

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Юдаев Павел Александрович

**Полимерные сорбенты металлов на основе поливинилового спирта
и фосфазенсодержащего экстрагента**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:

доцент, к.х.н.

Чистяков Е.М.

Москва - 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Сорбция металлов	10
1.1.1 Сорбенты металлов на основе хитозана	11
1.1.2 Сорбенты металлов на основе поливинилового спирта	17
1.2 Фосфорорганические экстрагенты металлов	22
1.2.1 Кислые фосфорорганические экстрагенты металлов	24
1.2.2 Нейтральные фосфорорганические экстрагенты металлов.....	28
1.3 Аминофосфонаты.....	32
1.4 Фосфазены	39
1.4.1 Фосфазены, содержащие циклические фрагменты.....	40
1.4.2 Линейные фосфазены и имидофосфазены	44
2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	48
2.1 Исследование сшивания поливинилового спирта различными реагентами	48
2.2 Синтез азометина, фосфазенсодержащего аминофосфоната (экстрагента) и палладиевого комплекса на его основе	54
2.3 Получение капсулированного кислотостойкого карбонильного железа.....	69
2.4 Синтез и свойства сорбентов, содержащих полидентатный экстрагент	76
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	83
3.1 Характеристика исходных веществ	83
3.2 Методики синтезов	84
3.2.1 Синтез гексакис-[(4-формил)фенокси]циклотрифосфазена (ФФФ)	84
3.2.2 Синтез гексакис-[4- {(N-аллилимино)метил} фенокси]циклотрифосфазена (АФФ).....	85
3.2.3 Синтез гексакис-[4- { α , α -(N-аллиламино)(O,O-диэтилфосфорил)-метилидин}-фенокси]-циклотрифосфазена (экстрагент)	85
3.2.4 Синтез кислотостойкого карбонильного железа	86
3.2.5 Экстракция палладия (II) разработанным экстрагентом	86

3.2.6 Синтез гранул на основе поливинилового спирта, сшитого глутаровым альдегидом	86
3.2.7 Синтез полимерных сорбентов.....	87
3.2.8 Сорбция палладия разработанным сорбентом.....	87
3.2.9 Десорбция палладия	87
3.2.10 Сорбция палладия (II) разработанным сорбентом в присутствии меди (II)	88
3.2.11 Синтез магнитного сорбента, содержащего кислотостойкое карбонильное железо	88
3.3 Методы исследования	88
3.3.1 Ядерный магнитный резонанс	88
3.3.2 Масс-спектрометрия MALDI-TOF.....	88
3.3.3 ИК-спектроскопия	89
3.3.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия	89
3.3.5 Рентгеноструктурный анализ	89
3.3.6 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	89
3.3.7 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.....	90
3.3.8 Вибрационная магнитометрия.....	90
3.3.9 Оптическая микроскопия	90
3.3.10 Исследование токсичности экстрагента.....	90
3.3.11 Расчет теоретического размера сетки гидрогеля	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	Ошибка! Закладка не определена.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	96

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Полимеры находят всё большее применение в процессах сорбции тяжелых металлов, лантаноидов и актиноидов. В отличие от неорганических сорбентов их полимерные аналоги обладают большей сорбционной емкостью.

Наибольшее значение в гидрометаллургических процессах приобрели жидкие фосфорорганические экстрагенты, которые часто бывают токсичными. Для устранения этого недостатка фосфорорганические экстрагенты вводят в матрицу биосовместимого нетоксичного полимера.

При этом, для повышения эффективности сорбции металлов используют хелатные соединения. В качестве таких соединений перспективны функциональные арилоксициклофосфазены, поскольку они биосовместимы, устойчивы к гидролизу в кислой среде, нерастворимы в воде, легко подвергаются химической модификации введением в их структуру различных координационных центров.

Для легкости отделения сорбента от водной фазы с помощью постоянного магнита к полимеру вместе с экстрагентом добавляют магнитные частицы, например, наночастицы магнетита. Используемые на сегодняшний день частицы магнетита обладают плохой диспергируемостью в полимерной матрице и склонностью к агрегации из-за высокой поверхностной энергии. Для решения данной задачи был использован мелкодисперсный порошок частиц карбонильного железа.

Использование магнитных полимерных сорбентов, содержащих полидентатный арилоксициклофосфазен, в процессах сорбции металлов из сточных вод и почвы позволит решить множество технологических проблем, сделает процесс сорбции более экономически эффективным и экологически безопасным.

Степень разработанности темы. Несмотря на то, что полимерные сорбенты металлов широко исследованы в научной литературе (по данным базы данных Scopus опубликовано более 100 статей за 2022-ой год), сорбция металлов с помощью

магнитных полимерных сорбентов, содержащих полидентатный фосфорорганический экстрагент, ранее не изучалась.

Цель работы заключается в разработке новых магнитных полимерных сорбентов металлов на основе поливинилового спирта, содержащих в своей структуре полидентатный фосфорорганический экстрагент.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1) разработать методики синтеза фосфорсодержащих полидентатных экстрагентов, совместимых с полимерной матрицей, исследовать их влияние на почвенную микрофлору;

2) разработать методы синтеза частиц железа, устойчивых в кислых средах;

3) установить оптимальные условия совмещения разработанных экстрагентов с полимерной матрицей и частицами кислотостойкого железа;

4) оценить магнитные свойства сорбента, эффективность и селективность извлечения палладия (II) из солянокислых водных растворов различной концентрации с помощью разработанного сорбента.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1) радикальной сополимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля и льняного масла получен устойчивый к соляной кислоте капсулированный порошок мелкодисперсного карбонильного железа;

2) присоединением диэтилфосфита к азометиновым группам арилоксициклофосфазена в присутствии п-толуолсульфокислоты получен ранее не описанный арилоксициклофосфазен с шестью α -аминофосфонатными группами, который не оказывает ингибирующего влияния на почвенную микрофлору;

3) установлено, что магнитные полимерные сорбенты на основе кислотостойкого карбонильного железа, поливинилового спирта и модифицированные арилоксициклофосфазеном (экстрагентом), обладают достаточными для применения в сорбционных процессах водопоглощением (64 %) и намагниченностью насыщения (13,75 Гс·см³/г);

- 4) выявлено, что полимерные сорбенты, содержащие 12,5 мас. % экстрагента (по отношению к массе поливинилового спирта), селективно извлекают палладий (II) из 0,25 молярного солянокислого водного раствора с эффективностью 57% за один цикл и 89% за два цикла сорбции-десорбции в присутствии меди (II).

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Получены дешевые, стойкие к кислотам капсулированные магнитные частицы мелкодисперсного карбонильного железа с высокой намагниченностью насыщения.

2. При использовании полидентатных экстрагентов эффективность экстракции значительно возрастает по сравнению с монодентатными.

Разработанные магнитные полимерные сорбенты, содержащие фосфорорганические полидентатные экстрагенты, рекомендованы для высокоэффективного, селективного и экологически безопасного извлечения палладия (II) из солянокислых растворов, образующихся в процессе выщелачивания автомобильных катализаторов или электронного лома.

Положения, выносимые на защиту:

1. Подходы к получению полимерных гелей на основе поливинилового спирта, характеристики этих гелей.

2. Получение и структура монокристаллов арилоксициклофосфазена, содержащего шесть азометиновых групп.

3. Синтез арилоксициклофосфазена, содержащего шесть аминфосфонатных групп.

4. Получение частиц карбонильного железа, устойчивых в кислых средах.

5. Подбор оптимальных условий получения магнитного полимерного сорбента на основе поливинилового спирта, арилоксициклофосфазена и кислотостойкого карбонильного железа.

6. Оценка магнитных и сорбционных свойств магнитного полимерного сорбента, модифицированного арилоксициклофосфазеном.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе были использованы следующие методы исследования: спектроскопия ядерного магнитного резонанса (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P), масс-спектрометрия MALDI-TOF, ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенодифракционный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, оптическая микроскопия, вибрационная магнитометрия. Микробиологические исследования проводились *in vitro* в колбах на жидкой питательной среде в шейкере-инкубаторе. Оптическую плотность определяли с помощью спектрофотометра. Для определения колониеобразующих единиц использовали метод Коха.

Апробация работы. Отдельные разделы диссертации были представлены на: XX-ой Международной междисциплинарной научной геоконференции SGEM 2020 (София, Болгария, 18-24 августа 2020 г.), XXIV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, Россия, 20-22 апреля 2021 г.), XXV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, Россия, 19-21 апреля 2022), Международной научной конференции «Природные и синтетические полимеры медицинского и технического назначения» (Минск, Беларусь, 27-29 апреля 2022), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022» (Москва, Россия, 11-22 апреля 2022).

Личный вклад автора. Автором проведен анализ научной литературы в области жидкостной экстракции и сорбции тяжелых металлов, актиноидов и лантаноидов; апробированы различные сшивающие агенты для получения однородных гранулированных гелей поливинилового спирта; синтезирован и охарактеризован экстрагент на основе арилоксициклотрифосфазена; исследованы сорбционные свойства полимерного сорбента, содержащего экстрагент, по отношению к двухвалентному палладию. Также проведены обработка и анализ полученных результатов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рецензируемых в базах данных Scopus и Web of Science, получен 1 патент на изобретение (патент РФ № 2734552).

Объем и структура диссертации. Диссертация написана на 105 страницах формата А4 и содержит 41 рисунок, 28 схем и уравнений, 13 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературных источников.

Благодарность. Автор выражает благодарность научному сотруднику ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» Степанову Г.В. за помощь в исследовании магнитных свойств полученного сорбента, доценту кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств РХТУ им Д.И. Менделеева Буторовой И.А. за проведение микробиологических исследований синтезированного экстрагента и ценные замечания в области микробиологии, заведующему лабораторией Центра исследования строения молекул (ЦИСМ) ИНЭОС РАН Нелюбиной Ю.В. за проведение рентгенодифракционного анализа, а также студентам кафедры химической технологии пластмасс РХТУ им Д.И. Менделеева Колпинской Н.А. и Масленниковой В.В.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Экстракция представляет собой процесс распределения извлекаемого целевого вещества между двумя несмешивающимися фазами. Значительный интерес для исследования представляет применение экстракции в области извлечения тяжелых металлов, лантаноидов и актиноидов из руд, промышленных сточных вод, почвы. В отличие от метода осаждения ионов металлов в виде их гидроксидов, экстракция позволяет обрабатывать большой объем сточных вод и селективно извлекать из них металлы [1,2]. По сравнению с методом очистки сточных вод от тяжелых металлов электрокоагуляцией, для экстракционных процессов отсутствует необходимость в периодической замене железных или алюминиевых анодов.

В зависимости от агрегатного состояния фаз различают жидкостную и твердофазную экстракцию металлов (сорбцию). При жидкостной экстракции в качестве несмешивающихся фаз используют водную и органическую жидкие фазы, а в случае сорбции – жидкую водную фазу и твердую. Для связывания металла и его переноса из водной фазы в органическую жидкую фазу применяют специальные реагенты – экстрагенты, растворимые в органических растворителях или ионных жидкостях. После завершения экстракции металл удаляют из органической фазы (реэкстрагируют) концентрированными кислотами или щелочами.

Жидкостную экстракцию металлов отличает простота аппаратного оформления. Однако, жидкостная экстракция имеет недостатки. Во-первых, в процессе жидкостной экстракции используются большие объемы токсичных и горючих органических растворителей, которые в виде стоков загрязняют водоемы, озера, реки, почву. Поэтому необходима установка дополнительного оборудования для удаления органических растворителей, например, аппаратов обратного осмоса. Во-вторых, в процессе жидкостной экстракции возможно образование третьей фазы в результате плохой растворимости комплекса металла в органическом растворителе [3,4]. В связи с этим, необходим правильный выбор типа и количества растворителя, а в некоторых случаях – добавка модификаторов, например, 1-

додеканола или *n*-нонилфенола, улучшающих растворимость комплекса металла за счет образования водородных связей [5,6].

В том случае, когда вместо жидких органических растворителей используют сверхкритический диоксид углерода, экстракционный процесс принято называть сверхкритической флюидной экстракцией.

Преимуществом сверхкритической флюидной экстракции по сравнению с жидкостной экстракцией является отсутствие токсичных органических растворителей, быстрота и более высокая избирательность процесса. К преимуществам использования сверхкритического углекислого газа стоит отнести такие, как нетоксичность, негорючесть, химическая инертность, сочетание диффузионной способности газа и хорошей растворимости жидкости. Недостаток сверхкритического диоксида углерода как растворителя заключается в необходимости высоких давлений и (иногда) температур, что увеличивает стоимость процесса [7-9].

