометрические параметры представлены в таблице 20. Для структур **I** и **II**_{min} мнимые частоты отсутствуют, что подтверждает достижение энергетических минимумов.

A



Б



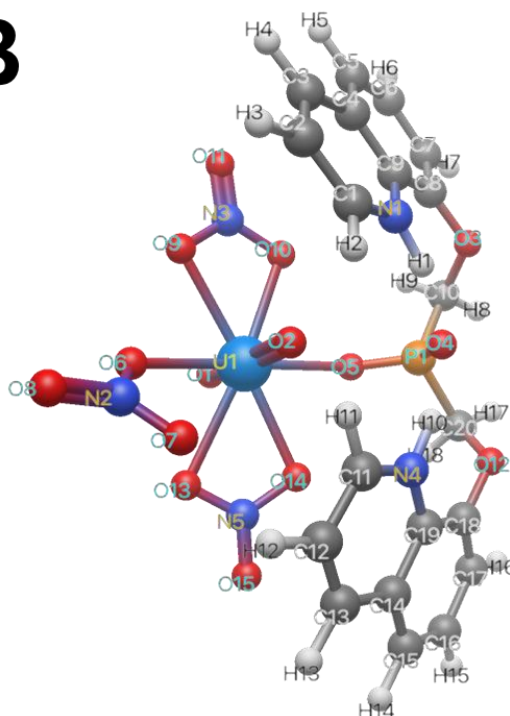
B

Рис. 41. Оптимизированная структура комплекса **I** (А); $\Pi_{\min}$, расчет для минимальной энергии (Б); $\Pi_{X\text{-ray}}$, расчет с ограничениями (В).

В случае комплекса **I** связь металл-лиганд осуществляется через фосфорильный кислород лиганда (рис. 41А). В координационную сферу уранила также входят 4 атома кислорода двух бидентатных NO_3^- -анионов. ВЗМО комплекса **I** локализована, как и на лиганде L^1 , на гидроксихинолиновом фрагменте, а лепестки НВМО расположены на уране и частично на фосфорильном кислороде.

В случае комплекса **II** минимум энергии достигается при геометрии комплекса, отличной от РСА (комплекс $\Pi_{\min}$). В случае данного соединения с уранилом координируются лиганд через атом кислорода депротонированной фосфинатной группы, один бидентатный и два монодентатных нитрат-аниона также через атомы кислорода (рис. 41Б). Данное различие, по-видимому, связано с расчетом образования структуры в газовой фазе. ВЗМО в комплексе $\Pi_{\min}$ локализована на монодентатном нитрат-анионе и уране, а НВМО

делокализована на одном из гидроксихинолиновых фрагментов. Оптимизирована геометрия комплекса $\Pi_{X\text{-ray}}$ и рассчитаны его термодинамические параметры с ограничением геометрии двух нитрат-анионов для фиксирования бидентатной координации (рис. 41В). В данном расчете присутствует одна мнимая частота (-44 см^{-1}), что может быть вызвано ограничениями, выставленными на шаге оптимизации геометрии. Лепестки ВЗМО и НВМО в $\Pi_{X\text{-ray}}$ расположены аналогично Π_{min} . Рассчитаны энергии Гиббса химических реакций образования комплексов **I**, Π_{min} и $\Pi_{X\text{-ray}}$ для минимума на поверхности потенциальной энергии и соответствующего результатам РСА (табл. 20).

ИК-спектры соединений **I**, **II** представлены на рисунке 42. ИК-спектр **I** значительно проще L^1 (см. раздел синтез фосфорилсодержащих лигандов), поскольку интенсивность и количество полос, обусловленных валентными и деформационными колебаниями ароматических и гидроксихинолинового фрагментов, уменьшается.

Такая важная с точки зрения способа координации полоса $\nu(\text{P}=\text{O})$ претерпевает низкочастотное смещение почти на 30 см^{-1} по сравнению с L^1 и наблюдается около 1156 см^{-1} в виде интенсивной полосы. Это свидетельствует о координации L^1 через фосфорильный атом кислорода. Полоса $\nu(\text{Ph}_{\text{HQ}}-\text{O})$ смещается в высокочастотную область: от 1255 в случае L^1 до 1260 см^{-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 см^{-1} .

К полосам поглощения бидентатно координированных групп NO_3^- в ИК-спектре комплекса **I** относятся частоты 1463 ($\nu(\text{NO})$), 1298 ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$), 1029 ($\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$) и 826 см^{-1} ($\delta(\text{NO}_3)$).

Таблица 20. Важнейшие межатомные расстояния (Å) и углы (град) в координационной сфере иона уранила для комплексов **I**, **II_{min}**, **II_{X-ray}** свободная энергия Гиббса и реакции комплексообразования.

Комплекс	U–O(P)	U–O (NO ₃)	U–O (NO ₃)	P–O–U	$G \cdot 10^{-3}$, ккал/моль	$\Delta_f G^{298}$, ккал/моль	B3MO- 1, эВ	B3MO, эВ	HBMО, эВ	HBMО+1, эВ
I	2.330	2.478	2.460	147.11	-19781.50	-2130.40	-6.78	-6.34	-3.30	-3.28
II_{min}	2.330	2.520 (бидент.)	2.296 (монодент.)	161.76	-20038.71	-178815.30	-6.75	-6.64	-3.05	-2.88
II_{X-ray}	2.430	2.570 (бидент.)	2.390 (монодент.)	135.91	-20038.70	-178809.00	-7.07	-6.32	-3.26	-3.03

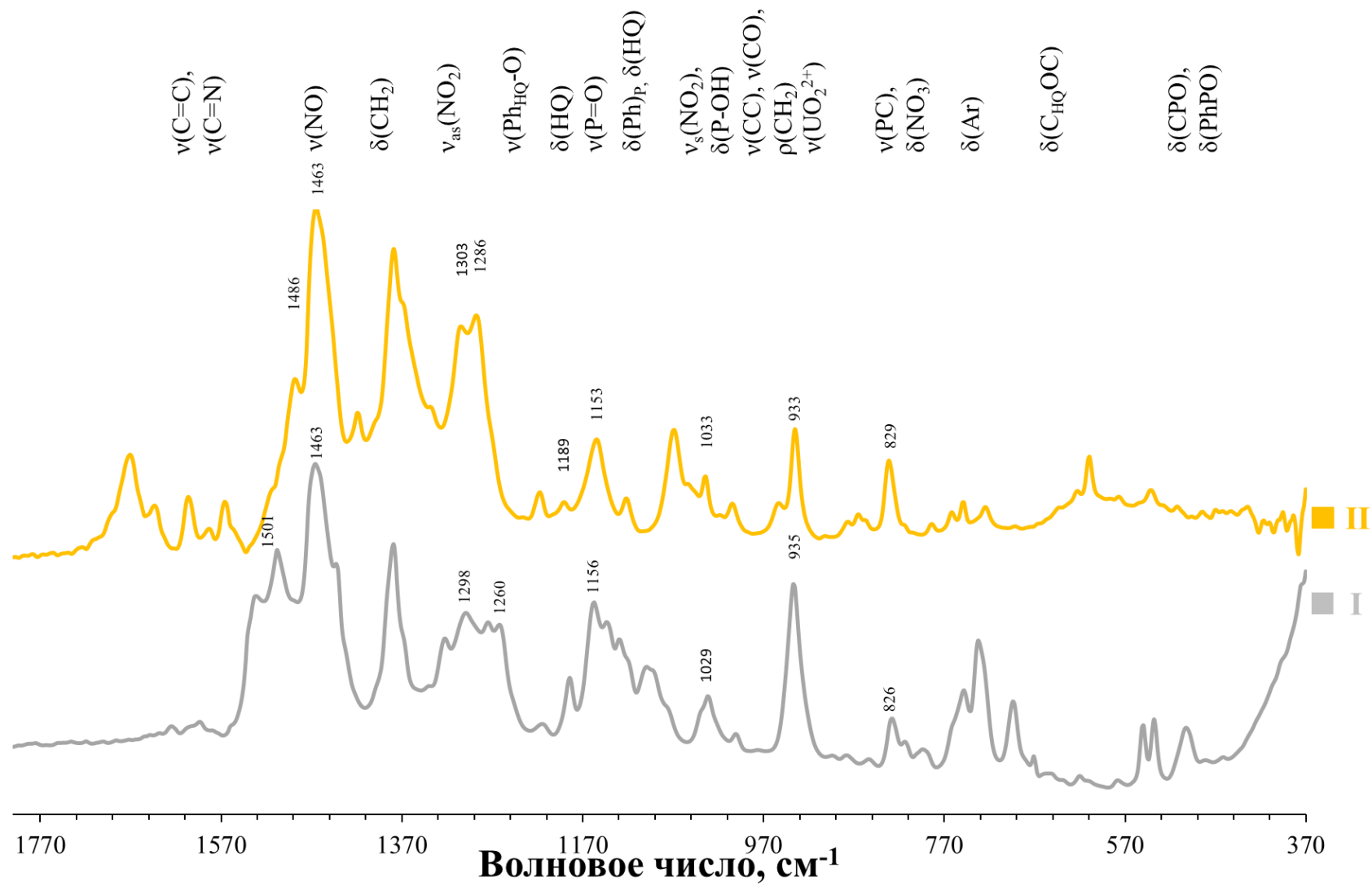


Рис. 42. ИК-спектры соединений I и II.

Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа можно сделать вывод: в координационную сферу атома урана помимо двух уранильных атомов кислорода входят один фосфорильный атом кислорода и четырех атома кислорода двух бидентатно координированных групп NO_3^- ; координационное число урана равно семи – что совпадает с результатами DFT-расчетов.

В ИК спектре **II** в отличие от спектра L^2 полосы становятся более узкими и четкими, позволяющими предположить закрепление определенной конформации лиганда в комплексе.

Согласно данным РСА, координация катиона уранила с молекулой L^2 осуществляется через депротонированный атом кислорода. Поскольку фосфорильный атом кислорода в координации не участвует, должно происходить повышение частоты $\nu(\text{P}=\text{O})$ по сравнению с ее положением в спектре некоординированного L^2 либо сохранение ее значения. Однако, в ИК-спектре **II** в интервале частот $1190\text{--}1230\text{ см}^{-1}$, характерной для валентных колебаний некоординированной группы $\text{P}=\text{O}$, лежит малоинтенсивная полоса около 1189 см^{-1} , предположительно относящаяся к деформационному колебанию гидроксифинолиновых фрагментов $\delta(\text{HQ})$. К валентному колебанию фосфорильной группы $\nu(\text{P}=\text{O})$ относится, по-видимому, новая по сравнению со спектром свободного L^2 узкая полоса средней интенсивности при 1153 см^{-1} . Такое заметное ($\sim 40\text{ см}^{-1}$) понижение частоты 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 $1286\text{ см}^{-1}(\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2))$, $1033\text{ см}^{-1}(\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2))$ и $829\text{ см}^{-1}\delta(\text{NO}_3)$.

Валентные колебания внешнесферной молекул воды проявляются в виде широкой полосы средней интенсивности с максимумами около 3403, 3367, 3335 см^{-1} .

В теоретическом ИК-спектре **I** полоса $\nu(\text{P}=\text{O})$ находится около 1156 см^{-1} . Валентные симметричные и асимметричные колебания уранила наблюдаются около 888 и 968 см^{-1} . Теоретические спектры Π_{min} и $\Pi_{\text{X-ray}}$ примерно сопоставимы. В спектре Π_{min} полоса $\nu(\text{P}=\text{O})$ находится около 1184 см^{-1} , а в $\Pi_{\text{X-ray}}$ – 1170 см^{-1} . Колебания Π_{min} $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$ наблюдаются около 868 и 950 см^{-1} , а в случае $\Pi_{\text{X-ray}}$ около 858 и 948 см^{-1} . К полосам поглощения моно- и бидентатно координированных NO_3^- групп в ИК-спектре Π_{min} относятся частоты 1574 и 1552 $\text{см}^{-1}(\nu(\text{NO}))$, 1506 и 1309 ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$) см^{-1} , 1089 и 1063 ($\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$) и 829 $\text{см}^{-1} \delta(\text{NO}_3)$. Для $\Pi_{\text{X-ray}}$ 1540 $\text{см}^{-1}(\nu(\text{NO}))$, 1298 и 1320 ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$) см^{-1} , 1040 и 1064 ($\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$) и 829 $\text{см}^{-1} \delta(\text{NO}_3)$ для монодентатного и бидентатных нитрат-анионов соответственно. ИК-спектры, теоретически рассчитанные для газовой фазы, находятся в согласовании с экспериментально полученными.

Для дополнительной характеристики комплекса **I** были записаны его спектры ЯМР ^1H и ^{31}P (рис. 43). Сигнал ЯМР ^{31}P смещен в слабое поле примерно на 1 м.д. по сравнению со спектром свободного лиганда L^1 . Аналогичное смещение наблюдалось при комплексообразовании цикленфосфоновой кислоты и было отнесено к координации фосфорильной группы [360]. 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 совпадает с данными DFT-расчетов.

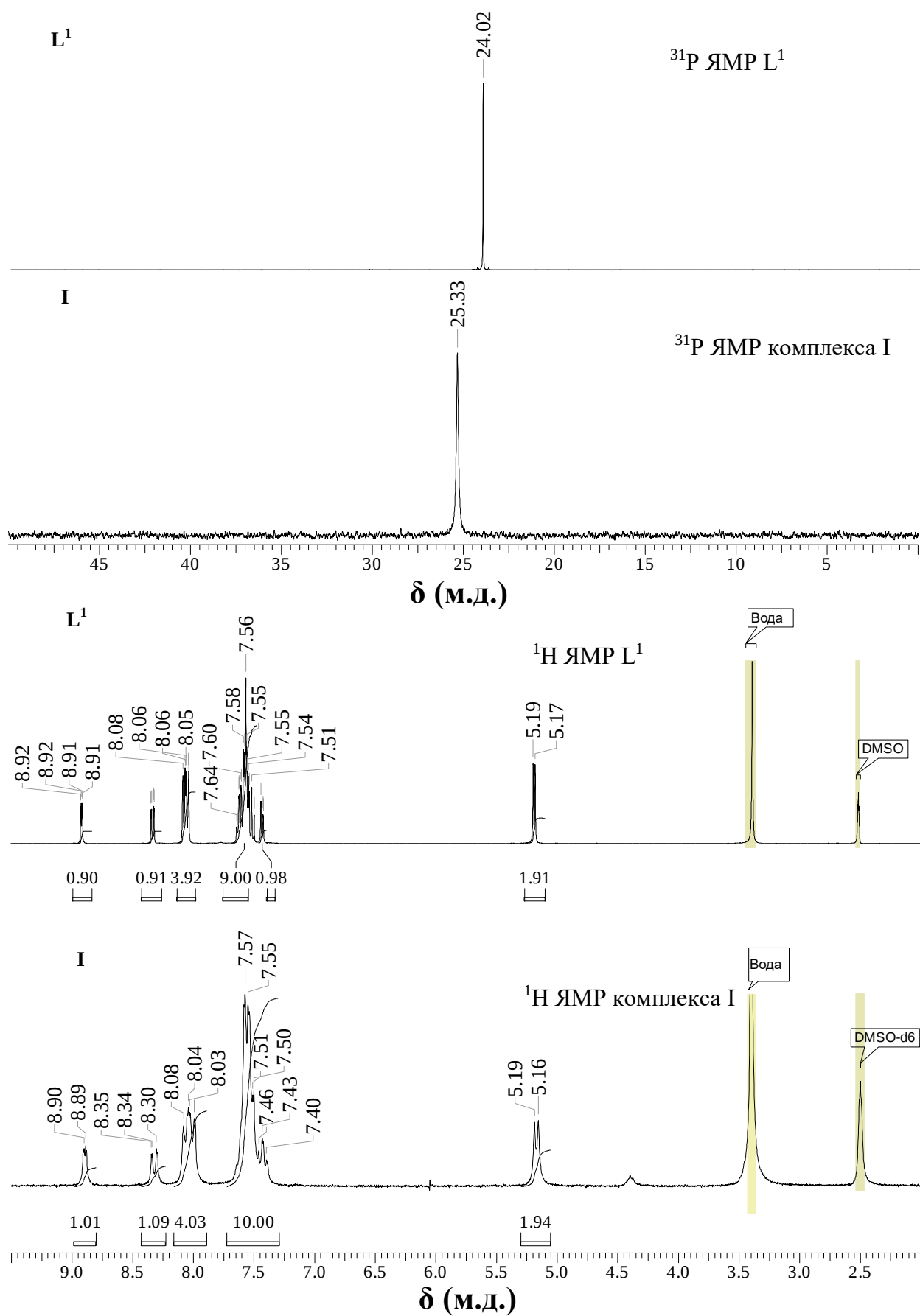


Рис. 43. ^1H и ^{31}P ЯМР спектры лиганда L^1 и комплекс I в ДМСО- d_6 .

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

Координационные соединения давно стали частью современной жизни. Так, в зависимости от типа структуры, металлоцентра и типа лиганда, данные соединения могут применяться во множестве областей. В данном подразделе рассмотрены адсорбционные и магнитные свойства полученных комплексов в виде МОКП РЗЭ(III) с нейтральным фосфорилподандом L.

6.1 Исследования адсорбционных свойств

Все синтезированные МОКП, по данным РСА и РФА, содержат разупорядоченные молекулы растворителей, расположенные в высокосимметричных пустотах (порах). Присутствие растворителей в порах также подтверждается результатами ДСК-ТГА. В таблице 21 представлен объем пор в элементарной ячейке МОКП, полученный по данным РСА. Представленные параметры зависят от типа структуры МОКП, радиуса иона металла, типа растворителя и количества его молекул.

Таблица 21. Объем пор в синтезированных МОКП

№ МОКП	Объем пор, % от элементарной ячейки	Объем пор, Å ³
2 Sm	19.4	3705
4 Gd	19.1	3636
5 Tb	17.4	3197
7 Ho	18.6	3451
10 Tm	18.9	3513
14 Ce	13.3	758
15 Ce	14.2	813

16 Sm	12.9	728
17 Pr	14.0	799
19 Nd	13.8	778
20 Eu	13.9	789

Таким образом, представляло интерес исследование адсорбционных свойств синтезированных МОКП. Получены изотермы адсорбции CO_2 для МОКП Tm **10** и Pr **17**. Как показано на рис. 44, 3D МОКП **10** имеет типичную изотерму для микропористых материалов, тогда как 2D полимер **17** демонстрирует изотерму линейной зависимости, которая обычно наблюдается для материалов, не содержащих микропор. В первом случае адсорбция происходит в микропорах, образованных самой структурой, поэтому мы можем наблюдать типичную изотерму. С другой стороны, поры в 2D структурах обычно образуются между слоями, где относительно большие лиганды могут блокировать потенциальный объем пор, что приводит к образованию практически непористой структуры. В этом случае мы наблюдаем адсорбцию по механизму мономолекулярного слоя [361].

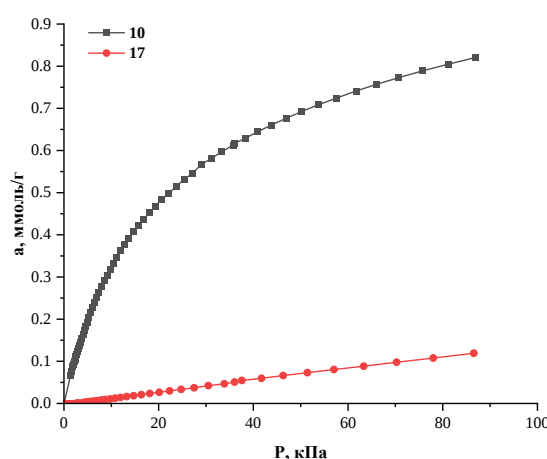


Рис. 44. изотермы адсорбции CO_2 для МОКП Tm **10** и Pr **17**, полученные при 273 К.

Удельный объем микропор для МОКП Tm **10** и Pr **17**, полученный по изотермам адсорбции CO₂, составляет 0.125 и 0.027 см³/г соответственно, что соотносится с данными PCA (3513 и 799 Å³ – объем пор образцов **10** и **17**). Измеренные удельные площади поверхности полимеров **10** и **17** равны 120 и 13 м²/г.