1.1 Сорбция металлов

Сорбция является перспективным методом для применения в гидрометаллургии, поскольку не требует органических растворителей, высокого давления и температур. В процессе сорбции не возникает проблема эмульгирования органической фазы. Сорбенты сохраняют свои сорбционные свойства в течение нескольких циклов сорбции-десорбции, что позволяет извлекать тяжелые металлы высокой чистоты из многоэлементных смесей [10-12].

Основными характеристиками сорбентов в процессе сорбции металлов из водной фазы являются:

- сорбционная емкость;
- масса;
- химическая стабильность;
- пористость;
- удельная площадь поверхности;
- плотность.

В том числе, важными параметрами сорбции являются время контакта, рН водной фазы, исходная концентрация металлов в растворе, объем водной фазы, температура [13-15]. Сорбционная емкость сорбента показывает максимальное количество иона металла, адсорбированного на единицу массы сорбента. Чем больше удельная площадь поверхности сорбента, тем больше его сорбционная емкость. Сорбционную емкость сорбента (мг/г) рассчитывают, используя уравнение (1):

$$q = \frac{(c_i - c_t) \times V}{m} \quad (1)$$

Где c_i – исходная концентрация иона металла в водном растворе, мг/л; c_t – концентрация иона металла в момент времени t , мг/л; V – исходный объем водной фазы, из которой извлекается металл, л; m – исходная масса сорбента, г.

На сегодняшний день изучены процессы сорбции металлов неорганическими сорбентами (силикагель, синтетические цеолиты, бентонит, активированный уголь, активированный оксид алюминия, диоксид титана и другие) и полимерными сорбентами. Неорганические сорбенты слабо взаимодействуют с ионами металлов и их трудно отделить от водной фазы и регенерировать [16-18]. Наибольшее распространение среди полимерных сорбентов металлов получили гидрогели на основе природных полимеров, синтетических полимеров и сополимеров, содержащих на поверхности гидрофильные группы, способные координировать металлы, в частности, гидроксильные, карбоксильные, амидные, тиольные, дитиокарбонатные, сульфогруппы, аминогруппы [19,20]. Гидрогели имеют трехмерную сетевую пористую структуру, что позволяет удерживать большой объем воды и обеспечивает диффузию в поры геля ионов тяжелых металлов [21].

1.1.1 Сорбенты металлов на основе хитозана

Преимуществом хитозана как полимерного сорбента является его нетоксичность, биосовместимость, высокая плотность функциональных групп на его поверхности, легкость функционализации [19].

Для использования хитозана в качестве сорбента металлов его частично сшивают бифункциональными реагентами, что связано с легкостью его растворения в минеральных кислотах и необходимостью создания пористой структуры. В результате происходит образование ковалентных связей с функциональными группами полимерной цепи хитозана. В процессе сшивания хитозана глутаральдегидом образуются азометиновые связи (рисунок 1А), гексаметилендиизоцианатом – карбамидные связи (рисунок 1Б), диглицидиловым эфиром этиленгликоля – группы простого эфира и гидроксильные группы (рисунок 1В).

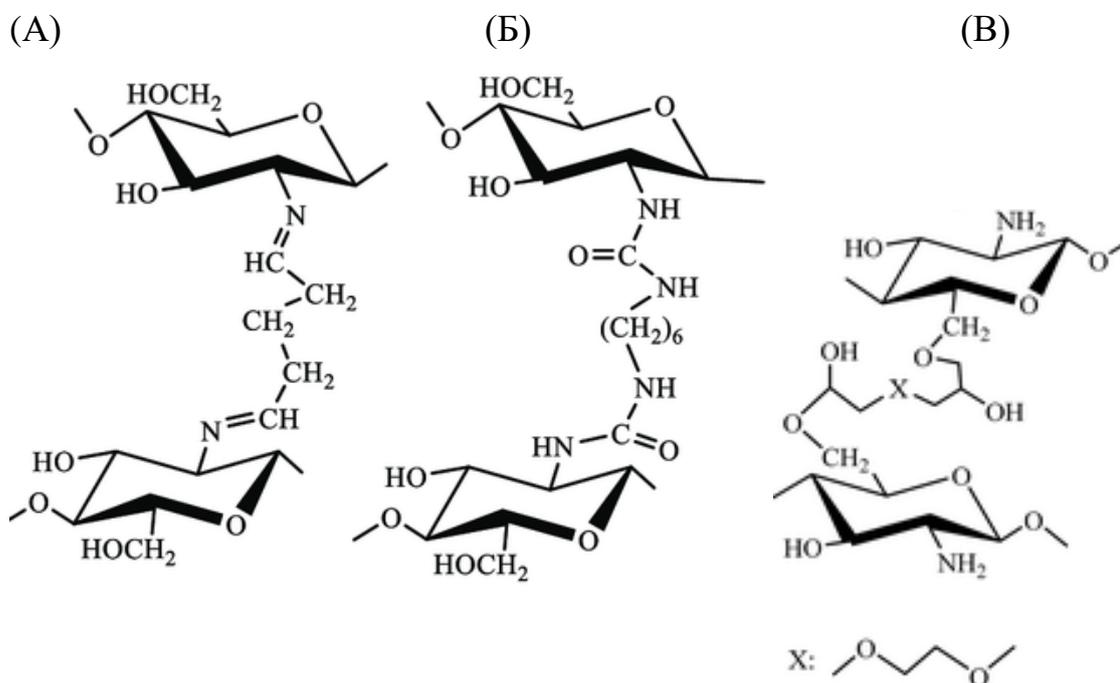


Рисунок 1 – Хитозан, сшитый различными реагентами

Для ионной сшивки с аминогруппами хитозана дополнительно используют триполифосфат натрия (рисунок 2) и тримезиновую кислоту.

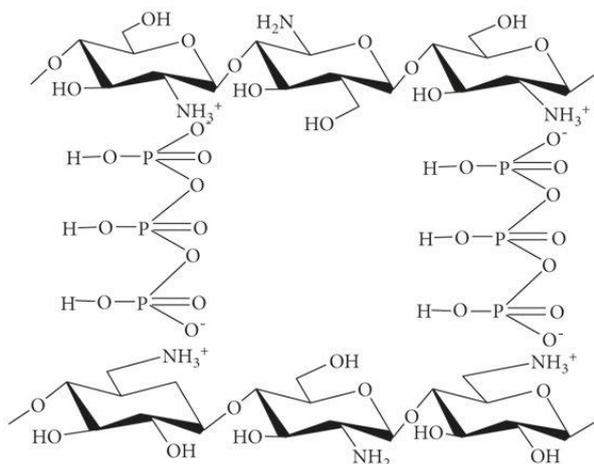


Рисунок 2 – Хитозан, сшитый триполифосфатом натрия

Сшитый хитозан является эффективным сорбентом тяжелых металлов, являющихся жесткими кислотами согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований Ральфа Пирсона. Например, хитозан, сшитый глутаровым альдегидом, извлекает хром (VI) низкой концентрации (менее 1 мг/л) из промышленных сточных вод с эффективностью сорбции более 80% [20].

Координация металлов сшитым хитозаном происходит не только по свободным аминогруппам или гидроксильным группам. В координации металлов дополнительно принимают участие донорные атомы сшивающих агентов, в частности атом азота азометиновой группы. Для хитозана, сшитого триполифосфатом натрия, наблюдается катионообменный механизм сорбции металлов с участием фосфатных групп сшивающего агента [21-23].

Хитозан, сшитый тримезиновой кислотой, сорбирует хром (VI) и железо (III) из кислых хромированных стоков (рН=2) с эффективностью сорбции 94% и 91% соответственно [24]. Сшивание хитозана тримезиновой кислотой происходит благодаря образованию ионных связей, внутримолекулярных водородных связей и π - π -взаимодействий с электронами ароматического кольца. Анион хрома (VI) сорбируется путем связывания с положительно заряженными катионами аммония хитозановой цепи, отрицательно заряженными карбоксильными группами тримезиновой кислоты и по водородным связям (рисунок 3).

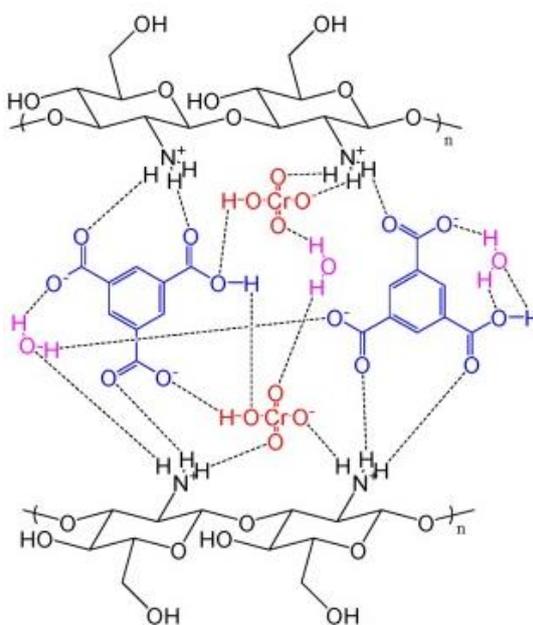


Рисунок 3 – Сорбция хрома (VI) хитозаном, сшитым тримезиновой кислотой

Недостатком хитозана для применения в сорбционных процессах является низкая сорбционная емкость и селективность по отношению к мягким металлам. Для повышения сорбционной емкости и селективности хитозана по отношению к мягким металлам его функционализируют группами, содержащими мягкие донорные атомы. Прививка к полимерной цепи хитозана серосодержащих групп, таких как тиомочевинные, тиосемикарбазидные, 2-меркаптобензимидазольные группы, увеличивает сорбционную емкость хитозана по отношению к мягким металлам – кадмию (II) [25], золоту (III) [26], ртути (II) [27], серебру (I) [28] в присутствии жестких металлов – железа (III), цинка (II), что согласуется с принципом жестких и мягких кислот и оснований. Например, сорбционная емкость хитозана, модифицированного тиосемикарбазидными группами, по отношению к кадмию (II) при pH=4-5 и времени контакта 240–360 мин примерно в четыре раза выше, чем у нановолокон хитозана [29].

В таблице 1 представлены сравнительные данные сорбционной емкости мягких металлов для процесса сорбции их с помощью S-содержащих производных хитозана. Наибольшая сорбционная емкость по отношению к кадмию (II), ртути (II), серебру (I) наблюдается в слабокислых средах. Это обусловлено протонированием свободных аминогрупп хитозана и электростатическим отталкиванием образующихся катионов аммония и катионов металлов. В случае золота (III) сорбент

имеет наибольшую сорбционную емкость в сильноокислых средах, что обусловлено притяжением тетрахлоаурат-анионов $[AuCl_4]^-$ к катионам аммония.

Другим способом увеличения сорбционной емкости хитозана по отношению к мягким металлам является его модификация фосфонатными группами, которые содержат жесткие донорные атомы кислорода. Фосфонатные группы повышают стабильность комплексов мягких металлов благодаря дополнительной координации металла по атомам кислорода фосфонатной $-P(O)(OR)_2$ группы. В частности, в работе [30] хитозан был функционализирован фосфонатными группами в соответствии со схемой 2, используя в качестве прекурсоров глутаральдегид и триметил- или трифенилфосфит.

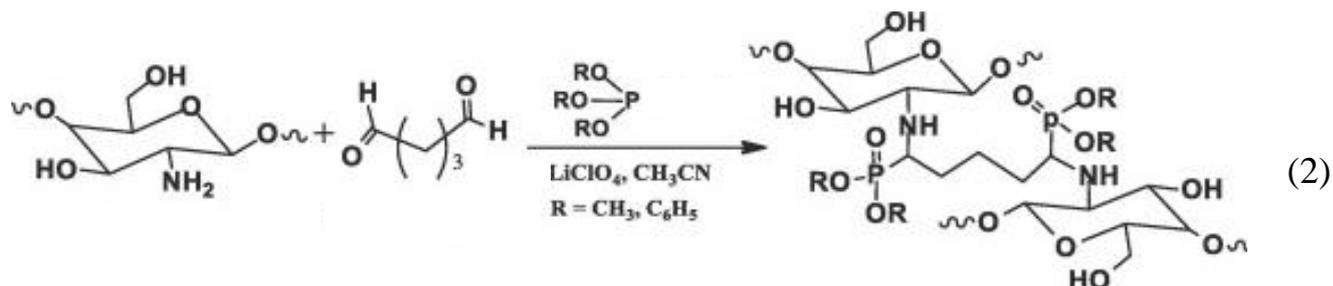
Глутаральдегид выступал и как сшивающий агент, и как агент для прививки фосфоната к аминогруппе хитозана. Для легкости отделения сорбента от водной фазы в состав сорбента вводили наночастицы магнетита.

Таблица 1 – Сорбционная емкость сорбентов на основе производных хитозана

Сорбент	Металл	Исходная концентрация металла, г/л	pH среды, время контакта	Сорбционная емкость, мг/г (ммоль/г)	Ссылка
Хитозан, содержащий тиокарбамидные группы	Cd (II)	1,0	5,0 24 ч	134 (1,19)	[25]
	Au (III)	0,50	2,0 4 ч	555,5 (2,82)	[26]
Хитозан, содержащий тиосемикарбазидные группы	Hg (II)	0,25	6,0 180 мин	242,7 (1,21)	[27]

Продолжение таблицы 1

Хитозан, содержащий 2- меркаптобенз- имидазольные группы	Ag (I)	0,54	6,8 20-30 мин	327,9 (3,04)	[28]
--	--------	------	------------------	--------------	------



По мнению авторов работы [30], координация кадмия (II) в процессе его сорбции модифицированным хитозаном из проб озерной воды, подкисленной концентрированной азотной кислотой, протекает по механизму, представленному на рисунке 4.

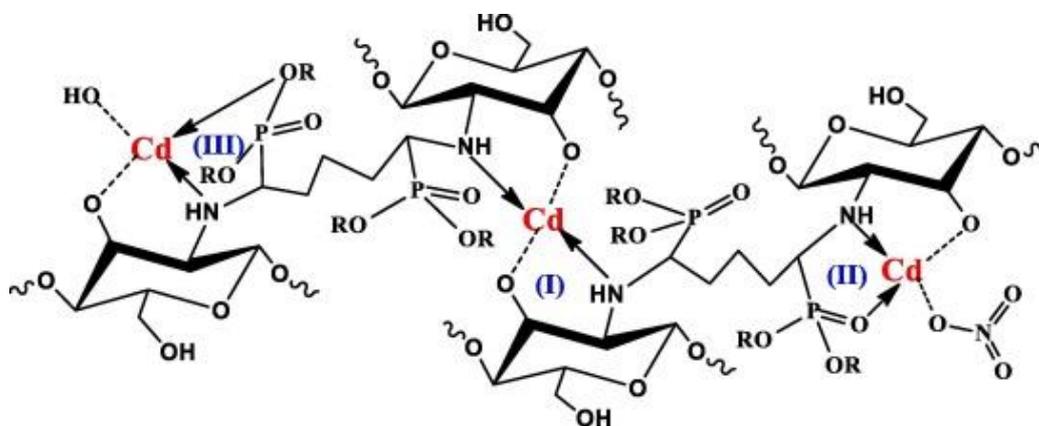


Рисунок 4 – Координация кадмия (II) модифицированным хитозаном (R= CH₃ или Ph). Ионные связи показаны пунктиром

Согласно предложенному механизму, координации кадмия (II) по аминогруппе и депротонированному атому кислорода хитозана сопровождается координацией по донорным атомам кислорода фосфонатных групп с образованием стабильных пятичленных хелатных циклов. В результате, наблюдался рост сорбционной емкости модифицированного хитозана.

Следует отметить, что модифицированный хитозан с фенильными радикалами при фосфонатной группе показал большее значение сорбционной емкости (194,8 мг/г при рН=4-6 и времени контакта 90 мин) по сравнению с хитозаном с метильными фрагментами (118,2 мг/г при рН=4-6 и времени контакта 120 мин) [30]. Это объясняется отрицательным мезомерным эффектом ароматического кольца, который снижает электронную плотность на атоме кислорода фосфонатной группы. Исходя из этого хитозан с фенильными группами является более мягким основанием и имеет большее сродство к мягкому металлу.

Фосфорилирование хитозана приводит к увеличению его селективности по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам, что усложняет сорбцию тяжелых металлов из промышленных стоков [31].

Таким образом, производные хитозана могут быть использованы в сорбционных процессах для извлечения тяжелых и драгоценных металлов из сточных вод. Однако, сложность синтеза хитозана щелочным N-деацетилизацией хитина ракообразных и его производных, дороговизна, чувствительность к рН водной фазы, низкая механическая прочность гелей ограничивают применение производных хитозана в процессах сорбции металлов.

1.1.2 Сорбенты металлов на основе поливинилового спирта

Поливиниловый спирт (ПВС) в отличие от хитозана – дешевый и доступный полимер. Функционализация высокореакционноспособных гидроксильных групп ПВС реагентами, содержащими донорные атомы азота, кислорода или серы, позволяет получать сорбенты тяжелых металлов [32-34], лития [35,36] и актиноидов [37].

В работе [33] был получен гибридный сорбент на основе диблок-сополимера ПВС и оксида алюминия (рисунок 5). Один блок содержал фосфатные группы, а другой – комплексообразующие группы этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Оксид алюминия был использован для прививки фосфатных групп полимерной части к поверхностным алюминольным группам и увеличения сродства катионов металлов к полимеру. Авторы показали высокое сродство сорбента к

кобальту (II) и никелю (II) и низкое сродство по отношению к стронцию (II). Однако, сорбционная емкость применительно к кобальту (II) и никелю (II) было ниже, чем для коммерческой полимерной ионообменной смолы на основе полистирола Амберлайт IRN 77 (таблица 2). Данный факт, по мнению авторов работы [33], обусловлен низкой удельной площадью поверхности оксида алюминия и небольшим количеством координационных центров, доступных для комплексообразования.

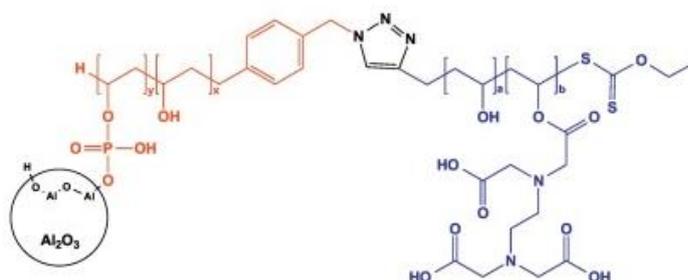


Рисунок 5 – Гибридный сорбент на основе модифицированного поливинилового спирта и оксида алюминия.

Таблица 2 – Сорбционные свойства органо-неорганического сорбента [33]

Сорбент	Сорбционная емкость, ммоль/г (мг/г)		
	Co (II)	Ni (II)	Sr (II)
Гибридный сорбент ПВС+ЭДТА	0,8 (47,1)	0,65 (38,2)	0,09 (7,9)
Ионообменная смола Амберлайт IRN 77	1,2 (70,7)	1,4 (82,2)	-

Модификация ПВС азотсодержащими гетероциклами (рисунок 6) позволяет извлекать тяжелые металлы – медь (II), ртуть (II), никель (II), свинец (II), кадмий (II), хром (II), цинк (II), железо (III) [34].

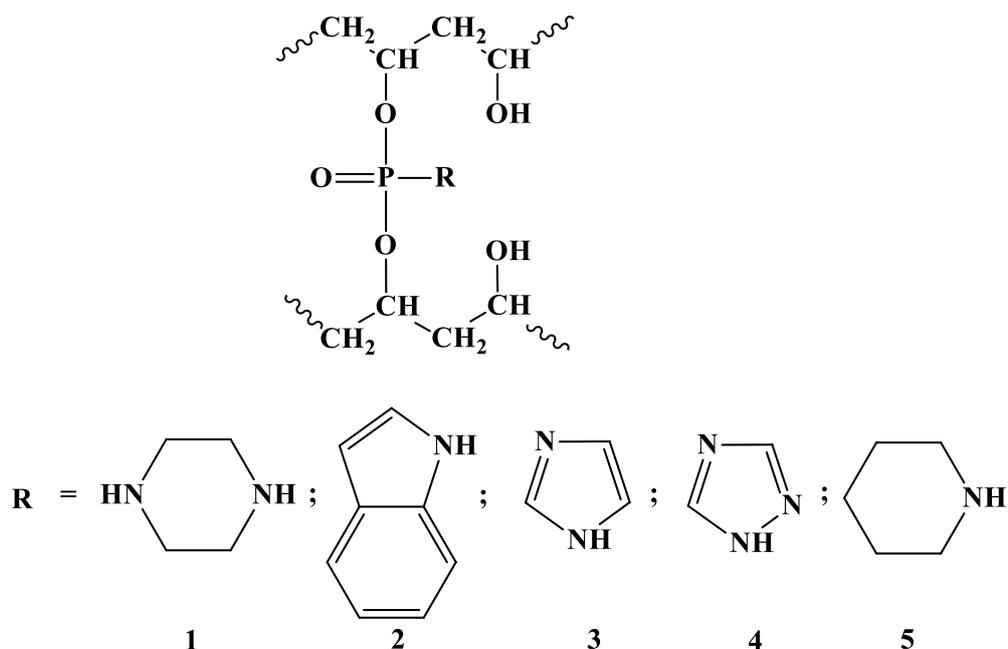
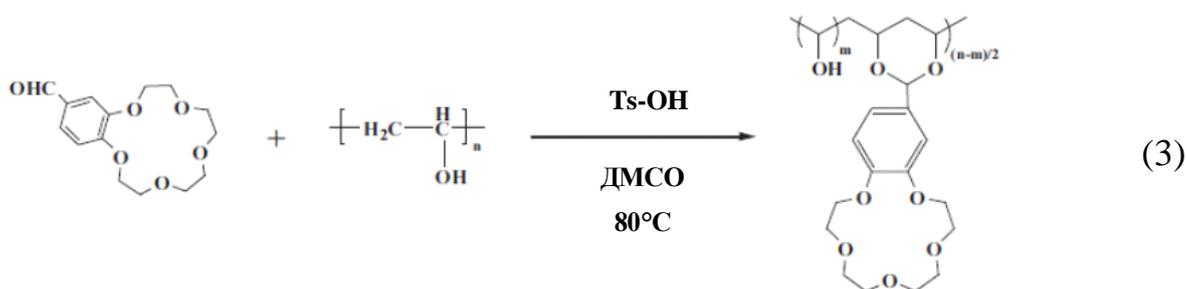


Рисунок 6 – ПВС, содержащий гетероциклы

Установлено, что природа гетероцикла оказывает влияние на эффективность сорбции тяжелых металлов. Наибольшая сорбционная емкость по отношению к указанным металлам наблюдалась для полимера **3** с имидазольным циклом, что обусловлено его низкой гидрофобностью, и уменьшалась в следующем порядке: **3>5>1>2>4**.

Прививка краун-эфиров к ПВС позволяет эффективно разделять легкий ${}^6\text{Li}$ и тяжелый ${}^7\text{Li}$ изотопы лития, что вызвано электронодонорным действием атомов кислорода гидроксильной группы ПВС и повышением электронной плотности краун-эфира. По сравнению с амальгамным методом разделения изотопов лития предложенный метод более быстрый и экологически безопасный. Тяжелый изотоп лития обогащается на твердом сорбенте, а легкий – остается в водном растворе. В работе [35] была получена пленка на основе полимера ПВС-прив-бензо-15-краун-5 эфир. Для синтеза полимера использовали реакцию ацетализации между гидроксильными группами ПВС и формильными группами 4'-формилбензо-15-краун-5 эфира в среде диметилсульфоксида (ДМСО) и *p*-толуолсульфокислоты (Ts-OH) в качестве катализатора (схема 3). Для получения пленки полимер сшивали глутаровым альдегидом в водной среде и испаряли воду.



Сорбция лития осуществлялась за счет образования комплекса краун-эфир- Li^+ на поверхности пленки. Наилучшее разделение изотопов наблюдалось в процессе сорбции из водного раствора иодида лития по сравнению с бромидом и хлоридом лития, что объясняется наименьшей плотностью заряда и наибольшим ионным радиусом иодид-аниона.

Однако, практическое применение пленки для разделения изотопов лития ограничено ее низкой механической прочностью. Для устранения данного недостатка ее модифицируют нетканым материалом. Создание пористой структуры позволяет улучшить сорбционную способность ПВХ, модифицированного краун-эфиром. В работе [36] была получена пористая композитная мембрана на основе полимера ПВХ-прив-бензо-15-краун-5 эфира со средним диаметром пор 0,36 мкм, пористостью 47,6% и губчатой структурой. Сорбционная емкость мембраны по отношению к литию была примерно в четыре раза выше по сравнению с непористой пленкой. Механизм разделения изотопов лития с помощью мембраны описывается сорбцией изотопов лития ${}^6\text{Li}^+$ и ${}^7\text{Li}^+$ на поверхности полимера с образованием трех комплексов различного строения с последующим изотопным обменом. Изотопный обмен связан с образованием более устойчивого комплекса краун-эфира с изотопом ${}^7\text{Li}^+$ (рисунок 7).