6.2 Исследование магнитной восприимчивости

Медленная магнитная релаксация чаще всего наблюдается для комплексов Крамерсовых ионов (содержащих нечетное число неспаренных электронов). Среди 4f-элементов наибольшее количество мономолекулярных магнитов (SMM) получено для комплексов Dy. В последнее время другие Крамерсовы ионы тяжелых лантанидов, в частности Yb³⁺, привлекают внимание исследователей, демонстрируя сопоставимые или даже лучшие свойства SMM [362].

Для МОКП Dy с L **6** исследовали температурную зависимость магнитной восприимчивости χ и χT в диапазоне температур 2–300 К в магнитном поле 5000 Э (рис. 45). Экспериментальное значение χT при 300 К для этого соединения составляет 29.61 см³моль⁻¹К и близко к теоретическому значению 28.34 см³моль⁻¹К, характерному для двух изолированных ионов Dy³⁺ [363]. Значение χT остается практически неизменными вплоть до ~150 К, затем в диапазоне между 150 и 2 К происходит его монотонное уменьшение, после чего следует резкое понижение до минимального значения 12.96 см³моль⁻¹К при 2 К.

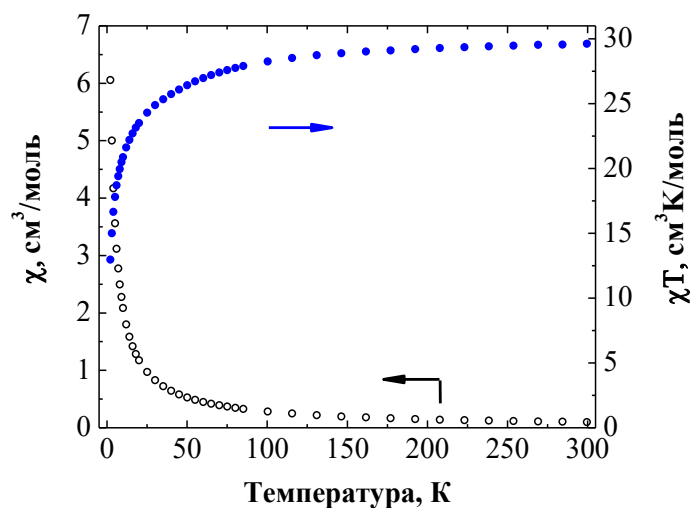


Рис. 45. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (•) и χT (■) образца Dy 6 ($H_{dc} = 5000$ Э).

Уменьшение χT при понижении температуры может быть связано с понижением заселенности расщепленных кристаллическим полем уровней m_J , антиферромагнитным взаимодействием между ионами Dy^{3+} и/или эффектом Зеемана во внешнем магнитном поле.

Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры аппроксимирована (рис. 46) законом Кюри-Вейсса ($\chi^{-1} = (T - \theta)/C$, где θ – температура Кюри, C – константа Кюри) со следующими параметрами: $C = 30.33 \pm 0.01$ К, $\theta = -7.37 \pm 0.08$ К. Отрицательное значение θ указывает на наличие антиферромагнитных взаимодействий.

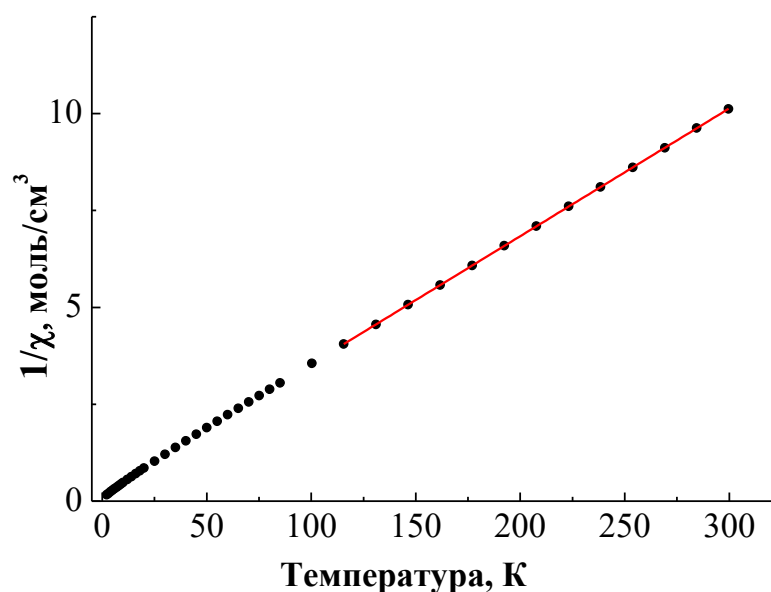


Рис. 46. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры для образца **6** ($H_{dc} = 5000$ Э). Красная линия – аппроксимация законом Кюри-Вейса.

С целью установления наличия медленной магнитной релаксации МОКП Dy **6** проведены исследования динамической магнитной восприимчивости. Измерения проводили при значениях напряженности магнитного поля в диапазоне до 5000 Э (рис. 47А). Показано, что для всех значений напряженности магнитного поля наблюдаются пренебрежимо малые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' (по сравнению с действительной компонентой χ'), что говорит об отсутствии медленной релаксации намагниченности (рис. 47Б).

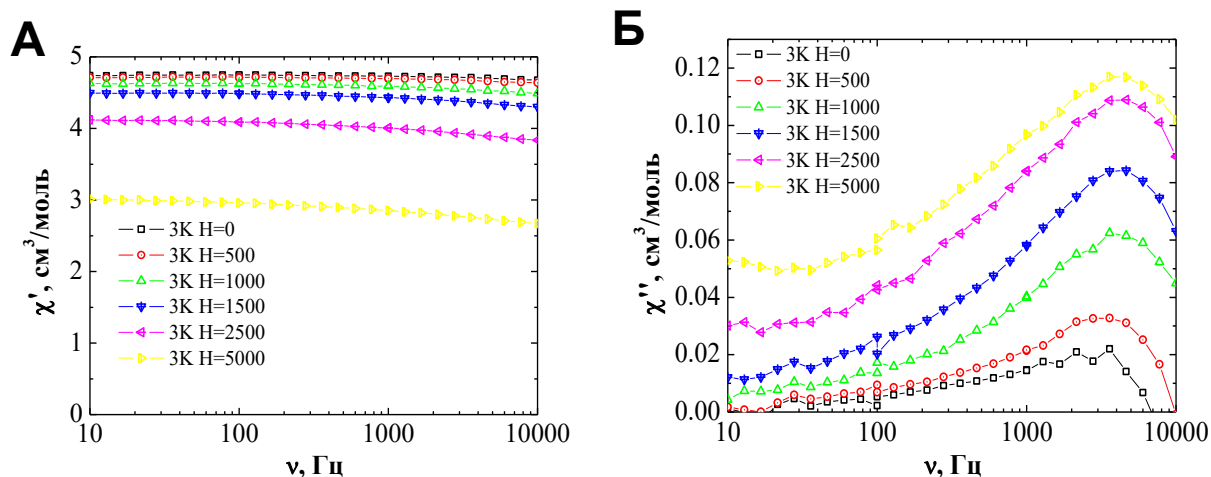


Рис. 47. Частотные зависимости действительной χ' (А); мнимой χ'' (Б) частей динамической магнитной восприимчивости образца **6** при различных значениях напряженности магнитного поля (0-5000 Э), $T = 3$ К. Линии даны для ясности.

Отсутствие признаков медленной магнитной релаксации в соединении **6** может быть обусловлено наличием магнитных взаимодействий между парамагнитными центрами в структуре соединения. С целью исключения возможного влияния магнитных взаимодействий были синтезированы диамагнитно разбавленные образцы МОКП Dy путем сокристаллизации Dy **6** с диамагнитными изоструктурными соединениями Lu **12** и Y **13** и проведены исследования динамики магнитного поведения полученных образцов $[(\text{Dy}_{0.07}\text{Lu}_{0.93})_2\text{L}_3(\text{NO}_3)_6]_n \cdot 3.48n\text{H}_2\text{O}$ **6a** и $[(\text{Dy}_{0.03}\text{Y}_{0.97})_2\text{L}_3(\text{NO}_3)_6]_n \cdot 7.68n\text{H}_2\text{O}$ **6b**. Кристаллографические параметры и длины связей и даны в таблицах 22 и 23 соответственно. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), все синтезированные диамагнитно разбавленные МОКП являются однофазными (рис. 48), и их дифрактограммы хорошо согласуются с теоретическими спектрами. В спектре ЯМР ^{31}P сигналы образцов **6a** и **6b** смещаются в слабое поле и сужаются по сравнению со спектром комплекса **6** (рис. 49). Аналогичные изменения наблюдаются и в спектре ЯМР ^1H .

Таблица 22. Кристаллографические данные МОКП 6а, 6б, 11а.

Соединение	6а	6б_100К	6б_250К	11а
Формула	$C_{78}H_{78.96}Dy_{0.14}Lu_{1.86}N_6O_{30.48}P_6$	$C_{78}H_{87.36}Dy_{0.06}N_6O_{34.68}P_6Y_{1.94}$	$C_{78}H_{87.24}N_6O_{34.62}P_6Y_{1.68}Yb_{0.32}$	
<i>M</i>	2122.12	2029.54	2029.54	2053.25
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	250(2)	100(2)
Излучение, λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Пр.гр.	I-43d	I-43d	I-43d	I-43d
<i>a</i> , Å	26.2405(13)	26.4345(11)	26.650(5)	26.5250(16)
<i>V</i> , Å ³	18068(3)	18472(2)	18927(11)	18662(3)
<i>Z</i>	8	8	8	8
<i>D_x</i> , г/см ³	1.560	1.460	1.424	1.462
μ, мм ⁻¹	2.323	1.450	1.415	1.546
<i>F</i> (000)	8513	8339	8339	8417
Размер образца, мм	0.24 x 0.24 x 0.24	0.32 x 0.28 x 0.16	0.32 x 0.28 x 0.16	0.20 x 0.10 x 0.09
Интервал θ, град	2.195, 28.306	2.436, 30.507	2.417, 28.226	2.428, 25.039
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-34 < = <i>h</i> < = 34	-37 < = <i>h</i> < = 37	-35 < = <i>h</i> < = 35	-31 < = <i>h</i> < = 29
	-34 < = <i>k</i> < = 34	-37 < = <i>k</i> < = 37	-35 < = <i>k</i> < = 35	-26 < = <i>k</i> < = 31
	-34 < = <i>l</i> < = 34	-37 < = <i>l</i> < = 37	-35 < = <i>l</i> < = 35	-31 < = <i>l</i> < = 31
Число измеренных отражений	150620	178307	158956	41923
Число независимых отражений, <i>R_{int}</i>	3763, 0.0619	4722, 0.0793	3911, 0.0723	2762, 0.0792
Полнота до θ = 25.242°	99.9 %	99.8 %	99.9 %	99.8 %
Коррекция поглощения	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов	Полуэмпирический метод эквивалентов
Макс., мин. пропускания	0.4311, 0.3132	0.7461, 0.6446	0.7457, 0.6377	0.874, 0.748
Метод уточнения	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК	Полноматричный МНК
Число параметров	3763 / 0 / 192	4722 / 0 / 204	3911 / 0 / 204	2762 / 0 / 200
<i>S</i>	1.082	1.132	1.102	1.121
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0198, 0.0544	0.0259, 0.0599	0.0261, 0.0607	0.0332, 0.0819
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (все данные)	0.0246, 0.0599	0.0283, 0.0608	0.0304, 0.0626	0.0359, 0.0830
Параметр Флэка	-0.030(3)	-0.0209(15)	-0.0237(18)	-0.018(3)
Δρ _{max} /Δρ _{min} э/Å ³	0.453, -0.278	0.308, -0.305	0.195, -0.194	0.609, -0.347

Таблица 23. Длины связей М-О в МОКП **6а**, **6б**, **11а**.

М	Dy _{0.14} Lu _{1.86} (6а)	Dy _{0.06} Y _{1.94} _100K (6б_100K)	Dy _{0.06} Y _{1.94} _250K (6б_250K)	Yb _{0.32} Y _{1.68} (11а)
Ln(1)-O(1)*3	2.230(3)	2.2665(15)	2.2755(19)	2.269(4)
Ln(1)-O(4)*3	2.392(3)	2.4369(17)	2.445(2)	2.432(4)
Ln(1)-O(3)*3	2.468(3)	2.4952(16)	2.493(2)	2.489(4)

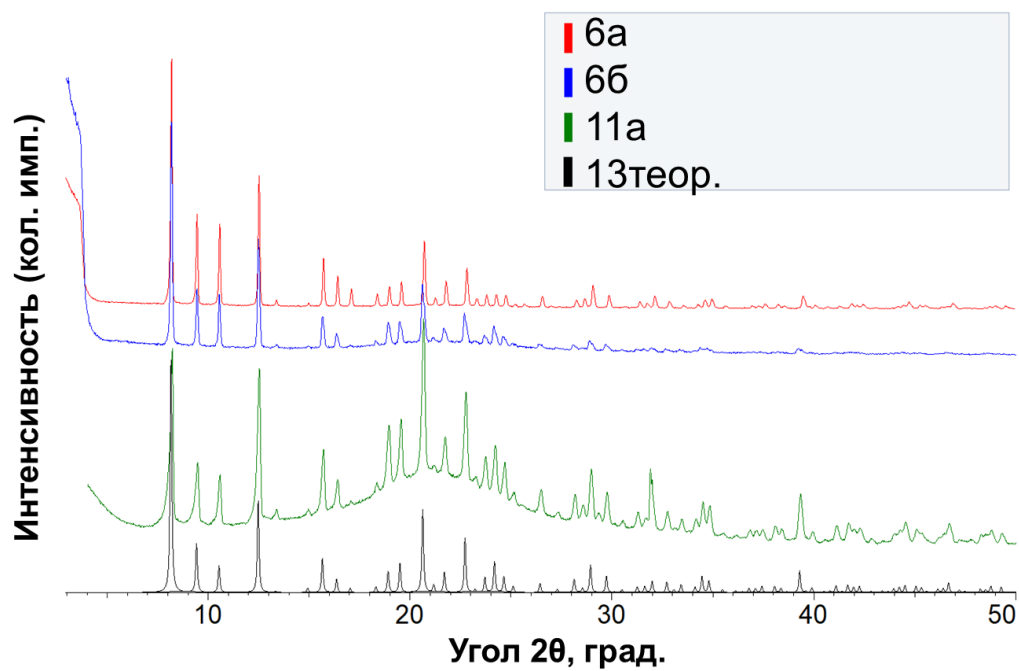


Рис. 48. Дифрактограммы синтезированных диамагнитно разбавленных МОКП **6а**, **6б** и **11а**.

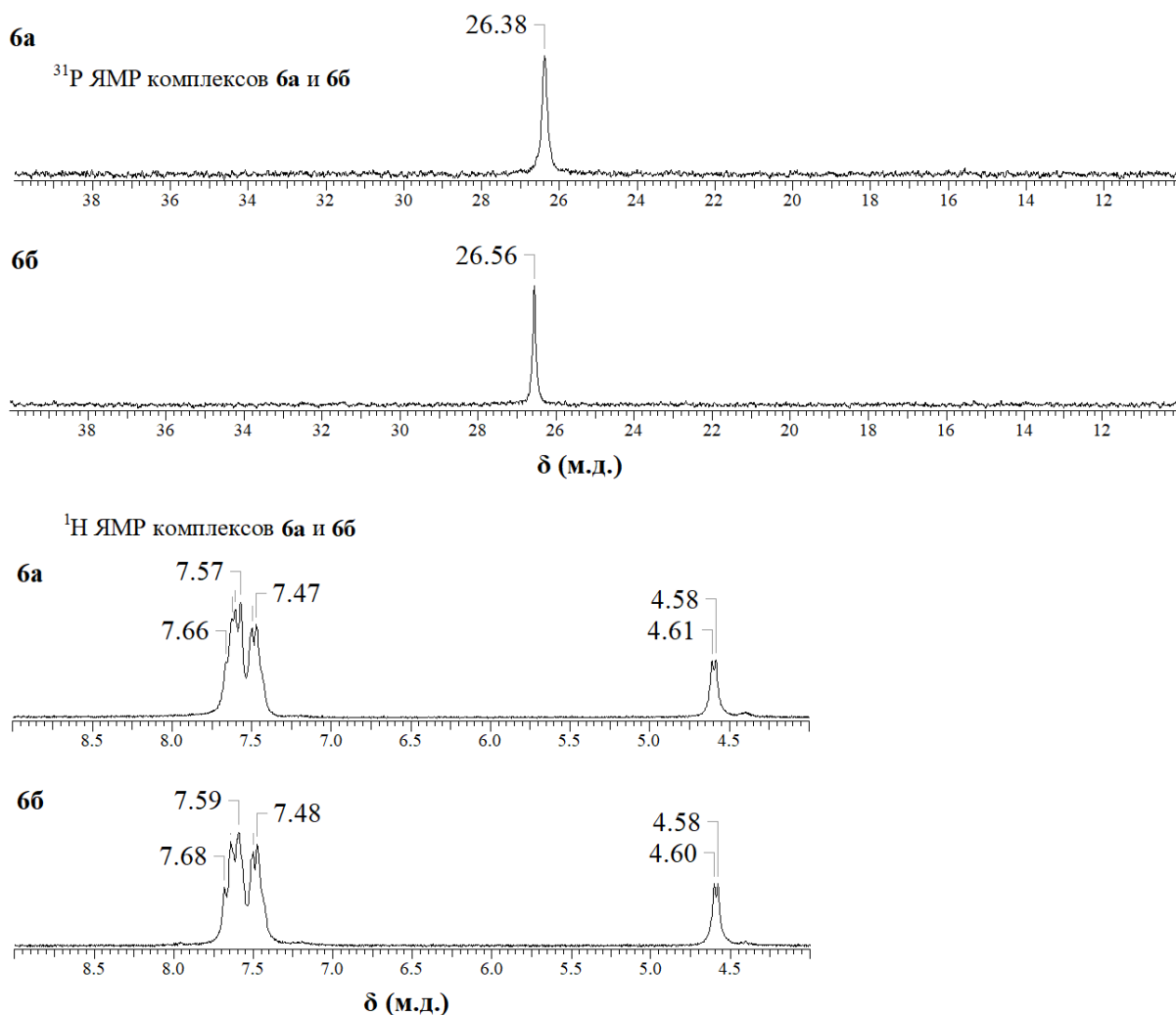


Рис. 49. ЯМР спектры синтезированных диамагнитно разбавленных МОКП **6a**, **6b**.

Для диамагнитно разбавленного лютецием комплекса **6a** исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне температур 2–300 К в магнитном поле 5000 Э (рис. 50). Экспериментально полученное значение χT при 300 К составляет $1.32 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$, что заметно выше ожидаемого теоретического значения $0.99 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$, характерного для содержания иона Dy^{3+} 7 %, что может быть связано с вкладом спин-орбитального взаимодействия или с недостаточной точностью определения содержания Dy^{3+} в исследуемом образце. Для случая недостаточно точного определения содержания парамагнитного иона в образце, согласно

экспериментальным данным статической магнитной восприимчивости, содержание Dy^{3+} находится на уровне 9.3 %. Значение χT остается практически неизменным вплоть до ~ 100 К, затем следует резкое понижение до минимального значения $0.36 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ при 2 К.

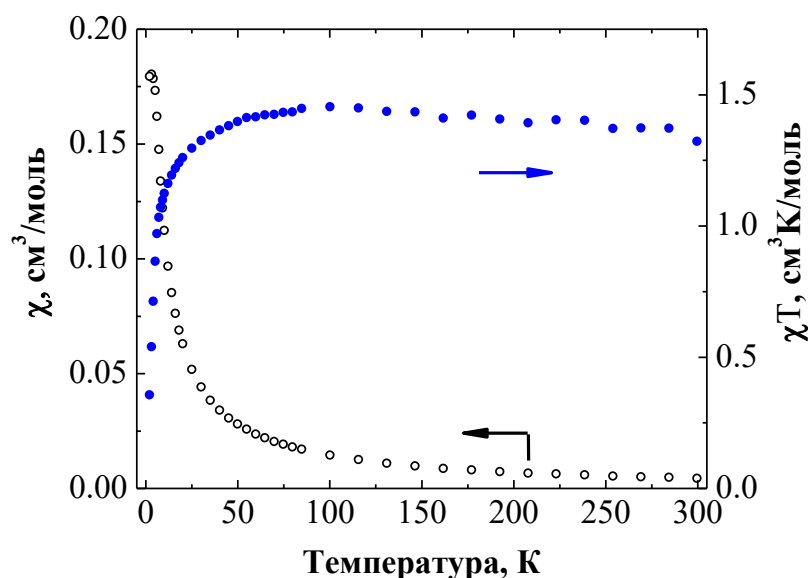


Рис. 50. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (•) и χT (■) образца Dy+Lu **6a** ($H_{dc} = 5000$ Э).