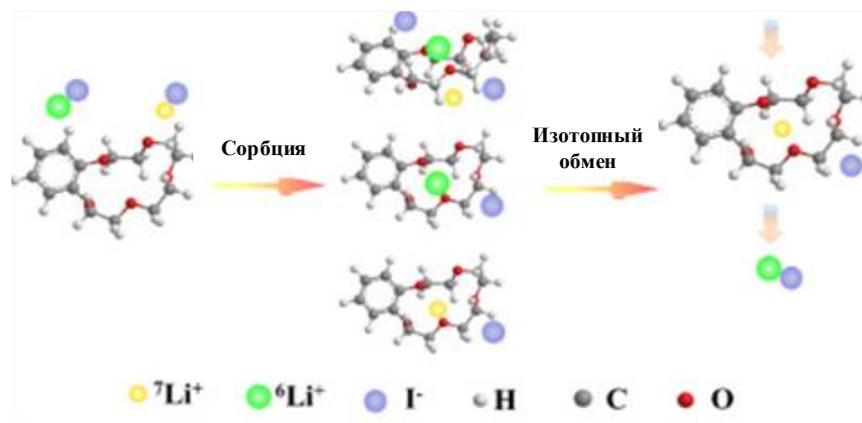
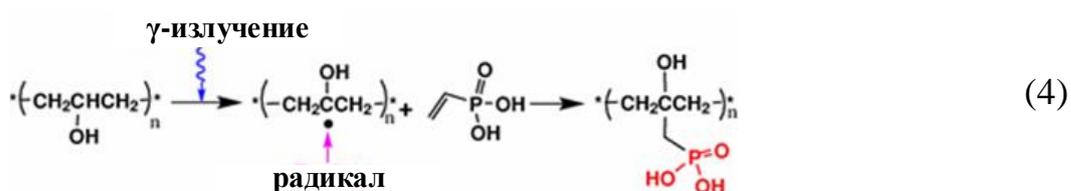


Рисунок 7 – Механизм разделения изотопов лития

Фосфорилированный поливиниловый спирт используется для извлечения урана (VI) из промышленных сточных вод атомных электростанций и морской воды. Достоинством метода являются безвредность для окружающей среды и минимальные затраты благодаря низкому расходу реагентов. Авторы работы [37] использовали ПВС, функционализированный винилфосфоновой кислотой, для извлечения низких концентраций урана (VI) из водных растворов в виде уранил-ионов UO_2^{2+} . Винилфосфоновую кислоту прививали на волокна ПВС методом радиационно-индуцированной привитой полимеризации (схема 4). Облучение волокон ПВС проводили при комнатной температуре в растворе 1,4-диоксана с использованием изотопа кобальта ^{60}Co в качестве источника γ -излучения.



Наибольшая сорбционная емкость, равная 32,1 мг/г, наблюдалась при значении pH водной фазы 4,5. При значениях pH менее 4,5 протонирование P-OH и P=O групп привело к электростатическому отталкиванию протонированных центров сорбции и катионов уранила. При значениях pH более 4,5 образовывались сложные гидролизованные структуры $[UO_2(OH)]^+$ и $UO_2(OH)_2$, сорбция которых затруднена.

Механизм взаимодействия уранил-ионов и полимера обусловлен координацией уранил-ионов с участием донорных атомов кислорода гидроксильных групп цепи ПВС и фосфорильных P=O групп фосфоновой кислоты, а также обменом протона группы P-OH на уранил-ион (рисунок 8). Одновременно, из-за большого ионного радиуса уранил-ионов может происходить их десорбция, что делает процесс равновесным.

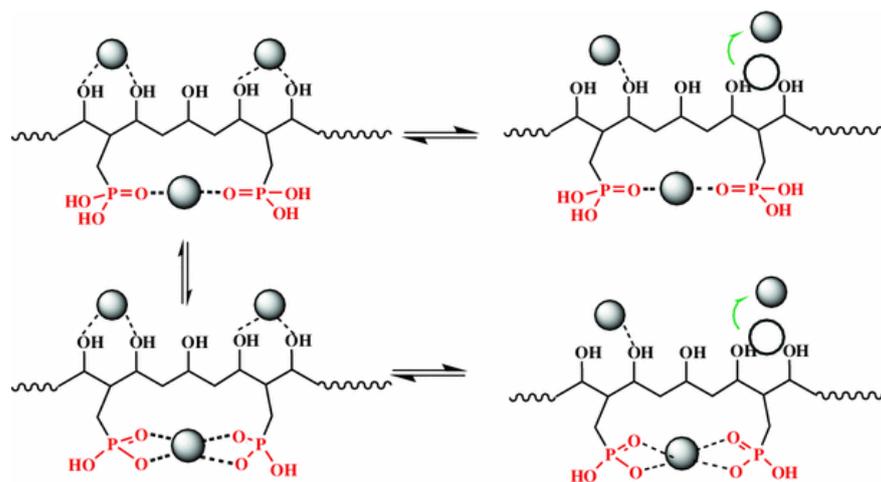


Рисунок 8 – Механизм сорбции-десорбции уранил-иона UO_2^{2+} (черный шар).

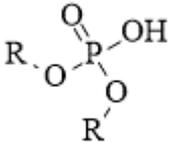
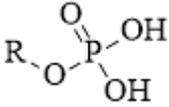
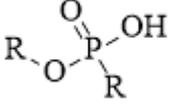
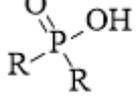
Таким образом, производные ПВС с координационными центрами благодаря их селективности, эффективности, нетоксичности и биосовместимости являются перспективными веществами для применения в сорбционных процессах.

1.2 Фосфорорганические экстрагенты металлов

Одним из классов экстрагентов, имеющих на сегодняшний день промышленное и стратегически важное значение, в связи с простотой их синтеза и дешевизной (по сравнению с краун-эфирами, калексаренами, ионными жидкостями) являются фосфорорганические соединения. Фосфорорганические соединения представляют собой производные простых оксокислот фосфора, в которых все или часть групп OH или атомы водорода в них замещены алкильными или арильными радикалами.

В зависимости от полноты замещения атомов водорода и/или гидроксильных групп фосфорорганические соединения подразделяют на нейтральные и кислые (таблица 3).

Таблица 3 – Типы фосфорорганических соединений, применяемых в экстракционных процессах

Соединение	Формула
Нейтральные	
Фосфаты	$(\text{PO})_3\text{P}=\text{O}$
Фосфонаты	$(\text{PO})_2\text{RP}=\text{O}$
Фосфинаты	$(\text{PO})\text{R}_2\text{P}=\text{O}$
Фосфиноксиды	$\text{R}_3\text{P}=\text{O}$
Кислые	
Диалкилфосфорные кислоты	
Моноалкилфосфорные кислоты	
Диалкилфосфоновые кислоты	
Диалкилфосфиновые кислоты	

На сегодняшний день проводится большое количество исследований с использованием фосфорорганических экстрагентов в области экстракции тяжелых металлов из промышленных сточных вод [38], разделения легких и тяжелых лантаноидов [39], получения *f*-элементов (лантаноидов и актиноидов) высокой чистоты [40]. Ведутся работы по повышению эффективности и селективности экстракции металлов, устойчивости фосфорорганических экстрагентов к агрессивным средам, уменьшению продолжительности экстракционного процесса.

1.2.1 Кислые фосфорорганические экстрагенты металлов

Кислые фосфорорганические экстрагенты являются селективными и более сильными экстрагентами металлов, чем гидрофобные карбоновые кислоты [41]. Кислые фосфорорганические экстрагенты могут экстрагировать металлы в большом диапазоне pH, в то время как карбоновые кислоты – слабые кислоты и экстрагируют металлы исключительно при высоком значении pH [42].

Среди соединений этого класса наиболее эффективными экстрагентами *d*- и *f*-элементов являются ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (в зарубежной литературе – ЕНЕНРА, НЕНЕНР, P507, PC88A), ди-2-этилгексилфосфиновая кислота (P229) и ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота (Cyanex 272) (рисунок 9). Соединения P229 и Cyanex 272 являются изомерами состава C₁₅H₃₃PO₂.

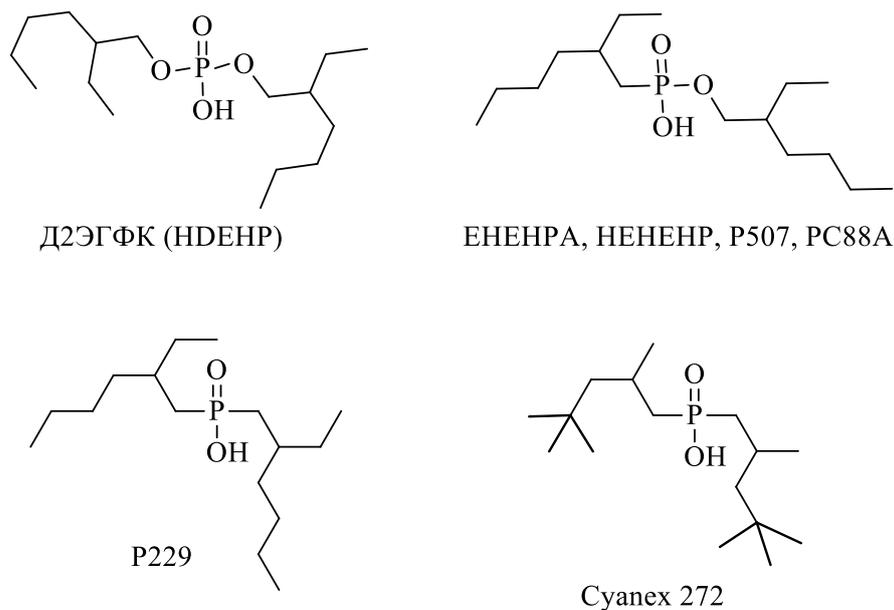
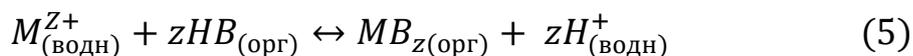


Рисунок 9 – Алкилсодержащие кислоты фосфора

Алкилсодержащие кислоты фосфора извлекают металлы по катионообменному механизму, который описывается следующим уравнением (5):



Где *HB* – кислый экстрагент, который в зависимости от органического растворителя, может быть в форме мономера, димера или олигомера благодаря образованию водородных связей; *MB_z* – комплексное соединение металла с

экстрагентом; M^{z+} – извлекаемый катион металла, который может быть представлен катионным комплексом, образованным металлом в водной фазе.

Катион металла из водной фазы образует устойчивый комплекс с депротонированным кислым экстрагентом, который растворим в органической фазе. Данный механизм экстракции требует контроля pH в процессе экстракции. Один из методов регулирования pH – омыление кислого экстрагента с образованием его натриевой соли [43].

Кислый экстрагент Д2ЭГФК находит широкое применение в гидрометаллургических процессах для экстракции и разделения металлов благодаря его химической стабильности, чрезвычайно низкой растворимости в водных растворах кислот и высокой селективности по отношению к ионам металлов [44].

Д2ЭГФК активно используется в гидрометаллургии для экстракции тяжелых и переходных металлов, в частности железа [45] и ванадия [46], а также РЗЭ, например, скандия [47], индия [48] (таблица 4).

Эффективное разделение РЗЭ наблюдается при использовании синергических смесей Д2ЭГФК с другими кислыми фосфорсодержащими соединениями. Синергическое разделение позволяет снизить вязкость системы и вероятность образование эмульсии [49].

Например, авторы работы [50] исследовали процесс разделения трехвалентных РЗЭ иттрия Y (III) и диспрозия Dy (III) в водных солянокислых растворах с помощью Д2ЭГФК и P507. Сообщается, что смесь Д2ЭГФК и P507 при концентрации экстрагентов 0,06 моль/л и 0,09 моль/л, соответственно, обеспечивает селективное разделение иттрия Y (III) и диспрозия Dy (III).

Соединение P507 используется для выделения РЗЭ из природных руд – монацита и бастнезита. Это обусловлено тем, что по сравнению с Д2ЭГФК, при использовании P507 в качестве экстрагента РЗЭ может быть легко регенерирован с помощью кислот низкой концентрации [51]. Процесс экстракции РЗЭ из выщелачивающего раствора монацита с использованием 5% экстрагента P507, разбавленного в керосине, при соотношении органической и водной фаз 1:1 был предложен в работе [51]. При равновесном значении pH, равном примерно 3,5, за 5

минут удалось выделить 99,40% лантана La, 99,95% церия Ce, 99,97% неодима Nd и 99,05% празеодима Pr.

Тем не менее, экстрагент P507 имеет некоторые недостатки. Например, к ним относится сложность количественной экстракции тяжелых лантаноидов, таких как тулий Tm, иттербий Yb и лютеций Lu [52].