Измерения динамической магнитной восприимчивости **6a** проводили при значениях напряженности магнитного поля в диапазоне до 5000 Э. Показано, что, как и для неразбавленного соединения **6**, медленная магнитная релаксация образца **6a** отсутствует (рис. 51).

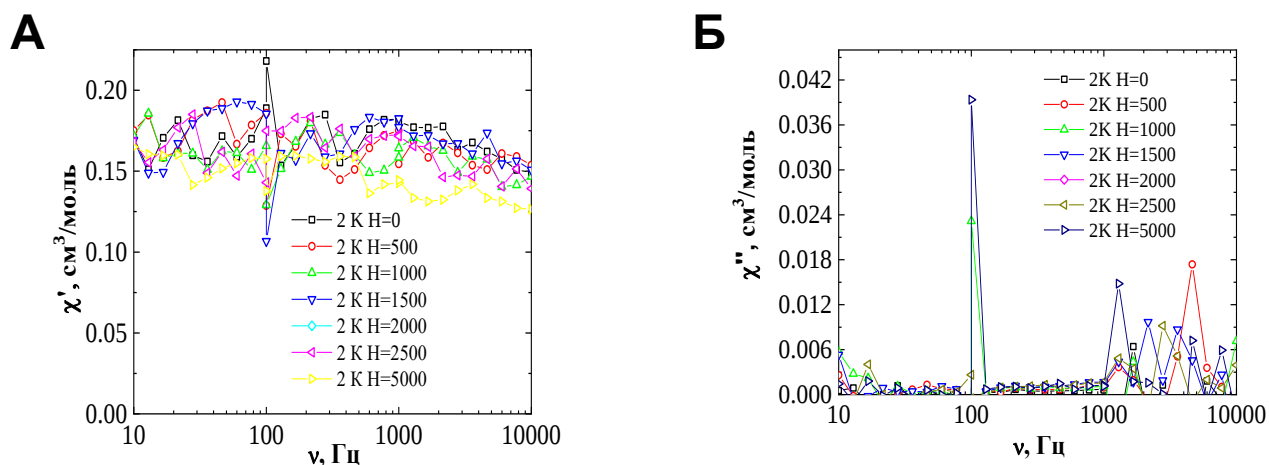


Рис. 51. Частотные зависимости действительной χ' (А) и мнимой χ'' (Б) частей динамической магнитной восприимчивости образца **6а** при различных значениях напряженности магнитного поля (0-5000 Э), $T = 2$ К. Линии даны для ясности.

Для соединения Dy, диамагнитно разбавленного Y, **6б**, как и в случае **6а**, медленной релаксации намагниченности в магнитных полях напряженностью до 5000 Э не наблюдается (рис. 52).

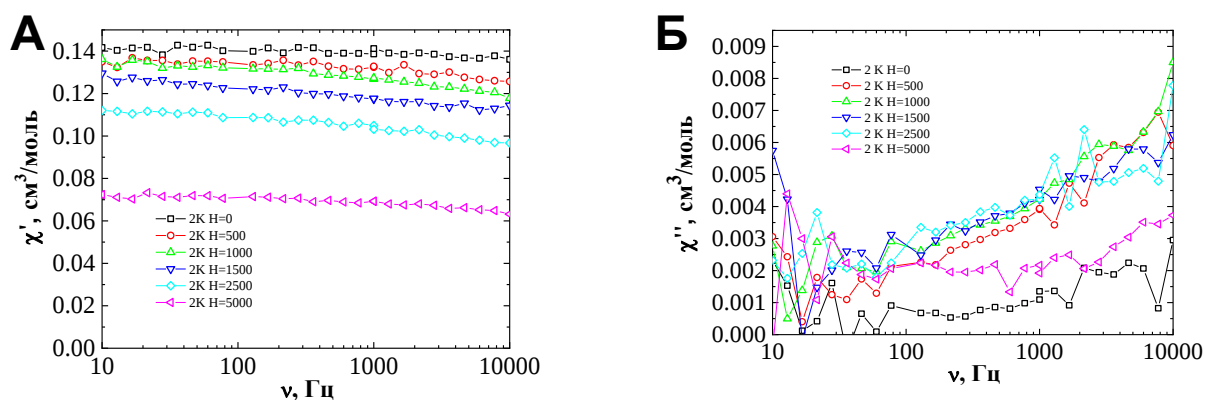


Рис. 52. Частотные зависимости действительной χ' (А) и мнимой χ'' (Б) частей динамической магнитной восприимчивости образца **6б** при различных значениях напряженности магнитного поля (0-5000 Э), $T = 2$ К. Линии даны для ясности.

Для комплекса нитрата иттербия с L **11** исследовали динамику магнитного поведения в переменном магнитном поле. Исследование магнитного поведения проводили при различных значениях напряженности магнитного поля до 5000 Э (рис. 53А). В отсутствие магнитного поля наблюдаются нулевые значения мнимой части динамической магнитной восприимчивости χ'' , т.е. замедления магнитной релаксации нет. Приложение магнитных полей различной напряженности с целью подавления возможного влияния квантового туннелирования намагниченности позволило наблюдать выраженные максимумы на частотных зависимостях χ'' (рис. 53Б). Это дало возможность установить оптимальное значение напряженности магнитного поля, при котором время магнитной релаксации образца максимально (максимум частотной зависимости мнимой части динамической магнитной восприимчивости находится при минимально возможной частоте). Так, оптимальная напряженность магнитного поля для исследуемого комплекса **11** оказалась равной 2500 Э.

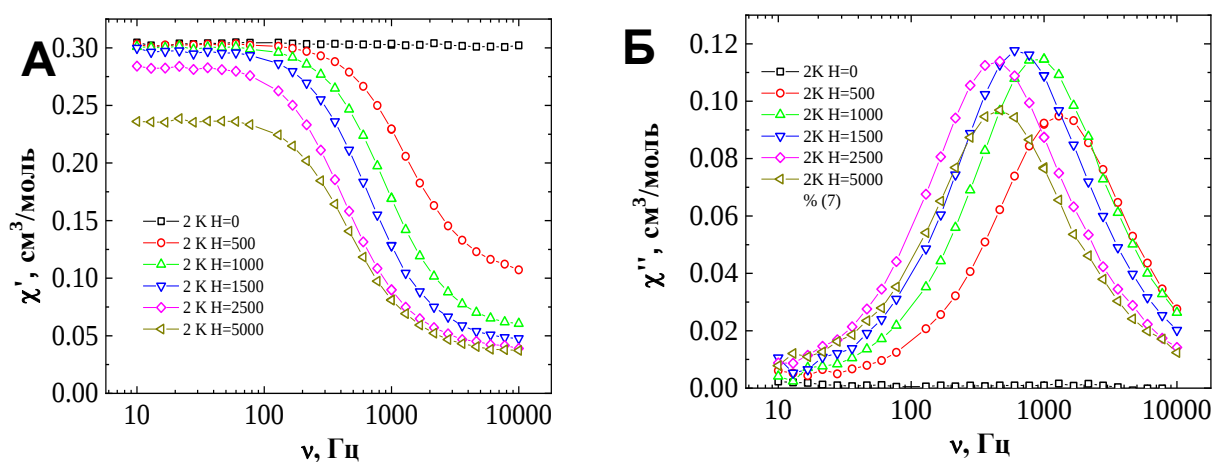


Рис. 53. Частотные зависимости действительной χ' (А) и мнимой χ'' (Б) частей динамической магнитной восприимчивости образца **11** при различных значениях напряженности магнитного поля (0-5000 Э), $T = 2$ К. Линии даны для ясности.

Далее в оптимальном поле 2500 Э исследовано поведение динамической магнитной восприимчивости при различных температурах (рис. 54А). Полученные изотермы $\chi''(\nu)$ были аппроксимированы обобщенной моделью Дебая (рис. 54Б). На основе этих данных была получена зависимость времени релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ (рис. 55).

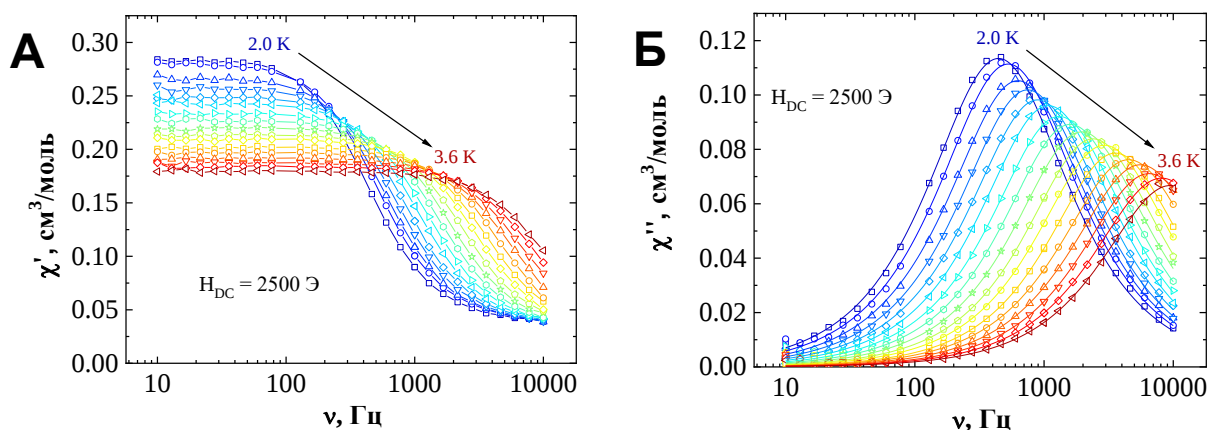


Рис. 54. Частотные зависимости действительной χ' (А) и мнимой χ'' (Б) частей динамической магнитной восприимчивости образца **11** в температурном диапазоне 2-3.6 К (с шагом 0.1 К) при напряженности магнитного поля 2500 Э. Линии – аппроксимация экспериментальных данных обобщенной моделью Дебая.

Высота эффективного энергетического барьера магнитной релаксации в оптимальном магнитном поле была оценена путем аппроксимации высокотемпературной части графика $\tau(1/T)$ уравнением Аррениуса (механизм Орбаха, $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)$, где ΔE – высота энергетического барьера магнитной релаксации (перемагничивания), k_B – постоянная Больцмана, τ_0 – кратчайшее время релаксации, T – температура.). Наилучшее совпадение экспериментальных данных и аппроксимации получено при использовании следующих значений параметров: $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-8}$ с, $\Delta E/k_B = 24 \pm 2$ К (рис. 55).

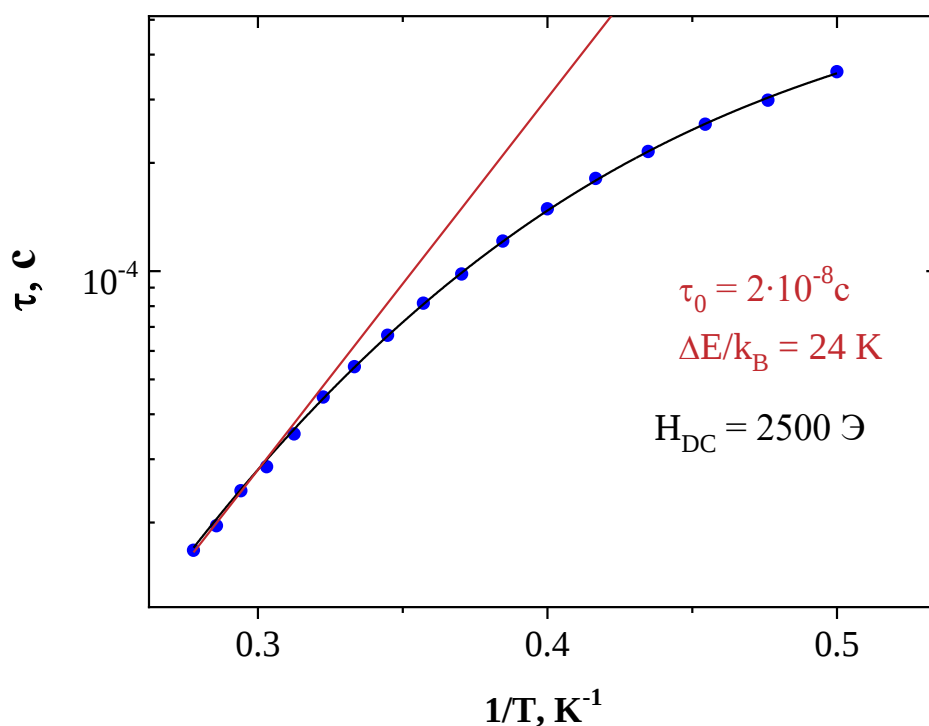


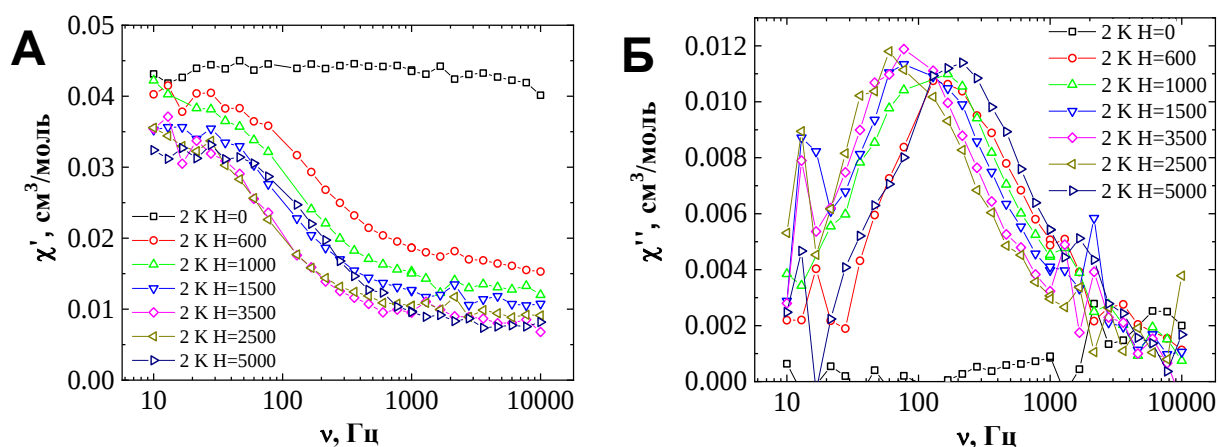
Рис. 55. Зависимость τ от T^{-1} для соединения Yb 11. Красная линия представляет собой наилучшее соответствие уравнению Аррениуса (механизм Орбаха) в высокотемпературном диапазоне. Черная линия представляет собой наилучшее соответствие сумме прямого процесса и механизма рамановской релаксации во всем температурном диапазоне.

Значительное отклонение зависимости $\tau(1/T)$ от линейной свидетельствует о наличии дополнительных или отличных от Орбаховского механизмов релаксации. Поэтому была проведена аппроксимация данных всеми возможными комбинациями других механизмов и/или их суммами (табл. П1). Наилучшее соответствие получено с использованием комбинации механизмов Орбаха и Рамана ($\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T) + C_{\text{Raman}} T^{n_{\text{Raman}}}$) со следующими параметрами: $\Delta E/k_B = 28 \pm 1$ К, $\tau_0 = 9 \cdot 10^{-9} \pm 4 \cdot 10^{-9}$ с, $C_{\text{Raman}} = 349 \pm 35$ с⁻¹К^{-n_{Raman}}, $n_{\text{Raman}} = 3.0 \pm 0.2$ ($R^2 = 0.99986$). Однако в данном случае следует отметить, что полученное время релаксации $\tau_0 = 9 \cdot 10^{-9}$ с выходит за пределы интервала 10^{-10} - 10^{-12} с, характерного для механизма релаксации Орбаха

[364,365]. Это позволяет предположить, что доминирующий механизм магнитной релаксации может не включать механизм Орбаха.

С учетом вышеизложенного можно предположить, что наиболее вероятным механизмом магнитной релаксации для комплекса **11** является комбинация рамановского механизма и прямого процесса ($\tau^{-1} = C_{\text{Raman}}T^{n_{\text{Raman}}} + A_{\text{direct}}TH^4$): $C_{\text{Raman}} = 8 \pm 1 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-n_{\text{Raman}}}$, $n_{\text{Raman}} = 6.9 \pm 0.1$, $A_{\text{direct}} = 2.39 \cdot 10^{-11} \pm 0.07 \cdot 10^{-11} \text{ K}^{-1}\text{Oe}^{-4}\text{s}^{-1}$ ($R^2 = 0.99972$) (рис. 55).

Для исследования свойств SMM был синтезирован комплекс Yb, диамагнитно разбавленного Y. Соединение $[(\text{Yb}_{0.16}\text{Y}_{0.84})_2\text{L}_3(\text{NO}_3)_6]_n \cdot 7.62n\text{H}_2\text{O}$ **11a** получено аналогично **6a** и **6b**. Значения длин связей и кристаллографических параметров представлены в таблицах 22 и 23 соответственно. Проведены измерения динамической магнитной восприимчивости. Значительное разбавление образца (Yb:Y = 1:19) привело к ухудшению отношения сигнал/шум, что, в свою очередь, повлияло на точность дальнейшей обработки данных. Тем не менее, удалось зарегистрировать значительный внефазовый сигнал в магнитных полях до 5000 Э (рис. 56А, Б) и впоследствии получить изотермы χ' и $\chi''(\nu)$ в постоянном поле 1000 Э (рис. 56В, Г).



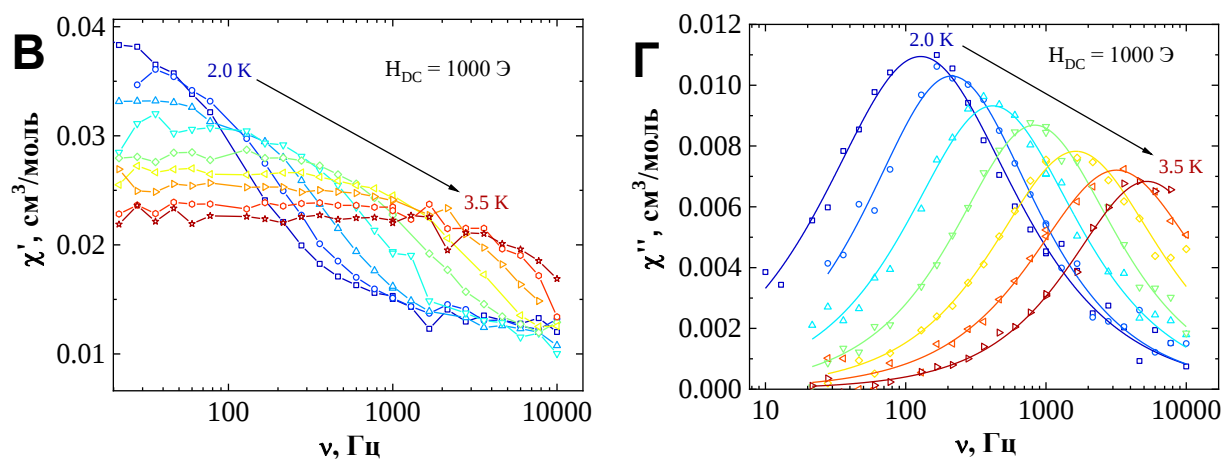


Рис. 56. Частотные зависимости действительной χ' (А) и мнимой χ'' (Б) частей динамической магнитной восприимчивости образца **11a** при различных значениях напряженности магнитного поля (0-5000 Э), $T = 2$ К. Линии даны для ясности. Частотные зависимости действительной χ' (В) и мнимой χ'' (Г) частей динамической магнитной восприимчивости образца **11a** в температурном диапазоне 2-3.5 К (с шагом 0.25 К) при напряженности магнитного поля 1000 Э. Линии – аппроксимация экспериментальных данных обобщенной моделью Дебая.

Аппроксимация высокотемпературного части полученного графика $\tau(1/T)$ уравнением Аррениуса дала результаты, практически идентичные результатам образца **11**: $\tau_0 = 2.2 \cdot 10^{-8} \pm 0.6 \cdot 10^{-8}$ с, $\Delta E/k_B = 25.1 \pm 0.8$ К. Наилучшим механизмом, описывающим магнитную релаксацию во всем температурном диапазоне, является комбинация механизма Рамана и прямого процесса ($C_{\text{Raman}} = 0.5 \pm 0.1 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-n_{\text{Raman}}}$, $n_{\text{Raman}} = 9.1 \pm 0.2$, $A_{\text{direct}} = 2.76 \cdot 10^{-10} \pm 0.09 \cdot 10^{-10} \text{ K}^{-1} \text{ Э}^{-4} \text{ с}^{-1}$ (рис. 57). В этом случае полученное значение n_{Raman} оказалось в полном соответствии с характеристикой ионов Крамерса ($n_{\text{Raman}} = 9$).

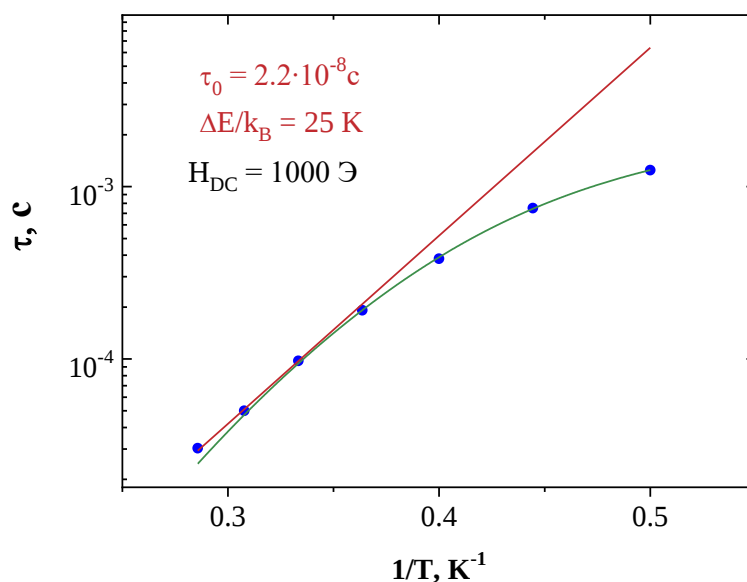


Рис. 57. Зависимость τ от T^{-1} для соединения Yb+Y **11a**. Красная линия представляет собой наилучшее соответствие уравнению Аррениуса (механизм Орбаха) в высокотемпературном диапазоне. Зеленая линия представляет собой наилучшее соответствие сумме прямого процесса и механизма рамановской релаксации во всем температурном диапазоне.

Диамангнитное разбавление комплекса Yb **11** не выявило каких-либо изменений в динамическом магнитном поведении, как и в случае комплекса Dy **6**. Следовательно, можно сделать вывод, что для этих конкретных комплексов диамангнитное разбавление не способствует исключению межмолекулярных магнитных взаимодействий между парамагнитными центрами, или они отсутствуют.

Причины проявления медленной магнитной релаксации комплексом Yb могут быть объяснены несколькими факторами. Полиэдры парамагнитных металлов во всех синтезированных МОКП близки к трехшапочной тригональной призме, что не является оптимальным для SMM на основе Dy из-за значительного экваториального воздействия, нарушающего идеальную сплюснутую электронную оболочку [366]. Напротив, в случае Yb данный полиэдр является более предпочтительным: среди SMM Yb самый высокий энергетический барьер магнитной релаксации у соединения с полиэдром

близким к трехшапочной тригональной призме [367]. Так как для подобного типа координационного окружения можно выделить элементы экваториальной симметрии, а именно плоскость, образованную шапочными атомами, указанный факт полностью согласуется с тенденцией, предложенной авторами [366]. Более того, в работе [367] тоже продемонстрировано превосходство магнитных свойств комплекса Yb над его изоструктурным аналогом Dy – соответствующие значения $\Delta E/k_B$ (оцененные с помощью квантово-химических расчетов) комплекса Dy на порядок меньше, чем для Yb. Другой пример, в котором продемонстрирована аналогичная тенденция, представлен в работе [368], где энергетические барьеры магнитной релаксации комплексов Yb и Dy с аналогичным полиэдром были найдены равными 28.9 K (20.11 cm^{-1}) и 20.3 K (14.09 cm^{-1}) соответственно.

Относительно повышенная качественная гетерогенность координационного окружения Dy, включающего три атома кислорода фосфорильных групп и шесть атомов кислорода трех анионов NO_3^- , также может быть причиной отсутствия медленной магнитной релаксации, поскольку она влияет на симметрию поля лигандов [368]. Напротив, гетерогенное координационное окружение, образованное донорными центрами различной природы (принадлежащими к разным фрагментам), по-видимому, благоприятствует проявлению свойств SMM в комплексах Yb [369].

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, выделения и разделения.

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 пластифицированной 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 L¹ 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 L¹ 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 C₄mimTf₂N 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 L¹ извлекает менее 50% Ce³⁺ и Lu³⁺ из водной фазы в органическую, в отличие от лиганда L, что согласуется с полученными значениями констант устойчивости для комплексов с L и L¹. В процессе экстракции с помощью L¹ извлекается комплекс уранила с соотношением M:L¹ = 1:2, значение коэффициента распределения D = 3.81. Значение SF_{UO₂²⁺/Lu³⁺} = 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 РСА, 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 , $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, $\Delta E/k_B = 24 \text{ К}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Xia X. et al. Quantum Point Defects for Solid-State Laser Refrigeration // *Advanced Materials*. 2021. Vol. 33, No. 23. P. e1905406.
2. Chai S.-S. Sustainability applications of rare earths from metallurgy, magnetism, catalysis, luminescence to future electrochemical pseudocapacitance energy storage // *RSC Sustainability*. 2023. Vol. 1, No. 1. P. 38–71.
3. Aromí G., Roubeau O. Lanthanide molecules for spin-based quantum technologies // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2019. Vol. 56. P. 1–54.
4. Jin P.-B., Luo Q.-C., Zheng Y.-Z. Regulating Lanthanide Single-Molecule Magnets with Coordination Geometry and Organometallic Chemistry // *Accounts of Chemical Research*. 2026. Vol. 59, No. 2. P. 221–233.
5. Aaron. A. The Role of Rare Earths in Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalyst // *Materials Research Foundations*. 2024. Vol. 164. P. 298–342.
6. Dicken R. D., Motta A., Marks T. J. Homoleptic Lanthanide Amide Catalysts for Organic Synthesis: Experiment and Theory // *ACS Catal.* American Chemical Society, 2021. Vol. 11, No. 5. P. 2715–2734.
7. Nikulin I. S. et al. Processing of Rare Earth Metal Oxide for Use as a Master Alloy in the Metallurgical Industry // *Metallurgist*. 2024. Vol. 67, No. 9–10. P. 1506–1515.
8. Peluzo B. M. T. C., Kraka E. Uranium: The Nuclear Fuel Cycle and Beyond // *International Journal of Molecular Sciences*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 23, No. 9.
9. Savchenko A. M. et al. Fuel cycles with advanced dispersion fuel elements of high uranium density // *At Energy*. 2023. Vol. 134, No. 3. P. 181–189.
10. Andersson D. A. et al. The past, present, and future of nuclear fuel // *MRS Bulletin*. 2023. Vol. 48, No. 11. P. 1154–1162.
11. Kato M., Machida M. *Materials Science and Fuel Technologies of Uranium and Plutonium Mixed Oxide*. 1-е изд. Boca Raton: CRC Press, 2022.
12. Troyanov V. M. et al. On plutonium-241 and americium in the two-component nuclear energy system // *NUCET*. 2024. Vol. 10, No. 4. P. 235–240.
13. Mariani R. D. et al. Lanthanides in metallic nuclear fuels: Their behavior and methods for their control // *Journal of Nuclear Materials*. 2011. Vol. 419, No. 1. P. 263–271.
14. Xie Y. et al. Lanthanide migration and immobilization in metallic fuels // *Progress in Nuclear Energy*. 2018. Vol. 109. P. 233–238.
15. Galahom A. A. et al. A novel approach for managing the excess reactivity at the beginning of the fuel cycle of VVER-1200 // *Progress in Nuclear Energy*. 2023. Vol. 165. P. 104919.
16. Mohsen M. Y. M. et al. Multiphysics assessment including phase change evaluation under severe accident conditions for UO₂ doped with burnable

- absorbers // Nuclear Engineering and Technology. 2026. Vol. 58, No. 1. P. 103896.
17. Radiopharmaceutical Chemistry / Ed. by Lewis J. S., Windhorst A. D., Zeglis B. M. Cham: Springer International Publishing, 2019.
 18. Becker J. Permanent magnets based on materials with high crystal anisotropy // IEEE Transactions on Magnetics. 1968. Vol. 4, No. 3. P. 239–249.
 19. Benz M. G., Martin D. L. Permanent magnets of cobalt, samarium, gadolinium alloy: пат. US3901741A USA. 1975. P. 9.
 20. Zabala-Lekuona A., Seco J. M., Colacio E. Single-Molecule Magnets: From Mn₁₂-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time // Coordination Chemistry Reviews. Elsevier B.V., 2021. Vol. 441. P. 213984.
 21. Gavrikov A. V. et al. Novel mononuclear Ln complexes with pyrazine-2-carboxylate and acetylacetonate co-ligands: Remarkable single molecule magnet behavior of a Yb derivative // Dalton Transactions. 2017. Vol. 46, No. 35. P. 11806–11816.
 22. Yudaev P., Chistyakov E. Chelating Extractants for Metals // Metals. 2022. Vol. 12, No. 8. P. 1275.
 23. Florek J. et al. Functionalization of mesoporous materials for lanthanide and actinide extraction // Dalton Trans. 2016. Vol. 45, No. 38. P. 14832–14854.
 24. Kakhki R. M. Z., Rounaghi G. Selective uranyl cation detection by polymeric ion selective electrode based on benzo-15-crown-5 // Materials Science and Engineering C. 2011. Vol. 31, No. 8. P. 1637–1642.
 25. Shokrollahi A. et al. Construction of a new uranyl-selective electrode based on a new ionophore: Comparison of the effect additive on electrode responses // Journal of the Chinese Chemical Society. 2009. Vol. 56, No. 4. P. 812–821.
 26. Dmitrieva E. S. et al. Membrane Methods of Isolation and Separation of Rare Earth Elements (A Review) // Pet. Chem. 2025. Vol. 65, No. 2. P. 113–156.
 27. Fox A. R. et al. Towards uranium catalysts // Nature. 2008. Vol. 455, No. 7211. P. 341–349.
 28. Hägele G. Protolysis and Complex Formation of Organophosphorus Compounds—Characterization by NMR-Controlled Titrations // Molecules. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Vol. 24, No. 18.
 29. Gensch T. et al. A Comprehensive Discovery Platform for Organophosphorus Ligands for Catalysis // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2022. Vol. 144, No. 3. P. 1205–1217.
 30. Ung S. P.-M., Li C.-J. From rocks to bioactive compounds: a journey through the global P(v) organophosphorus industry and its sustainability // RSC Sustainability. Royal Society of Chemistry, 2023. Vol. 1, No. 1. P. 11–37.
 31. Essakhraoui M. et al. Advances in Heavy Metal Extraction Using Organophosphorus Compounds: A Comprehensive Review // Metals. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2025. Vol. 15, No. 5.

32. Hesford E., McKay H. A. C. The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part 3.—Extraction at trace concentrations // *Trans. Faraday Soc.* 1958. Vol. 54, No. 0. P. 573–586.
33. Shvedene N. V. et al. Ионоселективные электроды на основе нейтральных носителей и обратимые по отношению к органическим катионам:пластифицированные поливинилхлоридные мембранные электроды для определения сложных эфиров аминокислот // *Zhurnal analiticheskoy khimii.* 1995. Vol. 50, No. 4. P. 402–407.
34. 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.
35. Гарифзянов А. Р., Храмов А. Н., Торопова В. Ф. Электродноактивные свойства фосфорилсодержащих подандов // *Журнал аналитической химии.* 1991. Т. 46, № 1. С. 133–138.
36. Туранов А. Н. и др. Экстракция платины из солянокислых растворов фосфорилсодержащими подандами // *Журнал Неорганической Химии.* 1994. Т. 39, № 8. С. 1394–1399.
37. Turanov A. N., Karandashev V. K., Baulin V. E. EXTRACTION OF METAL CHLORIDE COMPLEXES BY PHOSPHORYL-CONTAINING PODANDS // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* 1996. Vol. 14, No. 2. P. 227–245.
38. Merritt L. L., Walker J. K. 8-Hydroxyquinoline as an Analytical Reagent // *Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition.* 1944. Vol. 16, No. 6. P. 387–389.
39. Chalmers R. A., Basit M. A. A critical study of 8-hydroxyquinoline as a gravimetric reagent for aluminium // *Analyst.* 1967. Vol. 92. P. 680–684.
40. Weaver B. Solvent Extraction in the Separation of Rare Earths and Trivalent Actinides. // *Ion Exch Solvent Extr.* 1974. Vol. 6. P. 189–277.
41. Joaquim A. R. et al. Novel Antimicrobial 8-Hydroxyquinoline-Based Agents: Current Development, Structure–Activity Relationships, and Perspectives // *Journal of Medicinal Chemistry.* 2021. Vol. 64, No. 22. P. 16349–16379.
42. Božić Cvijan B., Korać Jačić J., Bajčetić M. The Impact of Copper Ions on the Activity of Antibiotic Drugs // *Molecules.* 2023. Vol. 28, No. 13. P. 5133.
43. Pippi B. et al. 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonamides are promising antifungal candidates for the topical treatment of dermatomycosis // *Journal of Applied Microbiology.* 2020. Vol. 128, No. 4. P. 1038–1049.
44. Wu D., Zhang Q., Bao B. Synergistic Effects in Extraction and Separation of Praseodymium(III) and Neodymium(III) with 8-Hydroxyquinoline in the Presence of 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2007. Vol. 46. P. 6320–6325.

45. Draye M. et al. Cloud-Point Extraction for Selective Removal of Gd(III) and La(III) with 8-Hydroxyquinoline // *Separation Science and Technology*. Taylor & Francis, 2005. Vol. 40, No. 1–3. P. 611–622.
46. Ohashi K., Choi S. Y., Ougiyanagi J. 8-Quinolinol and its derivatives as analytical reagents (Review) // *Bunseki Kagaku*. 2000. Vol. 49, No. 11. P. 807–833.
47. Albrecht M., Fiege M., Osetska O. 8-Hydroxyquinolines in metallosupramolecular chemistry // *Coordination Chemistry Reviews*. 2008. Vol. 252, No. 8–9. P. 812–824.
48. Evsiunina M. V. et al. Solvent Extraction Systems for Separation of An(III) and Ln(III): Overview of Static and Dynamic Tests // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2021. Vol. 76, No. 5. P. 287–315.
49. Matveev P. et al. Solvent extraction systems for mutual separation of Am(III) and Cm(III) from nitric acid solutions. A review of recent state-of-the-art // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2020. Vol. 39, No. 7. P. 679–713.
50. Romanchuk A. Y., Vlasova I. E., Kalmykov S. N. Speciation of Uranium and Plutonium From Nuclear Legacy Sites to the Environment: A Mini Review // *Frontiers in Chemistry*. 2020. Vol. 8. P. 630.
51. Yang X. et al. Organophosphorus Extractants: A Critical Choice for Actinides/Lanthanides Separation in Nuclear Fuel Cycle // *Chemistry - A European Journal*. 2023. Vol. 29. P. e202300456.
52. Коровин С. С. и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2. Москва: под ред. А. И. Большакова; Недра, 1987. 320 с.
53. Ebenezer C., Solomon R. V. Computational Tools and Techniques in Designing Ligands for the Selective Separation of Actinide and Lanthanide: A Review // *Comments on Inorganic Chemistry*. Taylor & Francis, 2024. Vol. 44, No. 5. P. 385–459.
54. Higgins R. F. et al. Coordination Chemistry-Driven Approaches to Rare Earth Element Separations // *Accounts of Chemical Research*. 2022. Vol. 55, No. 18. P. 2616–2627.
55. Kanojia A. et al. Solvent Extraction and Isolation Strategies for Uranium, Thorium, and Radium in Rare Earth Element Recovery from Ores: A Review // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2025. Vol. 43, No. 5–6. P. 671–707.
56. Несмеянов А. Н. Радиохимия. Москва: Химия, 1978. 560 с.
57. Pearson R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles // *J. Chem. Educ.* 1968. Vol. 45, No. 9. P. 581–586.
58. Spitsyn V. I. et al. Heptavalent state of neptunium and plutonium // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1969. Vol. 31, No. 9. P. 2733–2745.
59. Комков Ю. А., Крот Н. Н., Гельман А. Д. Семивалентное состояние трансурановых элементов II. Получение и изучение некоторых свойств плутония (VII) // *Радиохимия*. 1968. Vol. 10, No. 6. P. 625–629.

60. Kelley M. P. et al. On the Origin of Covalent Bonding in Heavy Actinides // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2017. Vol. 139, No. 29. P. 9901–9908.
61. Pace K. A. et al. Covalency in Actinide Compounds // Chemistry A European J. 2021. Vol. 27, No. 19. P. 5835–5841.
62. Marie C. et al. Complexation of Lanthanides(III), Americium(III), and Uranium(VI) with Bitopic N,O Ligands: an Experimental and Theoretical Study // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2011. Vol. 50, No. 14. P. 6557–6566.
63. Gao X. et al. Selective dissolution and separation of lanthanides and actinides from spent nuclear fuel using inorganic salt solutions: A sustainable approach // Separation and Purification Technology. 2025. Vol. 360. P. 131035.
64. Chen J., Lu H., Lin J. Selective crystallization strategies for lanthanide–lanthanide and lanthanide–actinide separations // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 2025. Vol. 61, No. 70. P. 13066–13079.
65. Ray A. E., Strnat K. J. Research and Development of Rare Earth-Transition Metal Alloys as Permanent-Magnet Materials: Fort Belvoir, VA: Defense Technical Information Center, 1973.
66. Sagawa M. et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited) // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55, No. 6. P. 2083–2087.
67. Croat J. J. et al. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited) // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55, No. 6. P. 2078–2082.
68. Coey J. M. D. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets // Engineering. 2020. Vol. 6, No. 2. P. 119–131.
69. Kapustka K. et al. Process management and technological challenges in the aspect of permanent magnets recycling - the second life of neodymium magnets // Manufacturing Technology. Manufacturing Technology, 2020. Vol. 20, No. 5. P. 617–624.
70. Du X., Graedel T. E. Global Rare Earth In-Use Stocks in NdFeB Permanent Magnets // Journal of Industrial Ecology. 2011. Vol. 15, No. 6. P. 836–843.
71. McCallum R. W. et al. Practical Aspects of Modern and Future Permanent Magnets // Annual Review of Materials Research. 2014. Vol. 44, No. 1. P. 451–477.
72. Wang C. et al. Novel Enhanced Lanthanide Electrochemiluminescence Luminophores: Ce³⁺-Doped TbPO₄ Facile Synthesis and Detection for Mucin1 // Analytical Chemistry. 2021. Vol. 93, No. 36. P. 12289–12295.
73. Debnath G. H., Mukherjee P., Waldeck D. H. Optimizing the Key Variables to Generate Host Sensitized Lanthanide Doped Semiconductor Nanoparticle Luminophores // Journal of Physical Chemistry C. 2020. Vol. 124, No. 49. P. 26495–26517.