Таблица 4 – Эффективность экстракции металлов с помощью Д2ЭГФК

Извлекаемый металл	Исходная концентрация металла и концентрация кислоты или pH	Концентрация Д2ЭГФК и растворитель	Эффективность экстракции, %	Ссылка
Fe (III)	[Fe ³⁺] = 0,03 моль/л [H ₃ PO ₄] = 1,45 моль/л	[Д2ЭГФК] = 1,48 моль/л, растворитель – керосин	98,6	[45]
V (IV)	[VO ²⁺] = 1,2 г/л [HCl] = 0,27-0,42 моль/л	10 об. % Д2ЭГФК, растворитель – <i>n</i> -гептан	99,0	[46]
Sc (III)	[Sc ³⁺] = 23,6 мг/л pH = 1,5	2 об. % Д2ЭГФК, растворитель – керосин	97,0	[47]
In (III)	[In ³⁺] = 128 мг/л [HCl] = 4 моль/л	20 об. % Д2ЭГФК, растворитель – сульфированный керосин	96,1	[48]

Соединение P229 является хорошим экстрагентом для разделения PЗЭ. P229 разделяет тяжелые PЗЭ лютеций Lu и иттербий Yb с коэффициентами разделения

2,2, в то время как экстрагент P507 – с коэффициентом разделения 1,9. Однако, высокая цена экстрагента P229 ограничивает его промышленное применение [53].

Суапех 272 менее эффективен по сравнению с Д2ЭГФК и P507 для извлечения РЗЭ из-за стерических затруднений, обусловленных метильными группами в его составе, и легкости эмульгирования в процессе экстракции [53].

Экстрагент Суапех 272 был разработан в начале 1980-х годов для разделения кобальта (II) и никеля (II), содержащихся в слабокислых сульфатных растворах, и используется по настоящее время благодаря устойчивости к окислительному разложению. Коэффициенты разделения указанных металлов с помощью Суапех 272 исчисляются тысячами, в то время как с помощью Д2ЭГФК – десятками [54]. Способность экстрагента Суапех 272 разделять кобальт и никель обусловлена более благоприятным образованием в органической фазе тетраэдрических комплексов кобальта по сравнению с октаэдрическими комплексами никеля.

Экстрагент Суапех 272 продемонстрировал высокую эффективность экстракции кобальта. Например, степень извлечения кобальта из сульфатного выщелачивающего раствора, содержащего никель, в процессе противоточной трехстадийной экстракции с помощью 6 об. % Суапех 272 в растворе керосина при соотношении водной и органической фаз 1:1, pH = 6,5 и времени контакта 3 мин составила 99,67% [55].

Исследование экстракции железа Fe (III) с помощью Суапех 272 в керосине из водной сульфатной среды проведено в работе [56]. Авторы обнаружили, что степень экстракции возрастает с увеличением концентрации как экстрагента, так и железа Fe (III), но снижается с ростом концентрации ионов водорода и сульфат-ионов в водной фазе. Показана потенциальная возможность отделения железа Fe (III) от некоторых металлов, таких как кобальт Co (II), медь Cu (II), кадмий Cd (II), свинец Pb (II) и никель Ni (II).

Однако, при высокой концентрации железа (III) в исходном растворе, для реэкстракции железа (III) требуются концентрированные кислоты, что затрудняет регенерацию экстрагента и может привести к его деструкции. Кроме того, для

регулирования pH раствора используют основания, например, гидроксид натрия, что может привести к образованию осадка натроярозита $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ [57].

Таким образом, алкилсодержащие кислоты фосфора и их синергические смеси являются перспективными соединениями для применения в экстракционных процессах, и могут использоваться в гидрометаллургии для выделения и разделения РЗЭ в слабокислых растворах.

1.2.2 Нейтральные фосфорорганические экстрагенты металлов

Среди соединений этого класса для извлечения *d*- и *f*-элементов применяются такие экстрагенты, как три-*n*-бутилфосфат (ТБФ), три-*n*-октилфосфиноксид (ТОФО) и разнорадикальные фосфиноксиды (рисунок 10).

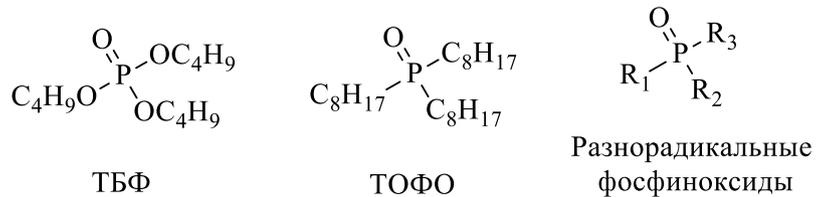


Рисунок 10 – Структуры нейтральных монодентатных фосфорорганических экстрагентов металлов

Координационная сила этих экстрагентов возрастает при увеличении числа радикалов, непосредственно связанных с атомом фосфора, т. е. при переходе от фосфатов к фосфиноксидам: $(\text{RO})_3\text{PO} < (\text{RO})_2\text{RPO} < (\text{RO})\text{R}_2\text{PO} < \text{R}_3\text{PO}$ [58]. Это обусловлено сольватным механизмом экстракции металлов нейтральными фосфорорганическими соединениями, заключающимся в координации катиона металла через свободные ионные пары группы $\text{P}=\text{O}$. Кислород стягивает электронную плотность и уменьшает электроотрицательность группы $\text{P}=\text{O}$, что приводит к ослаблению координационной способности экстрагента.

Механизм экстракции нейтральными фосфорорганическими соединениями может быть описан следующим уравнением (6):



Где S – растворитель (например, вода или этиленгликоль), x – число молекул растворителя, сольватированного катионом металла [58].

ТБФ представляет собой коммерчески доступный экстрагент с низкой вязкостью и растворимостью в воде. ТБФ может быть использован для экстракции драгоценных металлов из природных месторождений и сточных вод. Например, в работе [59] была исследована экстракция золота (III) с помощью ТБФ из хлоридной среды. Авторы установили, что тетрахлораурат-анион $AuCl_4^-$ является преобладающим анионом в водной фазе, и каждый моль золота экстрагируется тремя молями ТБФ. Сообщается, что количество извлекаемого золота возрастает с ростом концентрации соляной кислоты при низкой концентрации ТБФ (от 0,025 до 0,1 моль/л). При более высоких концентрациях ТБФ (более 0,25 моль/л) содержание соляной кислоты не оказывает существенного влияния на степень экстракции золота. В результате, авторы установили, что с помощью ТБФ можно извлечь порядка 90% золота.

ТБФ, растворенный в керосине, является основным экстрагентом, применяемым на заводах по переработке отработанного ядерного топлива для извлечения урана и плутония (процесс PUREX). ТБФ связывается с нитратом уранила и нитратом плутония, образуя комплексы состава $UO_2(NO_3)_2(TBF)_2$ и $PuO_2(NO_3)_2(TBF)_2$, что позволяет экстрагировать 99,9% урана и плутония [60]. Тем не менее, три-*n*-бутилфосфат имеет некоторые недостатки, что ограничивает его применение в процессах экстракции актиноидов из азотнокислых сред. К ним относятся – радиолитическое разложение, склонность к образованию третьей фазы, потеря плутония и урана в органической фазе при их реэкстракции в связи с образованием моно- и ди-*n*-бутилфосфорных кислот [61].

На сегодняшний день синтезирован ряд производных ТБФ, имеющих меньшую тенденцию к образованию третьей фазы в процессе экстракции актиноидов.

В работе [62] был изучен процесс экстракции урана (VI) из азотнокислой среды с помощью шести аналогов три-*n*-бутилфосфата, полученных заменой в нем

одной бутокси-группы на гексильную, циклогексильную, фенильную или амидную группы (рисунок 11).

Сообщается, что значения коэффициентов распределения актиноидов сильно зависят от природы и размера заместителей при атоме фосфора экстрагентов. Группы R, увеличивающие электронную плотность и основность фосфорильного атома кислорода, способствуют образованию более сильной связи фосфорильного атома кислорода с металлом и, как следствие, приводят к повышению коэффициента распределения при низких концентрациях азотной кислоты HNO_3 . Например, коэффициент распределения урана (VI) для ТБФ составляет 18,5, а в случае дибутилгексилфосфоната равен 119,4.

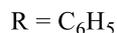
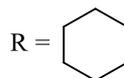
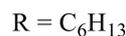
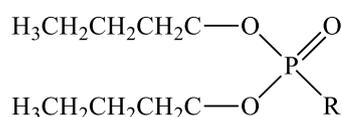


Рисунок 11 – Строение фосфонатов – аналогов ТБФ

Наибольшее распространение среди третичных фосфиноксидов получил коммерчески доступный экстрагент марки Cyanex 923, представляющий собой смесь третичных фосфиноксидов с *n*-гексильными и *n*-октильными заместителями (рисунок 12), в связи с его низкой растворимостью в воде (0,05 г/л), высокой стабильностью и экстракционной способностью по отношению к РЗЭ и хорошей растворимостью в углеводородах в широком диапазоне температур. Экстракция РЗЭ с помощью этого экстрагента считается простой и экономически эффективной, что является его преимуществом перед другими экстракционными системами [63].

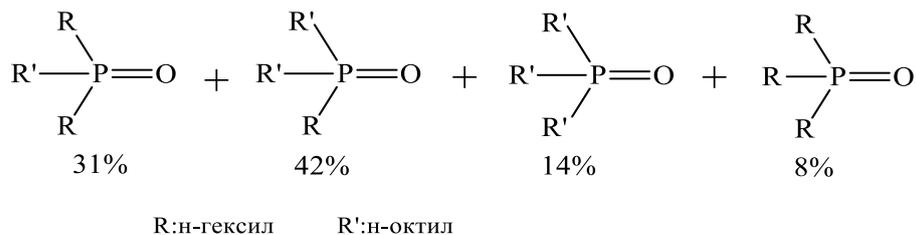


Рисунок 12 – Состав коммерческого экстрагента марки Суанех 923

В качестве растворителей для Суанех 923 в экстракционных процессах применяют керосин и *n*-гексан. С помощью Суанех 923 в керосине экстрагируют церий Ce (III) из кислой нитратной среды [64], празеодим Pr (III), самарий Sm (III) и неодим Nd (III) из одномолярного водного раствора азотной кислоты [65]. Координация РЗЭ происходит по атомам кислорода фосфорильной P=O группы, что подтверждается спектральными данными [63]. Данный факт согласуется с принципом Ральфа Пирсона, согласно которому жесткие кислоты (РЗЭ) образуют прочные комплексы с жестким основанием (кислородом фосфорильной группы P=O).

Исследователи из Швеции использовали раствор Суанех 923 в керосине для извлечения РЗЭ, таких как церий (III), европий (III), гадолиний (III), лантан (III), тербий (III) и иттрий (III), из отходов выщелачивания люминесцентных ламп. Авторы установили, что для полного извлечения РЗЭ с помощью Суанех 923 достаточно менее 1 минуты при содержании азотной кислоты в водной фазе порядка 1 моль/л и концентрации экстрагента 1 моль/л [66].

Фосфиноксид ТОФО или Суанех 921 может быть использован для извлечения и разделения переходных металлов, драгоценных металлов и РЗЭ. Однако, Суанех 921 в отличие от Суанех 923 при комнатной температуре представляет собой твердое вещество с относительно низкой растворимостью в органических растворителях, что ограничивает его промышленное применение в экстракционных процессах [53].

Нейтральные монодентатные экстрагенты являются малоселективными экстрагентами и не всегда применимы для решения существующих технологических задач. Возможности структурной модификации данного класса

экстрагентов практически исчерпаны, и повышение эффективности разделения РЗЭ достигается в основном при использовании синергических смесей этих экстрагентов [67].

1.3 Аминофосфонаты

Аминофосфонаты содержат в своем составе и фосфорильную группу, и аминогруппы (рисунок 13), что способствует дополнительной координации *d*- и *f*-элементов по атому азота аминогруппы. Преимуществом аминофосфонатов как экстрагентов металлов по сравнению с фосфорорганическими соединениями является высокая гидролитическая стабильность, низкая способность к эмульгированию [68].