74. Rudra S., Bhar M., Mukherjee P. Post-synthetic modification of semiconductor nanoparticles can generate lanthanide luminophores and modulate the electronic properties of preformed nanoparticles // *4Open*. 2023. Vol. 6. P. 8.
75. Kitagawa Y. et al. Luminescent Lanthanide Complexes for Effective Oxygen-Sensing and Singlet Oxygen Generation // *ChemPlusChem*. 2023. Vol. 88, No. 6. P. e202200445.
76. Walsh B. M. et al. Spectroscopy and modeling of solid state lanthanide lasers: Application to trivalent Tm^{3+} and Ho^{3+} in YLiF_4 and LuLiF_4 // *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 95, No. 7. P. 3255–3271.
77. Урманов Б. Д. и др. Лазеры со случайной генерацией на основе смесей микропорошков твердых растворов ZnCdSSe и люминофоров $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Ca}(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2023. Vol. 90, No. 3. P. 475–478.
78. Marin R., Jaque D. Doping Lanthanide Ions in Colloidal Semiconductor Nanocrystals for Brighter Photoluminescence // *Chemical Reviews*. 2021. Vol. 121, No. 3. P. 1425–1462.
79. Himmelstoß S. F., Hirsch T. A critical comparison of lanthanide based upconversion nanoparticles to fluorescent proteins, semiconductor quantum dots, and carbon dots for use in optical sensing and imaging // *Methods and Applications in Fluorescence*. 2019. Vol. 7, No. 2. P. 022002.
80. Talewar R. A. et al. Sensitizing visible and near-infrared lanthanide ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$) luminescence within a semiconductor Sr_2CeO_4 host // *J Mater Sci: Mater Electron*. 2023. Vol. 34, No. 33. P. 2209.
81. Wu B. et al. Rare earth elements in cast aluminum alloys: Microstructural control and performance enhancement // *Journal of Rare Earths*. 2026. Vol. 44, No. 7. P. 1994–2009.
82. Frant M. S., Ross J. W. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution // *Science*. 1966. Vol. 154, No. 3756. P. 1553–1555.
83. Хомяков И.С., Боженкова Г.С. Исследование кислотных и каталитических свойств цеолитов типа MFI, модифицированных оксидом лантана, в процессе получения высокооктановых бензинов // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2017. Т. 2, № 56. С. 107–109.
84. Yu C. et al. Cis-1,4-Polymerization of Isoprene by 1,3-Bis(oxazolinymethylidene)isoindoline-Ligated Rare-Earth Metal Dialkyl Complexes // *Polymers*. 2017. Vol. 9, No. 10. P. 531.
85. Visseaux M. Catalysts for the Controlled Polymerization of Conjugated Dienes // *Catalysts*. 2018. Vol. 8, No. 10. P. 442.
86. Ricci G. et al. Well-defined transition metal complexes with phosphorus and nitrogen ligands for 1,3-dienes polymerization // *Coordination Chemistry Reviews*. 2010. Vol. 254, No. 5. P. 661–676.
87. Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis / Ed. by Kobayashi S. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999. Vol. 2.

88. Zhang Y. et al. Recent progress in lanthanide metal–organic frameworks and their derivatives in catalytic applications // *Inorg. Chem. Front.* The Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 8, No. 3. P. 590–619.
89. Ascenzi P. et al. Rare earth elements (REE) in biology and medicine // *Rendiconti Lincei*. 2020. Vol. 31, No. 3. P. 821–833.
90. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geoscience Frontiers*. 2019. Vol. 10, No. 4. P. 1285–1303.
91. Kardas K., Crans D. C., Komarnicka U. K. Next-generation therapeutics: unlocking the power of lanthanide compounds with phosphorus-containing ligands // *Dalton Trans.* 2026. Vol. 55, No. 1. P. 59–71.
92. Strosberg J. et al. Phase 3 Trial of ^{177}Lu -Dotatate for Midgut Neuroendocrine Tumors // *N Engl J Med*. 2017. Vol. 376, No. 2. P. 125–135.
93. Lambert O., Moser K. Pharmaceutical composition comprising cyclic somatostatin analogues: пат. US8299209B2 USA. 2012. P. 20.
94. Medvedeva A. A. et al. Use of ^{177}Lu -PSMA for radionuclide therapy in patients with castrate-resistant prostate cancer // *Siberian Journal of Oncology*. 2021. Vol. 20, No. 3. P. 115–123.
95. Müller C. et al. Terbium-161 for PSMA-targeted radionuclide therapy of prostate cancer // *Eur J Nucl Med Mol Imaging*. 2019. Vol. 46, No. 9. P. 1919–1930.
96. Алиев Р. А. и др. Способ получения радиоизотопа тербий-161: пат. RU2803641C1 USA. 2023. P. 11.
97. Serafini A. N. et al. Palliation of pain associated with metastatic bone cancer using samarium-153 lexidronam: a double-blind placebo-controlled clinical trial. // *Journal of Clinical Oncology*. 1998. Vol. 16, No. 4. P. 1574–1581.
98. Mikhailov D. A. et al. A study of fine-grained ceramics based on complex oxides $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$) obtained by Spark Plasma Sintering for inert matrix fuel // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, No. 15. P. 18595–18608.
99. Hossain M. K. et al. Current Applications and Future Potential of Rare Earth Oxides in Sustainable Nuclear, Radiation, and Energy Devices: A Review // *ACS Applied Electronic Materials*. 2022. Vol. 4, No. 7. P. 3327–3353.
100. Reda S. M., Mustafa S. S., Elkhawas N. A. Investigating the Performance and safety features of Pressurized water reactors using the burnable poisons // *Annals of Nuclear Energy*. 2020. Vol. 141. P. 107354.
101. Espinosa-Paredes G., Guzmán J. R. Reactor physics analysis for the design of nuclear fuel lattices with burnable poisons // *Nuclear Engineering and Design*. 2011. Vol. 241, No. 12. P. 5039–5054.
102. Громов Б. В. Введение в химическую технологию урана : [Учебник для хим.-технол. спец. вузов]. Атомиздат, 1978. 336 с.

- 103.Chen L. et al. Uranium (U) source, speciation, uptake, toxicity and bioremediation strategies in soil-plant system: A review // J Hazard Mater. 2021. Vol. 413. P. 125319.
- 104.Segal N. Ammonia synthesis catalyzed by uranium nitride I. The reaction mechanism // Journal of Catalysis. 1967. Vol. 8, No. 2. P. 105-112.
- 105.Ismagilov Z. R., Lazareva S. V. Synthesis and Characterization of Uranium-containing Catalysts // Catalysis Reviews. 2013. Vol. 55, No. 2. P. 135-209.
- 106.Behera N., Sethi S. Unprecedented Catalytic Behavior of Uranyl(VI) Compounds in Chemical Reactions // European Journal of Inorganic Chemistry. 2020. Vol. 2021, No. 2. P. 95-111
- 107.Hartline D. R., Meyer K. From Chemical Curiosities and Trophy Molecules to Uranium-Based Catalysis: Developments for Uranium Catalysis as a New Facet in Molecular Uranium Chemistry // JACS Au. 2021. Vol. 1, No. 6. P. 698–709.
- 108.Cottingham P. L., Barker L. K. Depleted Uranium as Catalyst for Hydrocracking Shale Oil // Product R&D. 1973. Vol. 12, No. 1. P. 41-47.
- 109.Monsigny L. et al. Breaking C–O Bonds with Uranium: Uranyl Complexes as Selective Catalysts in the Hydrosilylation of Aldehydes // ACS Catalysis. 2019. Vol. 9, No. 10. P. 9025-9033.
- 110.Bjørklund G. et al. Uranium in drinking water: a public health threat // Arch Toxicol. 2020. Vol. 94, No. 5. P. 1551–1560.
- 111.Tokarev I., Yakovlev E. Non-Equilibrium Uranium as an Indicator of Global Climate Variations—The World Ocean and Large Lakes // Water. 2021. Vol. 13, No. 24. P. 3514.
- 112.Patel K. S. et al. Occurrence of uranium, thorium and rare earth elements in the environment: A review // Front. Environ. Sci. 2023. Vol. 10. P. 1058053.
- 113.Rathod A. M. et al. Uranium: an overview of physicochemical properties, exposure assessment methodologies, and health effects of environmental and occupational exposure // Environ Geochem Health. 2023. Vol. 45, No. 5. P. 1183–1200.
- 114.Gandhi T. P., Sampath P. V., Maliyekkal S. M. A critical review of uranium contamination in groundwater: Treatment and sludge disposal // Science of The Total Environment. 2022. Vol. 825. P. 153947.
- 115.Lo T. C., Baird M. H. I., Hanson C. Handbook of Solvent Extraction. Wiley, 1983. 1016 p.
- 116.Roy L. E., Bridges N. J., Martin L. R. Theoretical insights into covalency driven f element separations // Dalton Trans. 2013. Vol. 42, No. 7. P. 2636–2642.
- 117.Nash K. L., Jensen M. P. Analytical-Scale Separations of the Lanthanides: A Review of Techniques and Fundamentals // Separation Science and Technology. Taylor & Francis, 2001. Vol. 36, No. 5–6. P. 1257–1282.
- 118.Lumetta G. J. et al. The Actinide-Lanthanide Separation Concept // Solvent Extraction and Ion Exchange. Taylor & Francis, 2014. Vol. 32, No. 4. P. 333–347.

119. Ebenezer C., Solomon R. V. Computational Tools and Techniques in Designing Ligands for the Selective Separation of Actinide and Lanthanide: A Review // *Comments on Inorganic Chemistry*. Taylor & Francis, 2024. Vol. 44, No. 5. P. 385–459.
120. Yang X. et al. Organophosphorus Extractants: A Critical Choice for Actinides/Lanthanides Separation in Nuclear Fuel Cycle // *Chemistry – A European Journal*. 2023. Vol. 29, No. 33. P. e202300456.
121. Hu Y. et al. A study on the atomic number dependent magnetic properties of lanthanide and actinide oxides for magnetic separation technology // *Separation and Purification Technology*. 2024. Vol. 339. P. 126622.
122. Муслимова А. В. и др. Способ переработки монацита: пат. RU2633859C1 USA. 2017. P. 7.
123. Вахрушин А. Ю., Трошкина И. Д., Жеребцов А. А. Процессы и оборудование жидкостной экстракции в технологии радиоактивных и редких элементов: учебное пособие для вузов. Санкт-Петербург: Лань, 2024.
124. Kovalenko O. V. et al. Separation of La(III), Eu(III), and Ho(III) with Sorbents Impregnated by Mixtures of Acidic Phosphoryl Podands and Amines in Nitric Acid Solutions // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2019. Vol. 37, No. 5. P. 392-409.
125. Kovalenko O. V. et al. Composite Resins Impregnated by Phosphorus Organic Extractants for Separation of Rare Earth Elements from Nitrate-Based Leachate of Permanent Magnets // *Materials*. 2023. Vol. 16, No. 19. P. 6614.
126. Dewulf B., Binnemans K. Effect of polar organic solvents on the separation of rare earths and transition metal chloride complexes: comparison of ion exchange, extraction chromatography and solvent extraction // *RSC Adv*. 2025. Vol. 15, No. 23. P. 18419–18429.
127. Kovalenko O. V. et al. Recovery and separation of Pr, Nd, and Dy using solvent impregnated resin from E-wastes // *Journal of Chromatography A*. 2026. Vol. 1765. P. 466478.
128. Gizawy M. A., Shahr El-Din A. M., Borai E. H. A robust gradient chromatographic separation of N.C.A. ¹⁷⁷Lu from irradiated natYb target using a DEHPA-impregnated Amberlite resin // *Journal of Chromatography A*. 2026. Vol. 1773. P. 466835.
129. Juang R. S. Preparation, properties and sorption behavior of impregnated resins containing acidic organophosphorus extractants // *Proceedings of the National Science Council, Republic of China, Part A: Physical Science and Engineering*. 1999. Vol. 23, No. 3. P. 353-364.
130. Zagorodni A. A. Ion Exchange Materials: Properties and Applications // *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*. 2006. 477 p.
131. Marinsky J. A., Marcus Y. Ion Exchange and Solvent Extraction // *Ion Exchange and Solvent Extraction* / Ed. by Marinsky J. A., Marcus Y. CRC Press, 1997.

132. Tamang A. M. et al. Solvent impregnated resin a potential alternative material for separation dyes, metal and phenolic compounds: A review // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 5, No. December 2021. P. 100232.
133. Deblonde G. J.-P., Chagnes A., Cote G. Recent Advances in the Chemistry of Hydrometallurgical Methods // *Separation & Purification Reviews*. 2022. Vol. 52, No. 3. P. 221-241.
134. Pathapati S. V. S. H., Free M. L., Sarswat P. K. A Comparative Study on Recent Developments for Individual Rare Earth Elements Separation // *Processes*. 2023. Vol. 11, No. 7. P. 2070.
135. Pramanik S. et al. Emerging Rare Earth Element Separation Technologies // *Eur J Inorg Chem*. 2024. Vol. 27, No. 25. P. e202400064.
136. Wang S. et al. Selective-crystallization strategy for the separation of rare earth elements: A minireview // *Coordination Chemistry Reviews*. 2025. Vol. 537. P. 216686.
137. Zhai X., Zhang Z., Du X. Recent Advances in Synthesis and Applications of Functional Rare-Earth Metal-Organic Frameworks // *Chemistry A European J*. 2026. Vol. 32, No. 2. P. e03429.
138. Li B. et al. Exploiting the coordination chemistry of high-valent americium for actinide/lanthanide separations // *Commun Chem*. Nature Publishing Group, 2025. Vol. 8, No. 1. P. 260.
139. Hao H. et al. Redox assisted solvent extraction to enable highly efficient separation of cerium from other lanthanides: Experimental studies and DFT calculations // *Hydrometallurgy*. 2024. Vol. 225. P. 106264.
140. Nash K. L. Chapter 121 Separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides // *Lanthanides/Actinides: Chemistry*. Elsevier, 1994. Vol. 18. P. 197–238.
141. Смирнов А., Поляков Е., Нечаев А. *Металлургия редкоземельных металлов 2-е изд. Учебное пособие для вузов*. ЛитРес, 2020. 502 с.
142. Nakamura K. Effects of ionic radius and organic diluents on the equilibrium phenomena of some lanthanide thiocyanate-TBP adducts // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1969.
143. Liu T., Chen J. Extraction and separation of heavy rare earth elements: A review // *Separation and Purification Technology*. 2021. Vol. 276. P. 119263.
144. Николаев А. В., Рябинин А. И. О закономерностях распределения редкоземельных элементов между водными растворами азотной кислоты и трибутилфосфатом // *ДАН СССР*. 1968. Т. 181, № 5. С. 1146–1152.
145. Yoshida H. Solvent extraction studies of thiocyanate complex of the lanthanides // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1962. Vol. 24. P. 1257-1265.
146. Aardaneh K. et al. TBP and TBP impregnated Amberlite XAD-4 resin for radiochemical separation of ⁸⁸Y from Sr and Al // *J Radioanal Nucl Chem*. 2008. Vol. 275, No. 3. P. 665–669.

147. Jelinek L., Wei Y., Kumagai M. Separation of Electrochemically Generated Ce(IV) from Rare Earths(III) in Nitric Acid Media by TBP Impregnated Resin // Solvent Extraction and Ion Exchange. Taylor & Francis, 2006. Vol. 24, No. 5. P. 765–779.
148. Extraction chromatography of actinides // Ion-Exchange Chromatography and Related Techniques. Elsevier, 2024. P. 113–143.
149. Cecconie T., Freiser H. Extraction of tervalent lanthanides as hydroxide complexes with tri-n-octylphosphine oxide // Anal. Chem. 1990. Vol. 62, No. 6. P. 622–625.
150. Chaibou Yacouba A.-R. et al. Determination of optimum conditions for the extraction and separation of lanthanum, cerium, yttrium and thorium using Taguchi method // J Radioanal Nucl Chem. 2023. Vol. 332, No. 11. P. 4807–4818.
151. Grimes T. Features of the Thermodynamics of Trivalent Lanthanide/Actinide Distribution Reactions by Tri-n-octylphosphine Oxide and Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid // The Journal of Physical Chemistry B. 2014.
152. Shafer J. C. et al. Remediation of potentially acidified Hanford wastes using tri-n-octyl phosphine oxide extraction chromatographic materials // Separation and Purification Technology. 2018. Vol. 202. P. 157–164.
153. Liu D. et al. Synthesis and characterization of tri-n-octyl phosphine oxide impregnated pyrolytic carbon for efficient extraction of uranium (VI) in strongly acidic solution // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2025. Vol. 13, No. 3. P. 116611.
154. Костикова Г. В. и др. ЭКСТРАКЦИЯ СС ТРИИЗОАМИЛФОСФАТОМ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД. 1. ЭКСТРАКЦИЯ СС ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ // Радиохимия. 2005. Vol. 47, No. 2. P. 162–166.
155. Ma G.-N. et al. Study on the Extraction of Cerium(IV) from Nitric Acid Medium with tri-Isoamyl Phosphate // Journal of Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2022. Vol. 2022, No. 1. P. 7957370.
156. Dai L.M. et al. Solvent extraction of lanthanides with triisoamylphosphate and di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid from trichloroacetic acid and nitric acid solutions // Journal of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 311.
157. SASAKI Y., UMETANI S. Comparison of Four Bidentate Phosphoric and Diamide Compounds for the Extractability of Actinides // Journal of Nuclear Science and Technology. Taylor & Francis, 2006. Vol. 43, No. 7. P. 794–797.
158. Batchu N. K. et al. Structural effects of neutral organophosphorus extractants on solvent extraction of rare-earth elements from aqueous and non-aqueous nitrate solutions // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 255. P. 117711.
159. Peppard D. F. et al. Acidic esters of orthophosphoric acid as selective extractants for metallic cations—tracer studies // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1958. Vol. 7, No. 3. P. 276–285.

160. Михайличенко А. И., Пименова Р. М. Экстракция редкоземельных элементов ди-(2-этилгексил)-ортофосфорной кислотой из азотнокислых растворов // Радиохимия. 1969. Т. 11, № 1. С. 8–13.
161. Martínez-Montoya P. A. et al. Solid-liquid extraction for yttrium recovery using porous polymeric resin (XAD-7) functionalized with D2EHPA // Journal of Rare Earths. 2024. Vol. 42, No. 9. P. 1764–1773.
162. Pirom T. et al. Yttrium (III) Recovery with D2EHPA in Pseudo-Emulsion Hollow Fiber Strip Dispersion System // Sci Rep. Nature Publishing Group, 2018. Vol. 8, No. 1. P. 7627.
163. Thakur N. Separation of dysprosium and yttrium from yttrium concentrate using alkylphosphoric acid (DEHPA) and alkylphosphonic acid (EHEHPA PC 88A) as extractants // Solvent Extraction and Ion Exchange - SOLVENT EXTR ION EXCH. 2000. Vol. 18. P. 853–875.
164. Kao H.-C., Yen P.-S., Juang R.-S. Solvent extraction of La(III) and Nd(III) from nitrate solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester // Chemical Engineering Journal. 2006. Vol. 119, No. 2. P. 167–174.
165. Xie F. et al. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // Minerals Engineering. 2014. Vol. 56. P. 10–28.
166. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, No. 23. P. 7229–7273.
167. Wu D., Sun Y., Wang Q. Adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites // Journal of Hazardous Materials. 2013. Vol. 260. P. 409–419.
168. Xiong Y., Wang X., Li D. Synergistic Extraction and Separation of Heavy Lanthanide by Mixtures of Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic Acid and 2-Ethylhexyl Phosphinic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester // Separation Science and Technology. 2005. Vol. 40, No. 11. P. 2325–2336.
169. İnan S. et al. Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 181. P. 156–163.
170. Vögtle F., Weber E. Multidentate Acyclic Neutral Ligands and Their Complexation // Angewandte Chemie International Edition in English. 1979. Vol. 18, No. 10. P. 753–776.
171. Игнатьева Т. И. и др. ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОДАНДЫ. КИСЛОТНОСТЬ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОДАНДОВ С ФОСФИНИЛФЕНИЛЬНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ // ЖОХ. 1990. Т. 60, № 7. С. 1503–1506.
172. Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. и др. Влияние строения фосфорорганических подандов на экстракцию актинидов и лантанидов(III) из азотнокислых растворов // ЖОХ. 2022. Т. 92, № 11. С. 1754–1761.

173. Turanov A. N. et al. Extraction of U(VI), Th(IV), REE(III), and Sc(III) from Nitrate and Perchlorate Solutions with 1,5-bis[di(p-tolyl)phosphoryl]-3-oxapentane // *Radiohimiâ*. 2023. Vol. 65, No. 4. P. 310–316.
174. Safiulina A. M. et al. Phosphoryl containing acidic podands as extractants for recovery of f elements // *Russian Chemical Bulletin*. 2015. Vol. 64, No. 1. P. 161–168.
175. Safiulina A. M. et al. Liquid- and Solid-Phase Extraction of Uranium(VI), Thorium(IV), and Rare Earth Elements(III) from Nitric Acid Solutions Using Acid-Type Phosphoryl-Containing Podands // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64, No. 4. P. 536–542.
176. Varnek A. et al. “In Silico” Design of New Uranyl Extractants Based on Phosphoryl-Containing Podands: QSPR Studies, Generation and Screening of Virtual Combinatorial Library, and Experimental Tests // *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*. 2004. Vol. 44, No. 4. P. 1365–1382.
177. Полякова И. Н. и др. Фосфорилподанды $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($n = 0-5$): комплексообразование и экстракция редкоземельных элементов. Кристаллические структуры $[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, x = 1.99; \text{Ln} = \text{Eu}, x = 1; \text{Ln} = \text{Er}, x = 6.5; \text{Ln} = \text{Lu}, x = 6$) и $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}$) // *Ж. неорганической химии*. 2018. Vol. 63, No. 10. P. 1353–1361.
178. Криворотко Е. Р. и др. Бис (дифенилфосфорилметилловые) эфиры олигоэтиленгликолей $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($n = 1-3$): комплексообразование и экстракция редкоземельных элементов. Кристаллическая структура $[\text{NdL}_3(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ // *Журнал неорганической химии*. 2016. Vol. 61, No. 3.
179. Баулин В. Е. и др. Комплексные соединения Nd, Er, Eu с 1,6- бис (дифенилфосфорил)-2,5-диоксагексаном (L). Кристаллическая структура $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_3]$ // *Ж. неорганической химии*. 2015. Vol. 60, No. 7. P. 929–934.
180. Туранов А. Н. и др. Экстракция следовых количеств золота фосфорилсодержащими подандами // *Журнал Неорганической Химии*. 1995. Т. 40, № 11. С. 1926–1930.
181. Туранов А. Н. и др. Экстракция скандия из хлоридных растворов фосфорилсодержащими подандами // *Журнал Неорганической Химии*. 1995. Т. 40, № 5. С. 861–865.
182. Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. Экстракция рения(VII) фосфорилсодержащими подандами // *Журнал Неорганической Химии*. 2006. Vol. 51, No. 4. P. 735–742.
183. Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. Экстракция нитратов редкоземельных элементов фосфорилсодержащими подандами // *Журнал Неорганической Химии*. 2006. Т. 51, № 11. С. 1942–1948.
184. Turanov A. N., Karandashev V. K., Baulin V. E. EXTRACTION OF METAL SPECIES FROM HNO_3 SOLUTIONS BY PHOSPHORYL-CONTAINING

- PODANDS // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999. Vol. 17, No. 3. P. 525–552.
185. Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. Экстракция U(VI), Th(IV) и РЗЭ фосфорил- и карбонилсодержащими подандами из азотнокислых растворов // Радиохимия. 2007. Vol. 49, No. 3. P. 226–232.
 186. Turanov A. N. et al. Extraction of lanthanides(III) from Perchlorate Solutions with Carbamoyl- and Phosphorylmethoxymethylphosphine Oxides and Tetrabutyl diglycolamide // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2019. Vol. 37, No. 1. P. 65–80.
 187. Varnek A. A., Morosi G., Gamba A. Molecular modelling of organophosphorus podands and their complexes with alkali metal cations // Journal of Physical Organic Chemistry. 1992. Vol. 5, No. 3. P. 109–118.
 188. Храмов А. Н., Гарифзянов А. Р., Торопова В. Ф. Уранилселективные электроды на основе ациклических олигоэфиров с фосфонатными концевыми группами // Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49, № 10. С. 1124–1126.
 189. Kirsanov D. et al. Potentiometric Sensor Array for Analysis of Complex Rare Earth Mixtures // Electroanalysis. 2012. Vol. 24, No. 1. P. 121–130.
 190. Weidel H., Cobenzl A. Über Derivate der Cinchoninsäure und des Chinolins // Monatshefte für Chemie. 1880. Vol. 1, No. 1. P. 844–868.
 191. Manske R. H. F., Kulka M. The Skraup Synthesis of Quinolines // Organic Reactions. Wiley, 2011. P. 59–98.
 192. Shen A.-Y., Wu S.-N., Chiu C.-T. Synthesis and Cytotoxicity Evaluation of Some 8-Hydroxyquinoline Derivatives // Journal of Pharmacy and Pharmacology. 1999. Vol. 51, No. 5. P. 543–548.
 193. Song Y. et al. 8-Hydroxyquinoline: a privileged structure with a broad-ranging pharmacological potential // MedChemComm. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 6, No. 1. P. 61–74.
 194. Abah L. O. et al. Highlights of the chemistry and pharmacological potential of 8-hydroxyquinoline: a review // Discov. Chem. 2025. Vol. 2, No. 1. P. 174.
 195. Li L. et al. Discovery of Novel 8-Hydroxyquinoline Derivatives with Potent In Vitro and In Vivo Antifungal Activity // J. Med. Chem. American Chemical Society, 2023. Vol. 66, No. 23. P. 16364–16376.
 196. Krawczyk M. et al. Synthesis of 8-hydroxyquinoline glycoconjugates and preliminary assay of their β 1,4-GalT inhibitory and anti-cancer properties // Bioorganic Chemistry. 2019. Vol. 84. P. 326–338.
 197. Southcott L., Orvig C. Inorganic radiopharmaceutical chemistry of oxine // Dalton Transactions. 2021. Vol. 50, No. 45. P. 16451–16458.
 198. Gasparin C. B., Pilger D. A. 8-Hydroxyquinoline, Derivatives and Metal-Complexes: A Review of Antileukemia Activities // ChemistrySelect. 2023. Vol. 8, No. 9. P. e202204219.

199. Huang X.-Q. et al. Anticancer activity of 8-hydroxyquinoline-triphenylphosphine rhodium(III) complexes targeting mitophagy pathways // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2024. Vol. 272. P. 116478.
200. Wu R.-C. et al. Synthesis and antitumor mechanisms of two new 8-hydroxyquinoline platinum(II) derivatives // *New J. Chem. The Royal Society of Chemistry*, 2025. Vol. 49, No. 16. P. 6561–6567.
201. Feng X.-J. et al. Corrosion Inhibition Studies of 8-Hydroxyquinoline Derivatives for N80 Steel in a 1.0 M HCl Solution: Experimental, Computational Chemistry, and Quantitative Structure–Activity Relationship Studies // *Langmuir. American Chemical Society*, 2023. Vol. 39, No. 1. P. 519–532.
202. Wu J. et al. Design, characteristics, and theoretical analyses of 8-hydroxyquinoline derivatives with different heteroatoms as effective corrosion inhibitors // *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Vol. 304. P. 127929.
203. Wei K. et al. In Situ synthesis of ZIF-8 loaded with 8-hydroxyquinoline composite via a host-guest nanoconfinement strategy for high-performance corrosion protection // *Corrosion Science*. 2024. Vol. 227. P. 111731.
204. Vaghefinazari B. et al. Exploring the corrosion inhibition mechanism of 8-hydroxyquinoline for a PEO-coated magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2022. Vol. 203. P. 110344.
205. Berdimurodov E. et al. 8-Hydroxyquinoline is key to the development of corrosion inhibitors: An advanced review // *Inorganic Chemistry Communications*. 2022. Vol. 144. P. 109839.
206. Chiter F. et al. On the identification of favourable factors for corrosion inhibition of aluminium by 8-hydroxyquinoline and its derivatives: DFT and electrochemical studies // *Corrosion Science*. 2024. Vol. 233. P. 112104.
207. Chen X. et al. 8-Hydroxyquinoline esterified-demethylation of low-molecular-weight lignin for the removal of Cr(VI) ion from wastewater // *Separation and Purification Technology*. 2025. Vol. 372. P. 133528.
208. Ghamari F. et al. Novel polyaniline/8-hydroxyquinoline composite electrode materials for simultaneous electrochemical removal of heavy metal ions from water resources // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10, No. 6. P. 108830.
209. Huang Q. et al. Tailoring the surface of Zr-MOFs with 8-hydroxyquinoline for enhanced and selective gallium recovery: Adsorption performance and mechanistic investigation // *Chemical Engineering Journal*. 2025. Vol. 523. P. 168889.
210. Gurnani V., Singh A. K., Venkataramani B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 2003. Vol. 485, No. 2. P. 221–232.

211. Barros F. C. F. et al. Removal of Copper, Nickel and Zinc Ions from Aqueous Solution by Chitosan-8-Hydroxyquinoline Beads // *CLEAN Soil Air Water*. 2008. Vol. 36, No. 3. P. 292–298.
212. Kosa S. A., Al-Zhrani G., Abdel Salam M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 181–182. P. 159–168.
213. Abdel Salam M., Al-Zhrani G., Kosa S. A. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline: Kinetic study // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20, No. 2. P. 572–580.
214. Guo W. et al. Synthesis and application of 8-hydroxyquinoline modified magnetic mesoporous carbon for adsorption of multivariate metal ions from aqueous solutions // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 21. P. 340–349.
215. Dahaghin Z., Mousavi H. Z., Sajjadi S. M. Synthesis and Application of Magnetic Graphene Oxide Modified with 8-Hydroxyquinoline for Extraction and Preconcentration of Trace Heavy Metal Ions // *ChemistrySelect*. 2017. Vol. 2, No. 3. P. 1282–1289.
216. Siakalli C. et al. Hydroxyquinoline-functionalised aza-crown macrocycles for lanthanide coordination // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, 2026. Vol. 55, No. 8. P. 3413–3421.
217. Melegari M. et al. Tailoring the Use of 8-Hydroxyquinolines for the Facile Separation of Iron, Dysprosium and Neodymium // *ChemSusChem*. 2024. Vol. 17, No. 21. P. e202400286.
218. Czakis-Sulikowska D., Pustelnik N. Solvent Extraction of Heavy Lanthanides(III) with 5,7-Dibromo-8-hydroxyquinoline from Aqueous Perchlorate Solution // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2003. Vol. 21, No. 5. P. 751–762.
219. Czakis-Sulikowska D. et al. Extraction studies on the formation of La(III), Gd(III) and Lu(III) species with 5,7-dihalogeno derivatives of 8-hydroxyquinoline // *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. Vol. 300–301. P. 234–237.
220. Gaber M. S., Salah B. A., Kandil A. T. Adsorption of yttrium(III), neodymium(III), gadolinium(III), samarium(III), and lutetium(III) ions using 8-hydroxyquinoline intercalated bentonite // *Desalination and Water Treatment*. 2023. Vol. 282. P. 127–138.
221. Salah B. A., Gaber M. S., Kandil A. T. The Removal of Uranium and Thorium from Their Aqueous Solutions by 8-Hydroxyquinoline Immobilized Bentonite // *Minerals*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Vol. 9, No. 10. P. 626.

222. Billard I., Ouadi A., Gaillard C. Liquid–liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding // *Anal Bioanal Chem.* 2011. Vol. 400, No. 6. P. 1555–1566.
223. Xiao J., Chen G., Li N. Ionic Liquid Solutions as a Green Tool for the Extraction and Isolation of Natural Products // *Molecules. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2018. Vol. 23, No. 7. P. 1765.
224. Yudaev P. A., Chistyakov E. M. Ionic Liquids as Components of Systems for Metal Extraction // *ChemEngineering. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2022. Vol. 6, No. 1. P. 6.
225. Arenas-Fernández P., Suárez I., Coto B. Liquid-liquid extraction of polyaromatic compounds with ionic liquid. A theoretical and experimental approach // *Separation and Purification Technology.* 2022. Vol. 303. P. 122160.
226. Yin M. et al. Liquid-liquid extraction and separation mechanism of aromatics and alkanes by ionic liquids // *Separation and Purification Technology.* 2025. Vol. 366. P. 132668.
227. Janssen C. H. C. et al. Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application // *International Reviews in Physical Chemistry.* 2015. Vol. 34, No. 4. P. 591–622.
228. Cocalia V. A. et al. Separations of Metal Ions Using Ionic Liquids: The Challenges of Multiple Mechanisms // *Tsinghua Science & Technology.* 2006. Vol. 11, No. 2. P. 188–193.
229. Михлин Е. Б. и др. Экстракция редкоземельных элементов смесями соли четвертичного аммониевого основания и трибутилфосфата из нитратных растворов // *Радиохимия.* 1977. Т. 19, № 3. С. 294–301.
230. Справочник по экстракции Т. 2 - Межов Э.А. 1977.
231. Степанов С. И., Чекмарев А. М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. ИздАТ, 2004. 347 с.
232. Majdan M., Kolarik Z. Synergistic Extraction of Lanthanides(iii) by Trioctylmethylammonium Nitrate and Tributyl Phosphate // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* Taylor & Francis, 1993. Vol. 11, No. 2. P. 331–348.
233. Domańska U., Rękawek A. Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions Using Imidazolium Based Ionic Liquids // *J Solution Chem.* 2009. Vol. 38, No. 6. P. 739–751.
234. de los Ríos A. P. et al. On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions // *Separation and Purification Technology.* 2012. Vol. 97. P. 150–157.
235. Yu T. et al. Prediction of the Liquid–Liquid Extraction Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids for the Extraction of Aromatics from Aliphatics // *Journal of Chemical Information and Modeling.* 2021. Vol. 61, No. 7. P. 3376–3385.

236. Domańska U., Rękawek A. Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions Using Imidazolium Based Ionic Liquids // *J Solution Chem.* 2009. Vol. 38, No. 6. P. 739–751.
237. de los Ríos A. P. et al. Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids // *J. Chem. Eng. Data.* American Chemical Society, 2010. Vol. 55, No. 2. P. 605–608.
238. Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water // *Water Research.* Pergamon, 2011. Vol. 45, No. 15. P. 4601–4614.
239. de los Ríos A. P. et al. On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions // *Separation and Purification Technology.* 2012. Vol. 97. P. 150–157.
240. Application of ionic liquids for metal dissolution and extraction // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* Elsevier, 2018. Vol. 61. P. 388–397.
241. Selective extraction of heavy metals (Fe, Co, Ni) from their aqueous mixtures by Task-Specific salicylate functionalized imidazolium based ionic liquid // *Journal of Cleaner Production.* Elsevier, 2022. Vol. 344. P. 131119.
242. Lee J. et al. Ionic Liquids-Assisted Solvent Extraction of Precious Metals from Chloride Solutions // *Separation & Purification Reviews.* Taylor & Francis, 2023. Vol. 52, No. 3. P. 242–261.
243. Paiva A. P., Nogueira C. A. Ionic Liquids in the Extraction and Recycling of Critical Metals from Urban Mines // *Waste Biomass Valor.* 2021. Vol. 12, No. 4. P. 1725–1747.
244. Stojanovic A., Keppler B. K. Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals // *Separation Science and Technology.* 2012. Vol. 47, No. 2. P. 189–203.
245. Maria L. et al. Improving the selective extraction of lanthanides by using functionalised ionic liquids // *Separation and Purification Technology.* 2020. Vol. 237. P. 116354.
246. Quijada-Maldonado E., Romero J. Solvent extraction of rare-earth elements with ionic liquids: Toward a selective and sustainable extraction of these valuable elements // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.* 2021. Vol. 27. P. 100428.
247. Alguacil F. J., Robla J. I., Rodriguez Largo O. Recent Uses of Ionic Liquids in the Recovery and Utilization of Rare Earth Elements // *Minerals.* Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2024. Vol. 14, No. 7. P. 734.
248. Turanov A. N., Karandashev V. K., Boltoeva M. Solvent extraction of intra-lanthanides using a mixture of TBP and TODGA in ionic liquid // *Hydrometallurgy.* 2020. Vol. 195. P. 105367.
249. Liu J. et al. Efficient and Selective Uranium Extraction From Seawater by Imidazolium-Based Poly (Ionic Liquid)s // *Applied Organometallic Chemistry.* 2026. Vol. 40, No. 6. P. e70586.

250. Smiglak M. et al. Ionic liquids for energy, materials, and medicine // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, No. 66. P. 9228–9250.
251. Egorova K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117, No. 10. P. 7132–7189.
252. Qureshi Z. S., Deshmukh K. M., Bhanage B. M. Applications of ionic liquids in organic synthesis and catalysis // *Clean Techn Environ Policy.* 2014. Vol. 16, No. 8. P. 1487–1513.
253. Steinrück H.-P., Wasserscheid P. Ionic Liquids in Catalysis // *Catal Lett.* 2015. Vol. 145, No. 1. P. 380–397.
254. McNeice P., C. Marr P., C. Marr A. Basic ionic liquids for catalysis: the road to greater stability // *Catalysis Science & Technology.* Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 11, No. 3. P. 726–741.
255. Shang F. et al. Theoretical Study on the Key Influence of Ionic Liquid on the Synthesis Method of HMX by DPT // *J. Chem. Inf. Model.* American Chemical Society, 2025. Vol. 65, No. 5. P. 2592–2601.
256. Liu J. et al. Application of ionic liquids in analytical chemistry // *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 2005. Vol. 24, No. 1. P. 20–27.
257. Ho T. D. et al. Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives // *Anal. Chem.* American Chemical Society, 2014. Vol. 86, No. 1. P. 262–285.
258. Trujillo-Rodríguez M. J. et al. Advances of Ionic Liquids in Analytical Chemistry // *Anal. Chem.* American Chemical Society, 2019. Vol. 91, No. 1. P. 505–531.
259. Zhao H. et al. Highly Electrically Conductive Polyiodide Ionic Liquid Cathode for High-Capacity Dual-Plating Zinc–Iodine Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2024. Vol. 146, No. 10. P. 6744–6752.
260. Galdino N. M. et al. Biosensors Based on Graphene Oxide Functionalized with Benzothiadiazole-Derived Ligands for the Detection of Cholesterol // *ACS Appl Bio Mater.* 2023. Vol. 6, No. 7. P. 2651–2666.
261. Faden L.-P. et al. Sc, Zr, Hf, and Mn Metal Nanoparticles: Reactive Starting Materials for Synthesis Near Room Temperature // *Inorg Chem.* 2024. Vol. 63, No. 2. P. 1020–1034.
262. Maji T. K., Matsuda R., Kitagawa S. A flexible interpenetrating coordination framework with a bimodal porous functionality // *Nature Materials.* 2007. Vol. 6. P. 142–148.
263. Abrahams B. F. et al. Assembly of porphyrin building blocks into network structures with large channels // *Nature.* 1994. Vol. 369. P. 727–729.
264. Yaghi O. M., Li G., Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework // *Nature.* Nature Publishing Group, 1995. Vol. 378, No. 6558. P. 703–706.