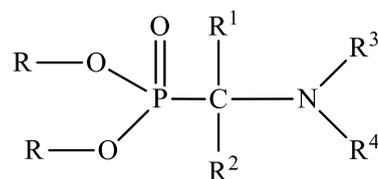
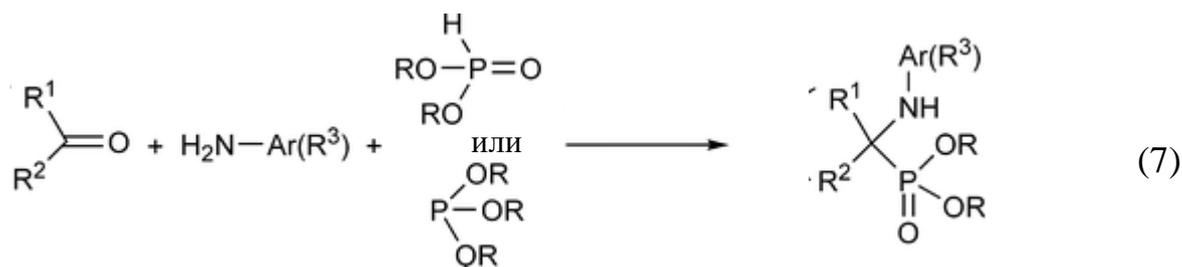


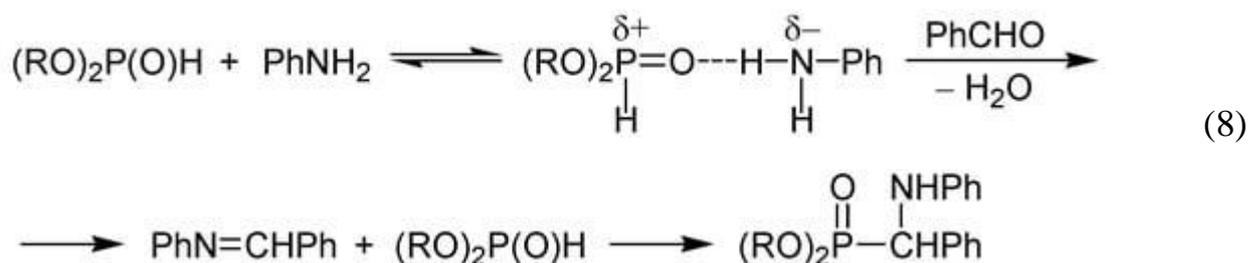
Рисунок 13 – Структура аминофосфоната (где R – алкил, R¹, R², R³, R⁴ – протон, алкил или арил)

Основными методами синтеза аминофосфонатов являются реакция Кабачника-Филдса, реакция Пудовика и реакция Манниха.

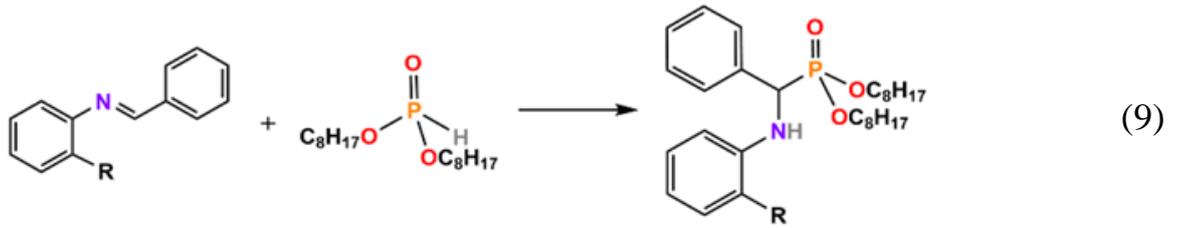
Реакция Кабачника-Филдса представляет собой конденсацию ароматических или алифатических аминов, карбонильных соединений и триалкилфосфитов или диалкилфосфитов (схема 7 для ароматического амина). В качестве катализаторов реакции Кабачника-Филдса выступают органические кислоты, например, *n*-толуолсульфо кислота (Ts-OH). Использование кислот Льюиса в реакции Кабачника-Филдса ограничено их дезактивацией под действием выделяющейся воды в процессе образования имина [69]. В некоторых случаях используют кислоту Льюиса и дегидратирующий агент либо катализаторы, устойчивые к воде, например, трифторметансульфонаты РЗЭ, перхлораты металлов [70].



Реакция Кабачника-Филдса позволяет получать аминфосфонаты в одну стадию и варьировать заместители при атомах фосфора и азота аминфосфонатной группы. Данная реакция может протекать как в кипящих органических растворителях (бензол, толуол, ацетонитрил) и ионных жидкостях, так и в отсутствие растворителей и катализаторов (под действием микроволнового излучения). Механизм реакции Кабачника-Филдса изменяется в зависимости от природы реагентов. Например, конденсация анилина, бензальдегида и диалкилфосфита протекает по «иминному» механизму с образованием промежуточной водородной связи между атомом кислорода фосфорильной группы и протоном амина перед конденсацией анилина и бензальдегида (схема 8) [71].



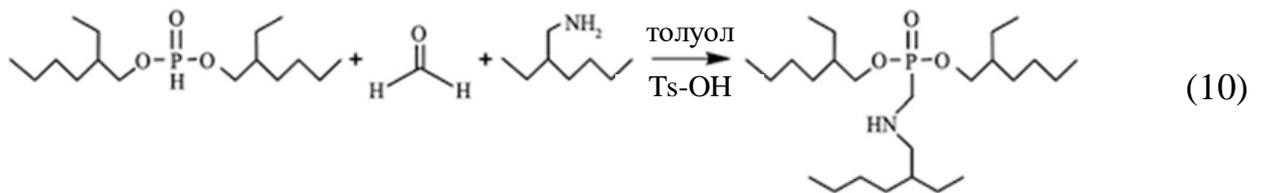
Реакция Пудовика представляет собой двухстадийный вариант реакции Кабачника-Филдса. На первой стадии синтезируют азометин конденсацией амина и карбонильного соединения, а на второй – присоединяют гидрофосфорильное соединение к образовавшемуся имину в присутствии кислот Льюиса. В литературе описан способ получения аминфосфонатов нагреванием ароматического азометина и диоктилфосфита без катализатора (схема 9) [72, 73].



Реакцию Манниха используют, главным образом, для синтеза аминофосфонатов, содержащих макроциклы, например, калекс[n]ареновые фрагменты. В качестве карбонильного соединения в реакции Манниха выступает формальдегид [72].

Аминофосфонаты находят широкое применение в процессах экстракции элементов со степенью окисления +4 (церий и торий) из сульфатных сред и отделения их от РЗЭ со степенью окисления +3. Наличие донорного атома азота увеличивает сродство аминофосфонатов к церию и торию по сравнению с нейтральными фосфорорганическими экстрагентами, что приводит к росту эффективности экстракции.

Авторами работы [74] конденсацией параформальдегида, 2-этилгексиламина и бис(2-этилгексил)фосфита (схема 10) с выходом 80% был синтезирован ди-(2-этилгексил)[N-(2-этилгексил)аминометил]фосфонат (торговая марка Сехтрант 230).

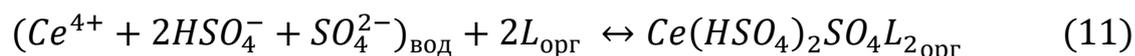


По сравнению с нейтральным фосфорорганическим экстрагентом Суапех 923, аминофосфонат Сехтрант 230 дешевле в связи с доступностью сырья, простотой синтеза и высоким выходом.

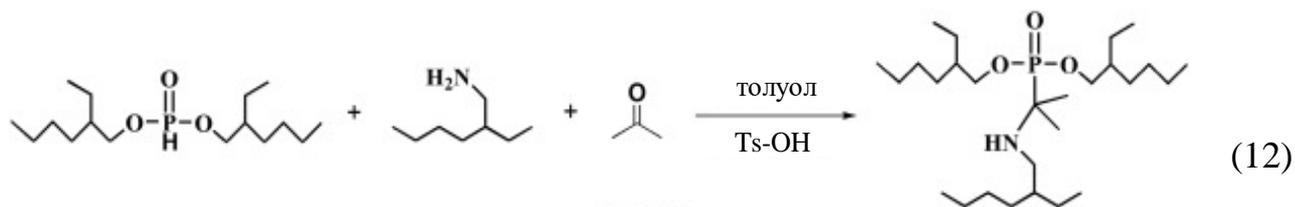
С помощью экстрагента Сехтрант 230 авторы работы [73] выделили церий Се (IV) и торий Th (IV) из сульфатной среды с чистотой 99,9% и 99,0 % соответственно. Было установлено, что эффективность экстракции церия Се (IV), тория Th(IV) и трехвалентных РЗЭ (лантана La, гадолиния Gd, иттербия Yb) уменьшается в следующем порядке: Се (IV) > Th (IV) > РЗЭ (III). Данный факт объясняется

принципом Ральфа Пирсона. Экстрагент Суанех 923 – жесткое основание, а церий Ce (IV) – более жесткая кислота, чем торий Th (IV). В свою очередь, более низкий заряд РЗЭ приводит к слабому взаимодействию с экстрагентом, и, соответственно, к более низкой экстракции.

Авторы предложили следующий механизм экстракции церия в органическую фазу (11):



Авторы работы [74] синтезировали аналог Сехтрант 230 – ди(2-этилгексил)(2-((2-этилгексил)амино)пропан-2-ил)фосфонат (в зарубежной литературе – ДЕНАРР) конденсацией 2-этилгексиламина, ацетона и бис(2-этилгексил)фосфита в толуоле (схема 12) и использовали его для селективной экстракции церия Ce (IV) из сульфатной среды. Экстракционное равновесие церия Ce (IV) достигалось в течение 1 мин. По сравнению с нейтральным фосфорорганическим экстрагентом Суанех 923 экстрагент ДЕНАРР селективно извлекает церий из растворов серной кислоты, концентрация которых менее 1,5 моль/л.



Координация церия по атомам кислорода фосфорильной группы и атомам азота подтверждалась с помощью ИК-спектроскопии. Полоса валентных колебаний группы P=O в комплексе смещалась на 113 см^{-1} в область более низких значений волновых чисел, а полоса деформационных колебаний N-H группы – на 50 см^{-1} . Полосы поглощения фрагментов P-O-C не смещались в процессе комплексообразования, что указывает на отсутствие координационного сродства фрагмента P-O-C к иону церия (таблица 5).

Экстрагенты Сехтрант 230 и ДЕНАРР предлагается использовать в гидрометаллургии для экстракции церия (IV) из раствора, образующегося при сернокислотном выщелачивании минерала бастнезита.

Таблица 5 – Данные ИК-спектроскопии для ДЕНАРР и комплекса [74]

Колебание	Волновое число, см ⁻¹	
	Лиганд	Комплекс Ce(HSO ₄) ₂ SO ₄ L ₂
ν (P=O)	1239	1182
δ (N-H)	1650	1600
ν_{as} (P-O-C), ν_s (P-O-C)	1043, 1010	1043, 1010

Аминофосфонат Сехтрант 230 является эффективным и селективным экстрагентом скандия Sc (III), что позволяет использовать его для селективной экстракции скандия из раствора, полученного при выщелачивании красного шлама. В отличие от кислых фосфорорганических экстрагентов скандия аминофосфонат Сехтрант 230 селективно экстрагирует скандий (III) из красного шлама в присутствии железа (III). Разработана схема извлечения скандия (III) из красного шлама (рисунок 14) [75].

За одну стадию экстракции с помощью 5 об. % Сехтрант 230, растворенного в *n*-гептане с соотношением органической и водной фаз 1:5, из выщелачивающего раствора красного шлама извлекается более 90% скандия. В экстракте остается более 50% титана (IV) и около 20% железа (III). После промывки экстракта смесью 0,2 моль/л серной кислоты и 3 об. % перекиси водорода более 95% железа (III) и примерно 45% титана (IV) удаляются из экстракта. Скандий реэкстрагируется из экстракта с помощью 0,01 моль/л этилендиаминтетрауксунной кислоты (ЭДТА) при pH = 4-5. После осаждения щавелевой кислотой и кальцинации оксалата скандия получают оксид скандия (III) с чистотой примерно 94% [75].