265. Krishna R., van Baten J. M. A comparison of the CO₂ capture characteristics of zeolites and metal–organic frameworks // *Separation and Purification Technology*. 2012. Vol. 87. P. 120–126.
266. Rangnekar N. et al. Zeolite membranes – a review and comparison with MOFs // *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, No. 20. P. 7128–7154.
267. Mondino G. et al. Production of MOF Adsorbent Spheres and Comparison of Their Performance with Zeolite 13X in a Moving-Bed TSA Process for Postcombustion CO₂ Capture // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. Vol. 59, No. 15. P. 7198–7211.
268. Chen G. et al. Zeolites and metal–organic frameworks for gas separation: the possibility of translating adsorbents into membranes // *Chem. Soc. Rev.* The Royal Society of Chemistry, 2023. Vol. 52, No. 14. P. 4586–4602.
269. Patra K., Pal H. Lanthanide-based metal–organic frameworks (Ln-MOFs): synthesis, properties and applications // *RSC Sustainability*. Royal Society of Chemistry, 2025. Vol. 3, No. 2. P. 629–660.
270. Zhao S.-N. et al. Luminescent Lanthanide MOFs: A Unique Platform for Chemical Sensing // *Materials*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2018. Vol. 11, No. 4. P. 572.
271. Wang X. et al. Luminescent sensing platforms based on lanthanide metal–organic frameworks: Current strategies and perspectives // *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. Vol. 497. P. 215454.
272. Biswas S., Neugebauer P. Lanthanide-Based Metal-Organic-Frameworks for Proton Conduction and Magnetic Properties // *Eur J Inorg Chem*. 2021. Vol. 2021, No. 45. P. 4610–4618.
273. Espallargas G. M., Coronado E. Magnetic functionalities in MOFs: from the framework to the pore // *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 47, No. 2. P. 533–557.
274. Aziz K. H. H. et al. Adsorptive removal of toxic heavy metals from aquatic environment by metal organic framework (MOF): A review // *Journal of Water Process Engineering*. 2025. Vol. 70. P. 106867.
275. Zhang Y. et al. Current research status of MOF materials for catalysis applications // *Molecular Catalysis*. 2024. Vol. 555. P. 113851.
276. Ji G. et al. A luminescent lanthanide MOF for selectively and ultra-high sensitively detecting Pb²⁺ ions in aqueous solution // *J. Mater. Chem. A*. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 5, No. 21. P. 10200–10205.
277. Jing X. et al. Facile synthesis of a fluorescent probe based on a terbium-based metal–organic framework for selective detection of Fe(III) and Al(III) // *New J. Chem.* The Royal Society of Chemistry, 2023. Vol. 47, No. 29. P. 13619–13625.
278. Du Y. et al. A multi-responsive chemosensor for highly sensitive and selective detection of Fe³⁺, Cu²⁺, CrO₄²⁻ and nitrobenzene based on a luminescent

- lanthanide metal–organic framework // Dalton Transactions. 2020. Vol. 49, No. 37. P. 13003–13016.
279. Pal T. K. Metal–organic framework (MOF)-based fluorescence “turn-on” sensors // Materials Chemistry Frontiers. Royal Society of Chemistry, 2023. Vol. 7, No. 3. P. 405–441.
 280. Dutta A. et al. Luminescent sensing of nitroaromatics by crystalline porous materials // CrystEngComm. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 22, No. 45. P. 7736–7781.
 281. Wang L. et al. Detection of polychlorinated benzenes (persistent organic pollutants) by a luminescent sensor based on a lanthanide metal–organic framework // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 5, No. 11. P. 5541–5549.
 282. Hu M.-L. et al. Sensing organic analytes by metal–organic frameworks: a new way of considering the topic // Inorganic Chemistry Frontiers. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 7, No. 7. P. 1598–1632.
 283. Mohan B. et al. Advanced luminescent metal–organic framework (MOF) sensors engineered for urine analysis applications // Coordination Chemistry Reviews. 2024. Vol. 519. P. 216090.
 284. Zhu X. et al. Lanthanide-Anchored Hydrogen-Bonded Organic Frameworks for Luminescent Sensing // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2026. Vol. 18, No. 17. P. 23922–23948.
 285. Wu N., Bo C., Guo S. Luminescent Ln-MOFs for Chemical Sensing Application on Biomolecules // ACS Sens. American Chemical Society, 2024. Vol. 9, No. 9. P. 4402–4424.
 286. McKinlay A. C. et al. BioMOFs: Metal–Organic Frameworks for Biological and Medical Applications // Angewandte Chemie International Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. Vol. 49, No. 36. P. 6260–6266.
 287. Ahmadi M. et al. An investigation of affecting factors on MOF characteristics for biomedical applications: A systematic review // Heliyon. Elsevier, 2021. Vol. 7, No. 4. P. e06914.
 288. Al Sharabati M., Sabouni R., Husseini G. A. Biomedical Applications of Metal–Organic Frameworks for Disease Diagnosis and Drug Delivery: A Review // Nanomaterials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 12, No. 2. P. 277.
 289. Wang A. et al. Biomedical Metal–Organic Framework Materials: Perspectives and Challenges // Advanced Functional Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2024. Vol. 34, No. 43. P. 2308589.
 290. Wu M.-X., Yang Y.-W. Metal–Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy // Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2017. Vol. 29, No. 23. P. 1606134.
 291. Yang J. et al. Multifunctional metal-organic framework (MOF)-based nanoplatforms for cancer therapy: from single to combination therapy // Theranostics. 2023. Vol. 13, No. 1. P. 295–323.

292. Bieniek A. et al. MOF materials as therapeutic agents, drug carriers, imaging agents and biosensors in cancer biomedicine: Recent advances and perspectives // *Progress in Materials Science*. 2021. Vol. 117. P. 100743.
293. Li B. et al. Robust lanthanide metal–organic frameworks with “all-in-one” multifunction: efficient gas adsorption and separation, tunable light emission and luminescence sensing // *J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 9, No. 10. P. 3429–3439.
294. Ay B. et al. Crystal structures, gas storage and magnetic properties of lanthanide-organic frameworks built up from dicarboxylates, $[\text{Ln}_2(2,5\text{-pydc})_2(2,5\text{-pipdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$) and $(\text{H}_2\text{pip})_n[\text{Ln}_2(2,6\text{-pydc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Sm}$) // *Polyhedron*. 2022. Vol. 226. P. 116110.
295. Wang W.-M. et al. A $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$ cluster-based lanthanide metal–organic framework (MOF) catalyst for the highly efficient conversion of CO_2 with propargylic alcohols and aziridines // *Catalysis Today*. 2024. Vol. 425. P. 114359.
296. Dang G. H. et al. A Cerium-Containing Metal-Organic Framework: Synthesis and Heterogeneous Catalytic Activity toward Fenton-Like Reactions // *ChemPlusChem*. 2019. Vol. 84, No. 8. P. 1046–1051.
297. Tran Y. B. N., Nguyen P. T. K. Lanthanide metal–organic frameworks for catalytic oxidation of olefins // *New Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45, No. 4. P. 2090–2102.
298. Chai H.-M. et al. Syntheses, structures of three Ln-MOFs ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Dy}$), fluorescent sensing Fe^{3+} and MnO_4^- of La-MOF film, and magnetic properties of Dy-MOF // *Journal of Molecular Structure*. 2024. Vol. 1296. P. 136894.
299. Liu K. et al. Constraining and Tuning the Coordination Geometry of a Lanthanide Ion in Metal-Organic Frameworks: Approach toward a Single-Molecule Magnet // *Inorg Chem*. 2015. Vol. 54, No. 21. P. 10224–10231.
300. Manna F. et al. Lanthanide-Based Metal–Organic Frameworks with Single-Molecule Magnet Properties // *Magnetochemistry*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Vol. 9, No. 7. P. 190.
301. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. Москва: Госхимиздат, 1958. 187 с.
302. Neese F. Software Update: The ORCA Program System—Version 6.0 // *WIREs Comput Mol Sci*. 2025. Vol. 15, No. 2. P. e70019.
303. Grimme S. et al. r2SCAN-3c: A “Swiss army knife” composite electronic-structure method // *The Journal of Chemical Physics*. 2026. Vol. 154, No. 6. P. 064103.
304. Stephens P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // *The Journal of Physical Chemistry*. 1994. Vol. 98, No. 45. P. 11623–11627.

305. Pantazis D. A., Neese F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for the Actinides // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2011. Vol. 7, No. 3. P. 677–684.
306. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2005. Vol. 7, No. 18. P. 3297–3305.
307. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J Comput Chem*. 2011. Vol. 32, No. 7. P. 1456–1465.
308. Inc B. A. Bruker APEX2(V.2008, 5-1) and SAINT (V. 7.60A). Madison: Bruker AXS Inc., 2007.
309. Sheldrick G. M. SADABS, Programs for Scaling and Absorption Correction of Area Detector Data // *SADABS, Programs for Scaling and Absorption Correction of Area Detector Data*. 1997.
310. Sheldrick G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. 2015. Vol. 71, No. 1. P. 3–8.
311. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015. Vol. 71. P. 3–8.
312. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. Vol. 60, No. 2. P. 309–319.
313. Dubinin M. M. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. New York: Academic Press, 1975. 1–70 p.
314. Efimov N. N. et al. Dynamic Magnetic Susceptibility Method in Studies of Coordination Compounds // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2024. Vol. 50, No. 7. P. 413–428.
315. Ткаченко С. Е. и др. Влияние уходящей группы на реакционную способность окисей галогенметилдифенилфосфинов в реакции Вильямсона // *Журнал Общей Химии*. 1988. Т. 58, № 3. С. 531–536.
316. Solov'ev V. P., Tsivadze A. Yu. Supramolecular complexes: Determination of stability constants on the basis of various experimental methods // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. Springer, 2015. Vol. 51, No. 1. P. 1–35.
317. Solov'ev V. P. The CHEMEQUI program for computations of equilibrium constants and related quantities from experimental results of UV–Vis, IR and NMR spectroscopy, calorimetry, potentiometry and conductometry. Solov'ev, V. P.
318. Tsebrikova G. S. et al. Complexation of the new tetrakis[methyl(diphenylphosphorylated)] cyclen derivative with transition metals: First examples of octacoordinate zinc(II) and cobalt(II) complexes with cyclen molecules // *Inorganica Chimica Acta*. 2018. Vol. 478. P. 250–259.

319. George S. et al. Determination of successive complexation constants in an ionic liquid: complexation of UO_2^{2+} with NO_3^- in *c*-4-mintf2n studied by uv-v is spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry B*. 2010. Vol. 114, No. 12. P. 4276–4282.
320. Ivanova I. S. et al. Effect of the [2-(diphenylphosphorylmethoxy)phenyl]diphenylphosphine oxide derivative structures on the extraction and ion-selective properties toward rare-earth elements // *Russian Chemical Bulletin*. 2020. Vol. 69, No. 7. P. 1336–1343.
321. Buck R. P., Lindner E. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes (IUPAC recommendations 1994) // *Pure and Applied Chemistry*. 1994. Vol. 66, No. 12. P. 2527–2536.
322. Cammann K. Working with Ion-Selective Electrodes: Chemical Laboratory Practice. 1980. 226 p.
323. Саввин Р. Б. Органические реагенты группы Арсеназо III. Москва: Атомиздат, 1971.
324. Bellamy L. J. The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. London: Methuen & Co. LTD, JHN Wiley & Sons, Inc., 1954. 590 p.
325. Panak P. J., Geist A. Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands // *Chemical Reviews*. 2013. Vol. 113, No. 2. P. 1199–1236.
326. Steppert M. et al. Direct nano ESI time-of-flight mass spectrometric investigations on lanthanide BTP complexes in the extraction-relevant diluent 1-octanol // *New Journal of Chemistry*. 2009. Vol. 33, No. 12. P. 2437–2442.
327. Solov'ev V., Varnek A. Thermodynamic radii of lanthanide ions derived from metal–ligand complexes stability constants // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2020. Vol. 98, No. 1–2. P. 69–78.
328. Solov'ev V. P. et al. Thermodynamics and selectivity of the complexation of 1,13-dibenzo-24-crown-8 with salts of alkali and alkali-earth cations in acetonitrile: PhD Thesis. 1992. 830–834 p.
329. Solov'ev V. P. et al. Thermodynamics and selectivity of complexation of lithium and sodium thiocyanates with phosphorus-containing podands and compounds modeling the terminal groups of these podands // *Russian Chemical Bulletin*. 1994. Vol. 43, No. 9. P. 1493–1499.
330. Pettit G., Pettit L. IUPAC Stability Constants Database.
331. Soliman M., Khatab M. No Title // *Bull. Soc. Chim. Fr*. 1991. Vol. 128. P. 894.
332. Rakhimov K., Khamraev T., Muftakhov A. No Title // *Uzbeksk. Khim. Zh.* 1972. Vol. 2. P. 29.
333. Kirsanov D. et al. A combination of dynamic measurement protocol and advanced data treatment to resolve the mixtures of chemically similar analytes with potentiometric multisensor system // *Talanta*. Elsevier, 2014. Vol. 119. P. 226–231.
334. Abu-Dalo M. A. et al. Preparation and evaluation of new uranyl imprinted polymer electrode sensor for uranyl ion based on uranyl–carboxybezotriazole

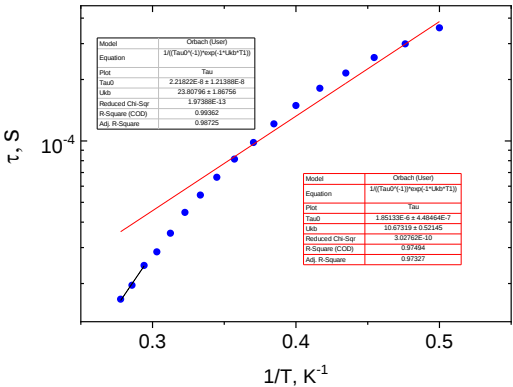
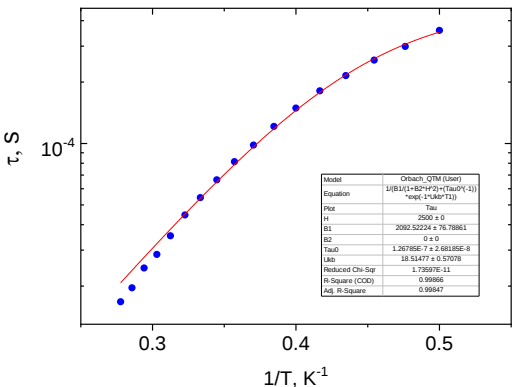
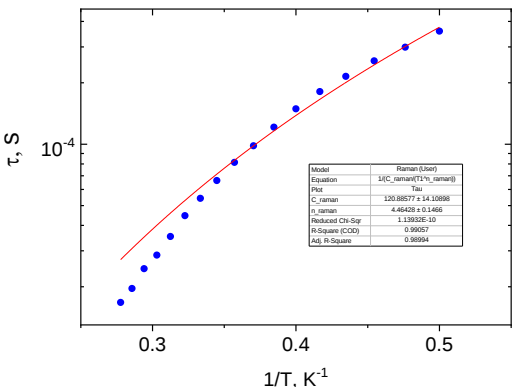
- complex in pvc matrix membrane // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. Vol. 227. P. 336–345.
335. Yang F. et al. A comparative study of ionic liquids and a conventional organic solvent on the extraction of rare-earth ions with TOPO // *Solvent Extraction Research and Development, Japan*. 2013. Vol. 20. P. 225–232.
336. Binnemans K. Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids // *Chemical Reviews*. 2007. Vol. 107, No. 6. P. 2592–2614.
337. Mehdi H. et al. Imidazolium ionic liquids as solvents for cerium(IV)-mediated oxidation reactions // *Journal of Organic Chemistry*. 2007. Vol. 72, No. 2. P. 517–524.
338. Туранов А. Н. и др. Экстракция редкоземельных элементов и скандия амидами 2-фосфорилфеноксисукусных кислот в присутствии ионной жидкости // *Журнал Неорганической Химии*. 2016. Т. 61, № 3. С. 396–402.
339. Туранов А. Н. и др. Экстракция редкоземельных элементов 2-[2'-(метоксидифенилфосфорил)фенилдиазенил]-4- трет- бутилфенолом в присутствии пикратов 1-бутил-3-метилимидазолия и триоктилметиламмония // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61, № 11.
340. Туранов А. Н. и др. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ФОСФОРИЛ-И КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОДАНДОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ ЛАНТАНОИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ - бис[(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ]ИМИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ // *Журнал Неорганической Химии*. 2024. Vol. 69, No. 11. P. 1614–1621.
341. Туранов А. Н. и др. Экстракция Актинидов И Лантанидов(iii) Из Азотнокислых Растворов Смесями 1,5-N,п'-Бис[(дифенилфосфинил)Ацетил(гексил)амино]пентана И Новой Несимметричной Фосфониево-Имидазольной Ионной Жидкости // *Журнал Неорганической Химии*. 2024. Vol. 69, No. 2. P. 229–237.
342. Ansari S. A., Mohapatra P. K. A review on solid phase extraction of actinides and lanthanides with amide based extractants // *Journal of Chromatography A*. 2017. Vol. 1499. P. 1–20.
343. Xiu T. et al. Complexation and extraction of trivalent actinides over lanthanides using highly soluble phenanthroline diamide ligands with different side chains // *Journal of Hazardous Materials*. 2024. Vol. 465. P. 133508.
344. Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P. A. S. SHAPE. Barcelona, 2013.
345. Kepert D. L. *Inorganic Stereochemistry*. New York: Springer Science & Business Media, 1982. 239 p.
346. Chan L. et al. Structural diversity in the series of lanthanide complexes [Ln(Ph₃PO)_n(NCS)₃] (n = 3, 4) // *Polyhedron*. 2022. Vol. 220. P. 115826.
347. Holmberg R. J. et al. Impact of the coordination environment on the magnetic properties of single-molecule magnets based on homo- and hetero-dinuclear

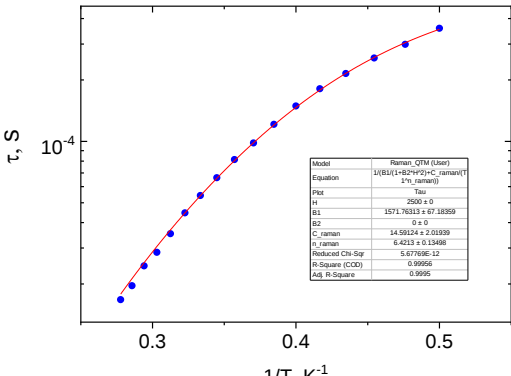
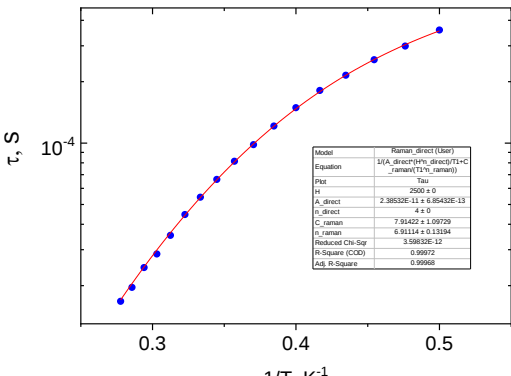
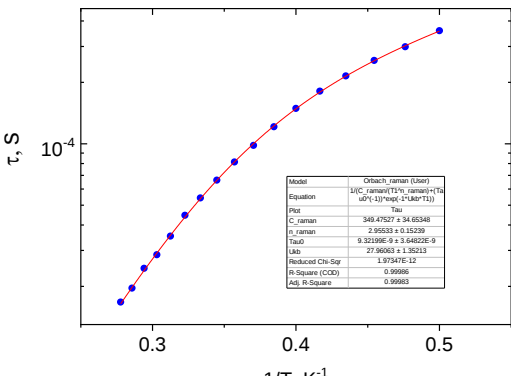
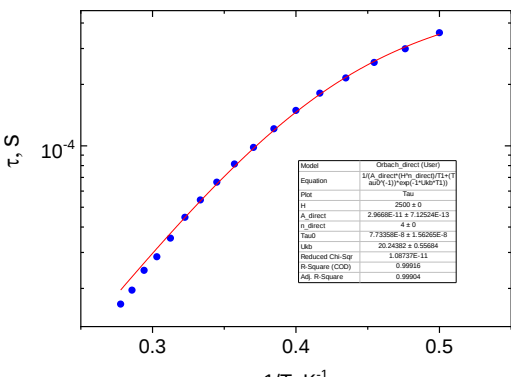
- terbium(III) heteroleptic tris(crownphthalocyaninate) // Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 45, No. 22. P. 9320–9327.
348. Gorbunova Yu. G. et al. NMR Spectroscopy—A Versatile Tool for Studying the Structure and Magnetic Properties of Paramagnetic Lanthanide Complexes in Solutions (Review) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. Vol. 66, No. 2. P. 202–216.
 349. Efimov N. N., Babeshkin K. A., Rotov A. V. Dynamic Magnetic Susceptibility Method in Studies of Coordination Compounds // Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya. 2024. Vol. 50, No. 6. P. 363–373.
 350. Pavlov A. A., Martynov A. G. NMR spectroscopy of paramagnetic metal complexes: current state // RUSS CHEM REV. 2026. Vol. 95, No. 6. P. RCR5220.
 351. Cotton S. A., Raithby P. R. Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry // Coordination Chemistry Reviews. 2017. Vol. 340. P. 220–231.
 352. Lorenz V. et al. A Surprising Solvent Effect on the Crystal Structure of an Anionic Lanthanide Sandwich Complex // Organometallics. American Chemical Society, 2007. Vol. 26, No. 26. P. 6681–6683.
 353. Alvarez S. Coordinating Ability of Anions, Solvents, Amino Acids, and Gases towards Alkaline and Alkaline-Earth Elements, Transition Metals, and Lanthanides // Chemistry – A European Journal. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 26, No. 19. P. 4350–4377.
 354. Mondal A. Sizeable Effect of Lattice Solvent on Field Induced Slow Magnetic Relaxation in Seven Coordinated CoII Complexes // Inorganic Chemistry. 2019. Vol. 58, No. 16. P. 10686–10693.
 355. Concepts // Supramolecular Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2009. P. 1–48.
 356. Peters et al. The chemical consequences of the gradual decrease of the ionic radius along the Ln-series // Coordination Chemistry Reviews. 2020. Vol. 406. P. 213146.
 357. Benmansour S., Gómez-García C. J., Hernández-Paredes A. The Complete Series of Lanthanoid-Chloranilate Lattices with Dimethylsulfoxide: Role of the Lanthanoid Size on the Coordination Number and Crystal Structure // Crystals. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 12, No. 2. P. 261.
 358. Li X.-Z., Tian C.-B., Sun Q.-F. Coordination-Directed Self-Assembly of Functional Polynuclear Lanthanide Supramolecular Architectures // Chem. Rev. American Chemical Society, 2022. Vol. 122, No. 6. P. 6374–6458.
 359. Bünzli J.-C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers // Journal of Coordination Chemistry. Taylor & Francis, 2014. Vol. 67, No. 23–24. P. 3706–3733.
 360. Tsebrikova G. S. et al. Cyclen-containing phosphonic acids as components of osteotropic ⁶⁸Ga radiopharmaceuticals // Russian Journal of General Chemistry. 2015. Vol. 85, No. 9. P. 2071–2079.