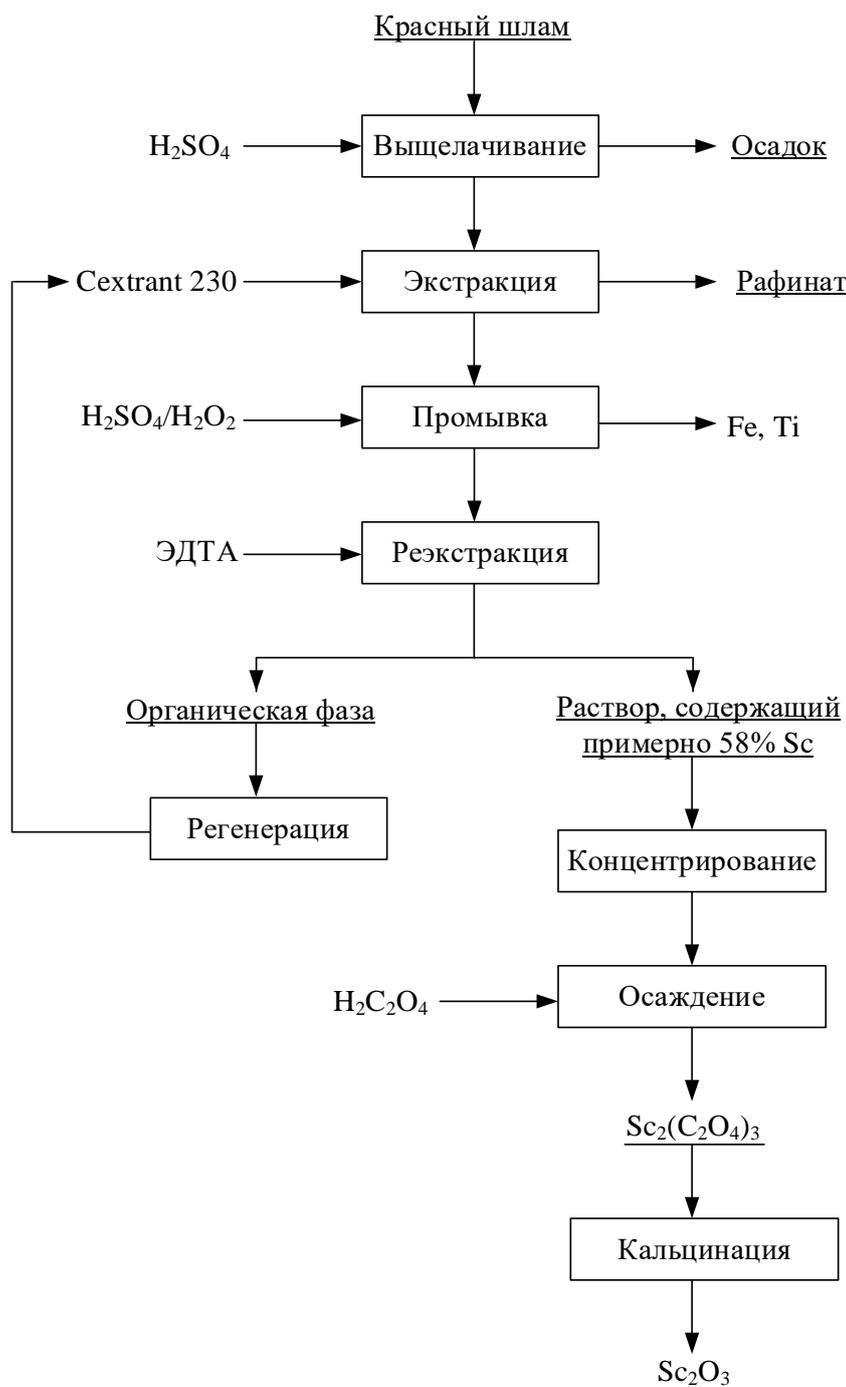


Рисунок 14 – Схема удаления скандия (III) из красного шлама

Сехтрант 230 имеет более высокую селективность по отношению к меди Cu (II) по сравнению с другими двухвалентными металлами, например, кобальтом Co (II), никелем Ni (II), магнием Mg (II) и кальцием Ca (II). Авторы работы [76] использовали Сехтрант 230 для селективной экстракции меди Cu (II) с чистотой 99,5% из хлоридной среды. Коэффициент разделения между медью Cu (II) и другими двухвалентными металлами, такими как Co, Ni, Mg и Ca, составил более 400 при pH = 3,66. Однако, в сильноокислых средах (pH = 1,18) коэффициент

разделения указанных тяжелых металлов был низким и исчислялся десятками единиц.

Авторы построили график зависимости логарифма коэффициента распределения от логарифма концентрации экстрагента. Наклон полученной прямой линии был равен 2,8 (рисунок 15), следовательно в образовании комплекса участвуют 3 молекулы экстрагента.

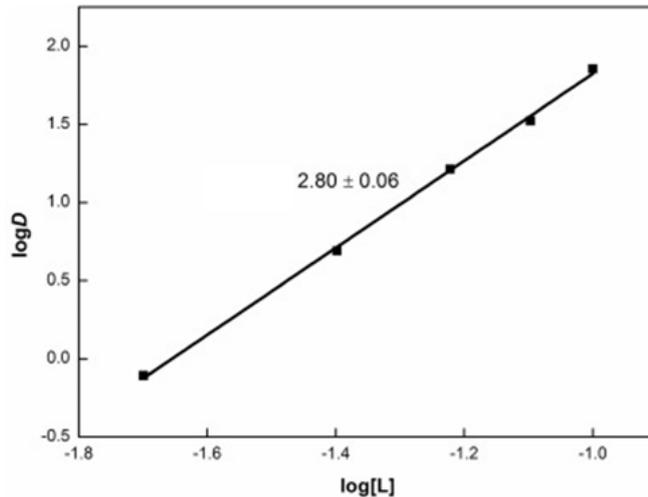
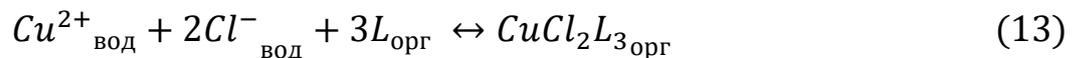


Рисунок 15 – Влияние концентрации экстрагента Сextrant 230 (L) на экстракцию меди Cu (II) при исходной концентрации меди в водной фазе 0,01 моль/л и исходной концентрации хлорид-ионов 2,5 моль/л

Аналогично было установлено, что два хлорид-иона входят в экстрагируемый комплекс. Предложен механизм экстракции меди (II) с помощью аминофосфоната Сextrant 230 (уравнение 13):



Авторы работы [76] делают вывод, что Сextrant 230 может быть использован для извлечения меди (II) из хлоридного рафината, полученного после экстракции РЗЭ из отработанных магнитов неодим-железо-бор.

Таким образом, аминофосфонаты благодаря легкости их синтеза и дешевизне являются перспективными соединениями для извлечения *d*- и *f*-элементов из природных ресурсов и промышленных отходов. Интерес к аминофосфонатам как экстрагентам металлов растет в течение последних десяти лет. Синтетические методы, разработанные более полувека назад, позволяют легко синтезировать

множество различных аминофосфонатов с заданными свойствами – растворимостью, вязкостью, координационным сродством.

1.4 Фосфазены

Фосфазены представляют собой обширный класс органо-неорганических соединений с чередующимися связями фосфор-азот. Фосфазены подразделяются на циклические (рисунок 16, А), линейные (рисунок 16, Б) и цикломатричные (рисунок 16, В).

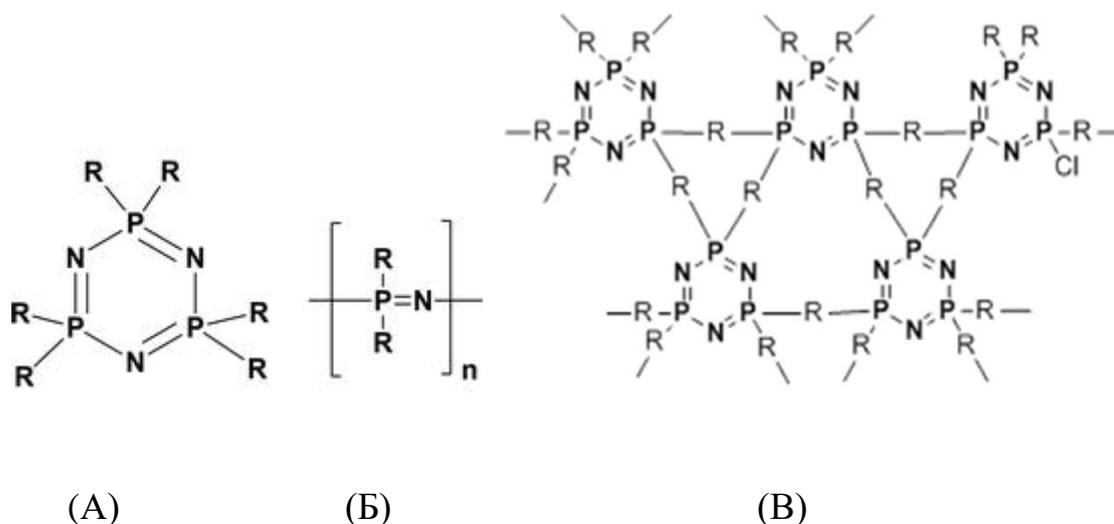


Рисунок 16 – Фосфазены различного строения.

Фосфазены различной структуры синтезируют нуклеофильным замещением атомов хлора в галогенфосфазене в мягких условиях, поскольку связь P-NaCl реакционноспособна. В качестве акцепторов хлорид-ионов зачастую выступают карбонаты калия и цезия или триэтиламин.

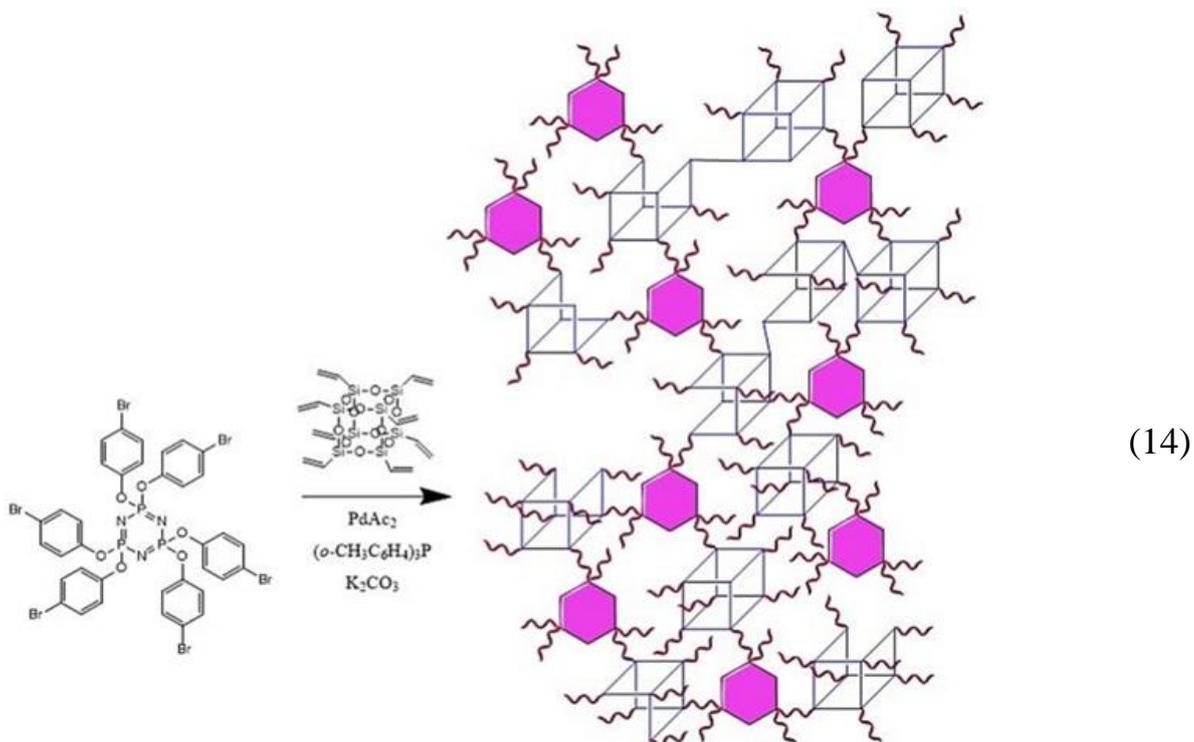
Фосфазены являются перспективными соединениями для экстракции металлов благодаря легкости их функционализации и атому азота фосфазенового скелета, способного связываться с ионами металлов. Фосфазены как экстрагенты металлов сочетают свойства аминов, кислых и нейтральных фосфорорганических соединений [77].

1.4.1 Фосфазены, содержащие циклические фрагменты

Циклические фосфазены в зависимости от вида радикала при атоме фосфора цикла принято классифицировать на арилоксициклофосфазены и алкоксициклофосфазены.

На основе арилоксициклофосфазенов получают сорбенты тяжелых металлов и актиноидов с контролируемой пористостью и развитой поверхностью. Для создания пористой структуры применяют силсесквиоксаны.

Например, в работе [78] для синтеза пористого сорбента гексакис-(4-бромфенокси)-циклотрифосфазен модифицировали октавинилсилсесквиоксаном (схема 14).