361. He Y. et al. Converting 3D rigid metal–organic frameworks (MOFs) to 2D flexible networks via ligand exchange for enhanced CO₂ /N₂ and CH₄ /N₂ separation // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, No. 79. P. 14716–14719.
362. Gavrikov A. V. et al. Yb³⁺ can be much better than Dy³⁺: SMM properties and controllable self-assembly of novel lanthanide 3,5-dinitrobenzoate-acetylacetonate complexes // *Dalton Transactions.* 2018. Vol. 47, No. 17. P. 6199–6209.
363. Kahn O. *Molecular Magnetism.* VCH Publishers, 1993. 380 p.
364. Ефимов Н. Н., Бабешкин К. А., Ротов А. В. Метод динамической магнитной восприимчивости в исследовании координационных соединений // *КХ.* 2024-е-07–15-е изд. 2024. Т. 50, № 7. С. 413–428.
365. Polyzou C. D. et al. “Switching on” the single-molecule magnet properties within a series of dinuclear cobalt(III)–dysprosium(III) 2-pyridyloximate complexes // *Dalton Transactions.* 2017. Vol. 46, No. 43. P. 14812–14825.
366. Rinehart J. D., Long J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets // *Chemical Science.* 2011. Vol. 2, No. 11. P. 2078.
367. Sugita M. et al. Static Magnetic-Field-Induced Phase Lag in the Magnetization Response of Tris(dipicolinato)lanthanides // *Inorganic Chemistry.* 2006. Vol. 45, No. 3. P. 1299–1304.
368. Petrosyants S. P. et al. Mononuclear Dysprosium Thiocyanate Complexes with 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline: Synthesis, Crystal Structures, SIM Behavior, and Solid-Phase Transformations // *European Journal of Inorganic Chemistry.* 2017. Vol. 2017, No. 29. P. 3561–3569.
369. Petrosyants S. P. et al. Towards comparative investigation of Er- and Yb-based SMMs: the effect of the coordination environment configuration on the magnetic relaxation in the series of heteroleptic thiocyanate complexes // *Dalton Transactions.* 2019. Vol. 48, No. 33. P. 12644–12655.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Аппроксимация зависимости τ от T для образца Yb 11

Зависимость времени релаксации τ от обратной температуры для комплекса 6 ($N = 2500$ Э, $T = 2-3.6$ К).	Функция аппроксимации, температурный диапазон и параметры наилучшей аппроксимации с указанием неопределенностей.																																
 <table border="1" data-bbox="368 533 531 629"> <thead> <tr> <th>Model</th> <th>Orbach (blue)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Equation</td> <td>$1/(\tau_0 \exp(\Delta E/kT))$</td> </tr> <tr> <td>Plot</td> <td>τ_0</td> </tr> <tr> <td>Tau0</td> <td>$2.21822E-8 \pm 1.21388E-8$</td> </tr> <tr> <td>Ln0</td> <td>-22.80796 ± 1.38796</td> </tr> <tr> <td>Reduced Chi-Sqr</td> <td>1.97588E-13</td> </tr> <tr> <td>R-Square (COD)</td> <td>0.99362</td> </tr> <tr> <td>Adj. R-Square</td> <td>0.98725</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1" data-bbox="579 667 742 763"> <thead> <tr> <th>Model</th> <th>Orbach (blue)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Equation</td> <td>$1/(\tau_0 \exp(\Delta E/kT))$</td> </tr> <tr> <td>Plot</td> <td>τ_0</td> </tr> <tr> <td>Tau0</td> <td>$1.85133E-6 \pm 4.46464E-7$</td> </tr> <tr> <td>Ln0</td> <td>-16.67319 ± 6.52146</td> </tr> <tr> <td>Reduced Chi-Sqr</td> <td>3.02702E-10</td> </tr> <tr> <td>R-Square (COD)</td> <td>0.97494</td> </tr> <tr> <td>Adj. R-Square</td> <td>0.97327</td> </tr> </tbody> </table>	Model	Orbach (blue)	Equation	$1/(\tau_0 \exp(\Delta E/kT))$	Plot	τ_0	Tau0	$2.21822E-8 \pm 1.21388E-8$	Ln0	-22.80796 ± 1.38796	Reduced Chi-Sqr	1.97588E-13	R-Square (COD)	0.99362	Adj. R-Square	0.98725	Model	Orbach (blue)	Equation	$1/(\tau_0 \exp(\Delta E/kT))$	Plot	τ_0	Tau0	$1.85133E-6 \pm 4.46464E-7$	Ln0	-16.67319 ± 6.52146	Reduced Chi-Sqr	3.02702E-10	R-Square (COD)	0.97494	Adj. R-Square	0.97327	Орбаховский механизм $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E/kT)$ $T = 3.4-3.6$ К $\Delta E/k = 24 \pm 2$ К $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-8}$ с $R^2 = 0.99362$ (черная линия) $T = 2.0-3.6$ К $\Delta E/k = 10.7 \pm 0.5$ К $\tau_0 = 1.9 \cdot 10^{-6} \pm 0.4 \cdot 10^{-6}$ с $R^2 = 0.97494$ (красная линия) <i>Неудовлетворительная сходимость</i>
Model	Orbach (blue)																																
Equation	$1/(\tau_0 \exp(\Delta E/kT))$																																
Plot	τ_0																																
Tau0	$2.21822E-8 \pm 1.21388E-8$																																
Ln0	-22.80796 ± 1.38796																																
Reduced Chi-Sqr	1.97588E-13																																
R-Square (COD)	0.99362																																
Adj. R-Square	0.98725																																
Model	Orbach (blue)																																
Equation	$1/(\tau_0 \exp(\Delta E/kT))$																																
Plot	τ_0																																
Tau0	$1.85133E-6 \pm 4.46464E-7$																																
Ln0	-16.67319 ± 6.52146																																
Reduced Chi-Sqr	3.02702E-10																																
R-Square (COD)	0.97494																																
Adj. R-Square	0.97327																																
 <table border="1" data-bbox="595 1227 758 1350"> <thead> <tr> <th>Model</th> <th>Orbach + QTM (blue)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Equation</td> <td>$1/(B(1/(1+B^2 \tau_0^2) + \tau_0^2) \exp(\Delta E/kT))$</td> </tr> <tr> <td>Plot</td> <td>τ_0</td> </tr> <tr> <td>n</td> <td>2500 ± 0</td> </tr> <tr> <td>B1</td> <td>2092.5223 ± 76.78861</td> </tr> <tr> <td>B2</td> <td>0 ± 0</td> </tr> <tr> <td>Tau0</td> <td>$1.26769E-7 \pm 2.68185E-8$</td> </tr> <tr> <td>Ln0</td> <td>-16.1477 ± 6.57078</td> </tr> <tr> <td>Reduced Chi-Sqr</td> <td>1.75597E-11</td> </tr> <tr> <td>R-Square (COD)</td> <td>0.99866</td> </tr> <tr> <td>Adj. R-Square</td> <td>0.99847</td> </tr> </tbody> </table>	Model	Orbach + QTM (blue)	Equation	$1/(B(1/(1+B^2 \tau_0^2) + \tau_0^2) \exp(\Delta E/kT))$	Plot	τ_0	n	2500 ± 0	B1	2092.5223 ± 76.78861	B2	0 ± 0	Tau0	$1.26769E-7 \pm 2.68185E-8$	Ln0	-16.1477 ± 6.57078	Reduced Chi-Sqr	1.75597E-11	R-Square (COD)	0.99866	Adj. R-Square	0.99847	Орбаховский механизм + QTM $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(-\Delta E/kT) + B$ $\Delta E/k = 18.5 \pm 0.6$ К $\tau_0 = 1.3 \cdot 10^{-7} \pm 0.3 \cdot 10^{-7}$ с $B = 2093 \pm 77$ с⁻¹ $R^2 = 0.99866$										
Model	Orbach + QTM (blue)																																
Equation	$1/(B(1/(1+B^2 \tau_0^2) + \tau_0^2) \exp(\Delta E/kT))$																																
Plot	τ_0																																
n	2500 ± 0																																
B1	2092.5223 ± 76.78861																																
B2	0 ± 0																																
Tau0	$1.26769E-7 \pm 2.68185E-8$																																
Ln0	-16.1477 ± 6.57078																																
Reduced Chi-Sqr	1.75597E-11																																
R-Square (COD)	0.99866																																
Adj. R-Square	0.99847																																
 <table border="1" data-bbox="584 1659 746 1742"> <thead> <tr> <th>Model</th> <th>Raman (blue)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Equation</td> <td>$1/C_{\text{Raman}}(T^{\text{nRaman}})$</td> </tr> <tr> <td>Plot</td> <td>τ_0</td> </tr> <tr> <td>C_Raman</td> <td>120.88577 ± 14.10898</td> </tr> <tr> <td>n_Raman</td> <td>4.46428 ± 0.1466</td> </tr> <tr> <td>Reduced Chi-Sqr</td> <td>1.13602E-10</td> </tr> <tr> <td>R-Square (COD)</td> <td>0.99057</td> </tr> <tr> <td>Adj. R-Square</td> <td>0.98984</td> </tr> </tbody> </table>	Model	Raman (blue)	Equation	$1/C_{\text{Raman}}(T^{\text{nRaman}})$	Plot	τ_0	C_Raman	120.88577 ± 14.10898	n_Raman	4.46428 ± 0.1466	Reduced Chi-Sqr	1.13602E-10	R-Square (COD)	0.99057	Adj. R-Square	0.98984	Рамановский механизм $\tau^{-1} = C_{\text{Raman}} T^{\text{n}_{\text{Raman}}}$ $C_{\text{Raman}} = 121 \pm 14$ с⁻¹К^{-n_{Raman}} $n_{\text{Raman}} = 4.46 \pm 0.15$ $R^2 = 0.99057$																
Model	Raman (blue)																																
Equation	$1/C_{\text{Raman}}(T^{\text{nRaman}})$																																
Plot	τ_0																																
C_Raman	120.88577 ± 14.10898																																
n_Raman	4.46428 ± 0.1466																																
Reduced Chi-Sqr	1.13602E-10																																
R-Square (COD)	0.99057																																
Adj. R-Square	0.98984																																

 <table><tr><th colspan="2">Model</th><th>Raman_QTM (User)</th></tr><tr><td>Equation</td><td>1/(B1*(1+exp((T-T0)/C_raman)))</td><td></td></tr><tr><td>Plot</td><td>tau</td><td></td></tr><tr><td>H</td><td>2500 ± 0</td><td></td></tr><tr><td>B1</td><td>1571.7613 ± 67.18059</td><td></td></tr><tr><td>B2</td><td>0 ± 0</td><td></td></tr><tr><td>C_raman</td><td>14.59334 ± 2.03899</td><td></td></tr><tr><td>n_raman</td><td>6.4213 ± 0.13488</td><td></td></tr><tr><td>Reduced Chi-Sqr</td><td>5.67769E-12</td><td></td></tr><tr><td>R-Square (COD)</td><td>0.99956</td><td></td></tr><tr><td>Adj. R-Square</td><td>0.9995</td><td></td></tr></table>	Model		Raman_QTM (User)	Equation	1/(B1*(1+exp((T-T0)/C_raman)))		Plot	tau		H	2500 ± 0		B1	1571.7613 ± 67.18059		B2	0 ± 0		C_raman	14.59334 ± 2.03899		n_raman	6.4213 ± 0.13488		Reduced Chi-Sqr	5.67769E-12		R-Square (COD)	0.99956		Adj. R-Square	0.9995		Рамановский механизм + QTM $\tau^{-1} = C_{\text{Raman}} T^{n_{\text{Raman}}} + B$ $C_{\text{Raman}} = 15 \pm 2 \text{ c}^{-1} \text{K}^{-n_{\text{Raman}}}$ $n_{\text{Raman}} = 6.4 \pm 0.1$ $B = 1572 \pm 67 \text{ c}^{-1}$ $R^2 = 0.99956$
Model		Raman_QTM (User)																																
Equation	1/(B1*(1+exp((T-T0)/C_raman)))																																	
Plot	tau																																	
H	2500 ± 0																																	
B1	1571.7613 ± 67.18059																																	
B2	0 ± 0																																	
C_raman	14.59334 ± 2.03899																																	
n_raman	6.4213 ± 0.13488																																	
Reduced Chi-Sqr	5.67769E-12																																	
R-Square (COD)	0.99956																																	
Adj. R-Square	0.9995																																	
 <table><tr><th colspan="2">Model</th><th>Raman_direct (User)</th></tr><tr><td>Equation</td><td>1/(A_direct*(1+exp((T-T0)/C_raman)))</td><td></td></tr><tr><td>Plot</td><td>tau</td><td></td></tr><tr><td>H</td><td>2500 ± 0</td><td></td></tr><tr><td>A_direct</td><td>2.38532E-11 ± 6.85432E-13</td><td></td></tr><tr><td>n_raman</td><td>4 ± 0</td><td></td></tr><tr><td>C_raman</td><td>7.91422 ± 1.09729</td><td></td></tr><tr><td>n_raman</td><td>6.9114 ± 0.13194</td><td></td></tr><tr><td>Reduced Chi-Sqr</td><td>3.58818E-12</td><td></td></tr><tr><td>R-Square (COD)</td><td>0.99972</td><td></td></tr><tr><td>Adj. R-Square</td><td>0.99968</td><td></td></tr></table>	Model		Raman_direct (User)	Equation	1/(A_direct*(1+exp((T-T0)/C_raman)))		Plot	tau		H	2500 ± 0		A_direct	2.38532E-11 ± 6.85432E-13		n_raman	4 ± 0		C_raman	7.91422 ± 1.09729		n_raman	6.9114 ± 0.13194		Reduced Chi-Sqr	3.58818E-12		R-Square (COD)	0.99972		Adj. R-Square	0.99968		Рамановский механизм + Прямой процесс $\tau^{-1} = C_{\text{Raman}} T^{n_{\text{Raman}}} + A_{\text{direct}} T^4$ $C_{\text{Raman}} = 8 \pm 1 \text{ c}^{-1} \text{K}^{-n_{\text{Raman}}}$ $n_{\text{Raman}} = 6.9 \pm 0.1$ $A_{\text{direct}} = 2.39 \cdot 10^{-11} \pm 0.07 \cdot 10^{-11} \text{ K}^{-1} \text{ c}^{-4}$ $R^2 = 0.99972$
Model		Raman_direct (User)																																
Equation	1/(A_direct*(1+exp((T-T0)/C_raman)))																																	
Plot	tau																																	
H	2500 ± 0																																	
A_direct	2.38532E-11 ± 6.85432E-13																																	
n_raman	4 ± 0																																	
C_raman	7.91422 ± 1.09729																																	
n_raman	6.9114 ± 0.13194																																	
Reduced Chi-Sqr	3.58818E-12																																	
R-Square (COD)	0.99972																																	
Adj. R-Square	0.99968																																	
 <table><tr><th colspan="2">Model</th><th>Orbach_Raman (User)</th></tr><tr><td>Equation</td><td>1/(C_raman*(T-T0)/C_raman + 1) * exp(-ΔE/(k*T))</td><td></td></tr><tr><td>Plot</td><td>tau</td><td></td></tr><tr><td>C_raman</td><td>349.47527 ± 34.65348</td><td></td></tr><tr><td>n_raman</td><td>3.85533 ± 0.53259</td><td></td></tr><tr><td>T0</td><td>9.32199E-9 ± 3.54852E-9</td><td></td></tr><tr><td>ΔE/k</td><td>27.96081 ± 1.35213</td><td></td></tr><tr><td>Reduced Chi-Sqr</td><td>1.97579E-12</td><td></td></tr><tr><td>R-Square (COD)</td><td>0.99986</td><td></td></tr><tr><td>Adj. R-Square</td><td>0.99985</td><td></td></tr></table>	Model		Orbach_Raman (User)	Equation	1/(C_raman*(T-T0)/C_raman + 1) * exp(-ΔE/(k*T))		Plot	tau		C_raman	349.47527 ± 34.65348		n_raman	3.85533 ± 0.53259		T0	9.32199E-9 ± 3.54852E-9		ΔE/k	27.96081 ± 1.35213		Reduced Chi-Sqr	1.97579E-12		R-Square (COD)	0.99986		Adj. R-Square	0.99985		Орбаховский механизм + Рамановский механизм $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(-\Delta E/kT) + C_{\text{Raman}} T^{n_{\text{Raman}}}$ $\Delta E/k = 28 \pm 1 \text{ K}$ $\tau_0 = 9 \cdot 10^{-9} \pm 4 \cdot 10^{-9} \text{ c}$ $C_{\text{Raman}} = 349 \pm 35 \text{ c}^{-1} \text{K}^{-n_{\text{Raman}}}$ $n_{\text{Raman}} = 3.0 \pm 0.2$ $R^2 = 0.99986$			
Model		Orbach_Raman (User)																																
Equation	1/(C_raman*(T-T0)/C_raman + 1) * exp(-ΔE/(k*T))																																	
Plot	tau																																	
C_raman	349.47527 ± 34.65348																																	
n_raman	3.85533 ± 0.53259																																	
T0	9.32199E-9 ± 3.54852E-9																																	
ΔE/k	27.96081 ± 1.35213																																	
Reduced Chi-Sqr	1.97579E-12																																	
R-Square (COD)	0.99986																																	
Adj. R-Square	0.99985																																	
 <table><tr><th colspan="2">Model</th><th>Orbach_direct (User)</th></tr><tr><td>Equation</td><td>1/(A_direct*(1+exp((T-T0)/C_raman)))</td><td></td></tr><tr><td>Plot</td><td>tau</td><td></td></tr><tr><td>H</td><td>2500 ± 0</td><td></td></tr><tr><td>A_direct</td><td>2.9669E-11 ± 7.12524E-13</td><td></td></tr><tr><td>n_raman</td><td>4 ± 0</td><td></td></tr><tr><td>C_raman</td><td>7.73398E-9 ± 1.52059E-8</td><td></td></tr><tr><td>T0</td><td>20.24382 ± 0.55884</td><td></td></tr><tr><td>Reduced Chi-Sqr</td><td>1.08737E-11</td><td></td></tr><tr><td>R-Square (COD)</td><td>0.99916</td><td></td></tr><tr><td>Adj. R-Square</td><td>0.99904</td><td></td></tr></table>	Model		Orbach_direct (User)	Equation	1/(A_direct*(1+exp((T-T0)/C_raman)))		Plot	tau		H	2500 ± 0		A_direct	2.9669E-11 ± 7.12524E-13		n_raman	4 ± 0		C_raman	7.73398E-9 ± 1.52059E-8		T0	20.24382 ± 0.55884		Reduced Chi-Sqr	1.08737E-11		R-Square (COD)	0.99916		Adj. R-Square	0.99904		Орбаховский механизм + Прямой процесс $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(-\Delta E/kT) + A_{\text{direct}} T^4$ $\Delta E/k = 20.2 \pm 0.6 \text{ K}$ $\tau_0 = 8 \cdot 10^{-8} \pm 2 \cdot 10^{-8} \text{ c}$ $A_{\text{direct}} = 2.97 \cdot 10^{-11} \pm 0.07 \cdot 10^{-11} \text{ K}^{-1} \text{ c}^{-4}$ $R^2 = 0.99916$
Model		Orbach_direct (User)																																
Equation	1/(A_direct*(1+exp((T-T0)/C_raman)))																																	
Plot	tau																																	
H	2500 ± 0																																	
A_direct	2.9669E-11 ± 7.12524E-13																																	
n_raman	4 ± 0																																	
C_raman	7.73398E-9 ± 1.52059E-8																																	
T0	20.24382 ± 0.55884																																	
Reduced Chi-Sqr	1.08737E-11																																	
R-Square (COD)	0.99916																																	
Adj. R-Square	0.99904																																	