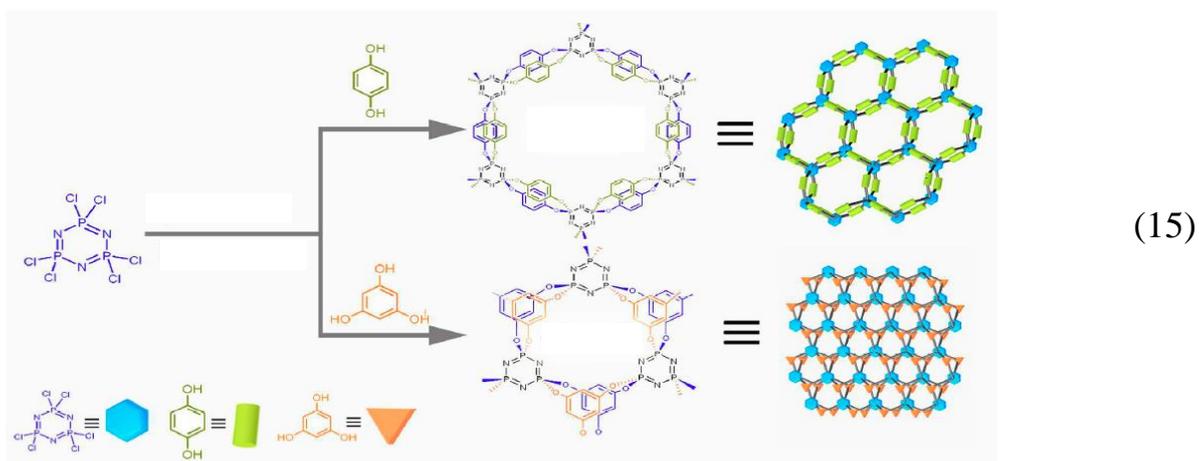


В результате был получен сорбент с равномерным распределением пор по размерам и высокой площадью поверхности, равной 500 м²/г. Фосфазеновые фрагменты обеспечили высокую (более 1000 мг/г) сорбционную емкость сорбента по отношению к свинцу Pb (II), ртути Hg (II) и меди Cu (II) при исходном содержании указанных металлов в водных растворах, равном 5 мг/л. Атом азота фосфазенового цикла выступил как донор электронной пары в процессе

координации тяжелых металлов, что привело к образованию устойчивых комплексов.

Пористые сорбенты, содержащие циклофосфазеновые фрагменты в своей структуре, являются эффективными сорбентами актиноидов из отработанного ядерного топлива и сточных вод атомных электростанций. Это обусловлено их стойкостью в концентрированных азотнокислых средах, высокой сорбционной емкостью (более 100 мг/г).

Для синтеза пористых сорбентов на основе циклотрифосфазенов используют диолы и триолы [79, 80]. Например, в работе [79] в качестве нуклеофильных реагентов выступили гидрохинон и флороглюцинол (схема 15).

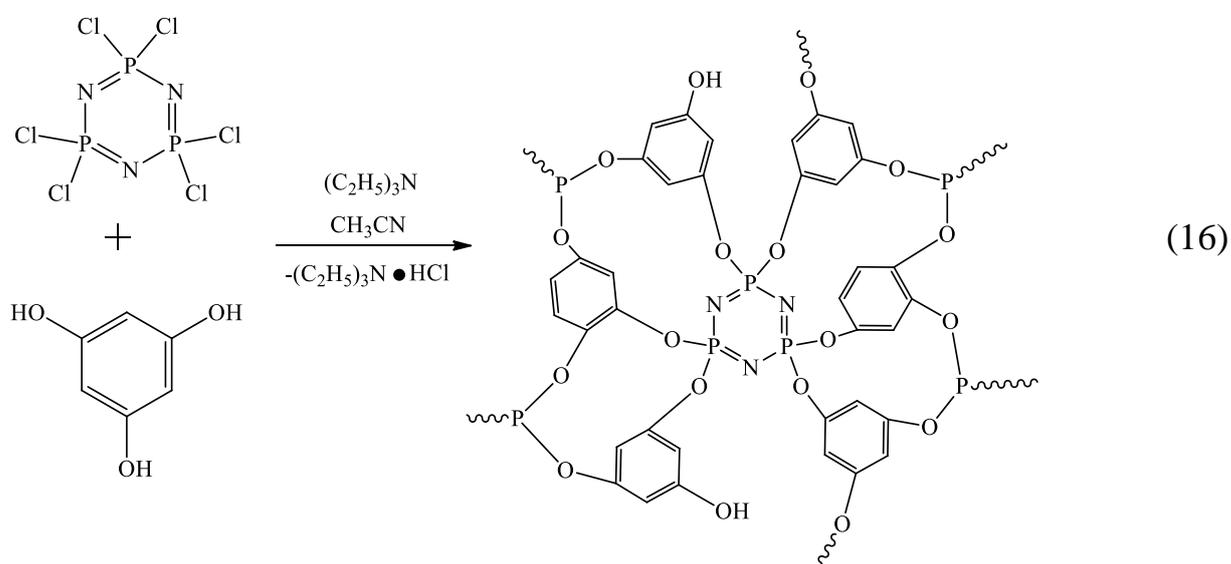


Полученные сорбенты содержат химически стабильные связи Р-О. Образование р-π-сопряженной системы с ароматическими кольцами дополнительно стабилизирует структуру сорбента в кислых средах.

Исследование влияние кислотности среды на сорбционную емкость сорбента показало, что сорбционная емкость сорбента уменьшается с уменьшением рН среды. По мнению авторов работы [79], это обусловлено протонированием N- и O-функциональных групп, что приводит к снижению координационной способности сорбента по отношению к урану U (VI). Однако, сорбент на основе флороглюцинола сохранял высокую сорбционную емкость (140,4 мг/г) при рН=1. Данный факт авторы объясняют совпадением диаметра пор сорбента на основе флороглюцинола с диаметром гидратированного иона уранила $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$. В результате, молекулы воды иона уранила образуют водородные связи с атомами азота и кислорода

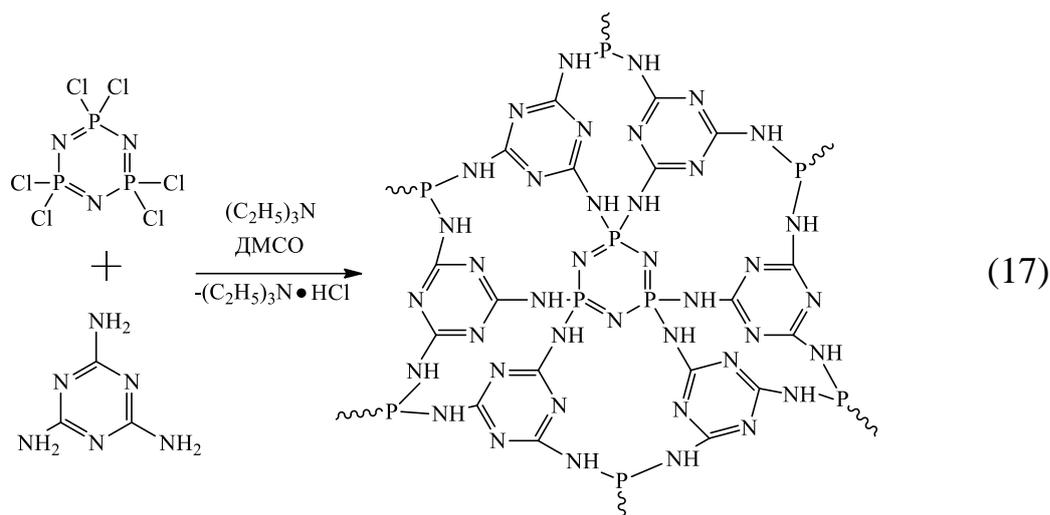
сорбента, что способствует дополнительному связыванию урана. Сорбент на основе гидрохинона имеет большой размер пор и не показывает данного эффекта.

В работе [80] были синтезированы сферические микросферы с размером пор 2-10 нм и площадью поверхности примерно 32 м²/г. Для синтеза микросфер использовали гексахлорциклотрифосфазен и флороглюцинол (схема 16). Микросферы содержали на поверхности электроотрицательные гидроксильные группы, что позволило сорбировать уран U (VI) из азотнокислых сред с эффективностью более 85%. Примесные ионы марганца Mn²⁺, железа Fe³⁺, цинка Zn²⁺, серебра Ag⁺ не оказывали влияния на экстракцию урана.

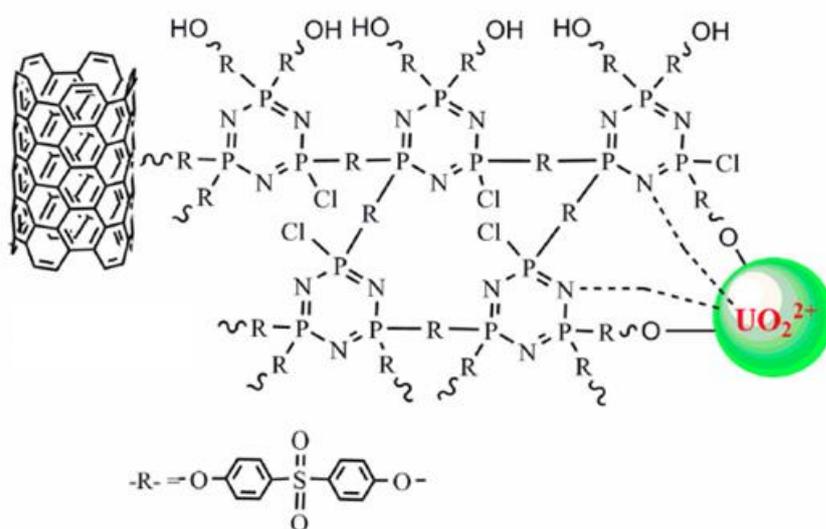


Сферические микросферы на основе циклофосфазенов, содержащие аминогруппы, применяются для извлечения тория (IV) из сточных вод. Их синтезируют из гексахлорциклотрифосфазена и меламина в одну стадию в растворе ДМСО (схема 17) [81].

Эффективность извлечения тория (IV) из водного раствора с помощью синтезированных микросфер составила 98,6% при pH=3, времени контакта 20 мин и массе сорбента 0,005 г. Быстрое удаление тория обусловлено комплексообразованием иона тория с донорным атомом азота аминогруппы. Однако, в сильноокислой среде эффективность извлечения тория снизилась до 76,9%.



Использование цикломатричных фосфазенов позволяет улучшить сорбционную способность неорганических сорбентов по отношению к актиноидам. Например, гибридные сорбенты на основе цикломатричного фосфазена и углеродных нанотрубок продемонстрировали в шесть раз более высокую сорбционную емкость по отношению к урану (VI) по сравнению с углеродными нанотрубками [82]. Это обусловлено координацией урана (VI) нуклеофильным атомом азота фосфазенового цикла и атомом кислорода гидроксильной группы (рисунок 17, А). Данный факт подтверждается смещением сигналов в область более высоких энергий на рентгеновских фотоэлектронных спектрах N_{1s} (рисунок 17, Б) и O_{1s} (рисунок 17, В).



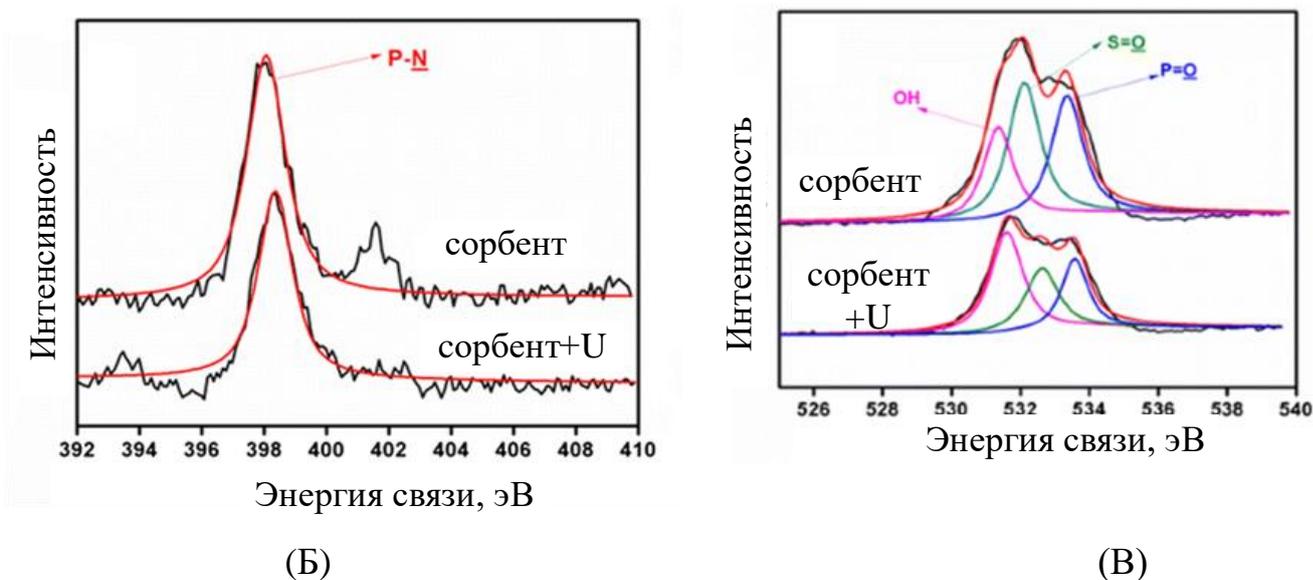


Рисунок 17 – Схема сорбции урана (VI) в виде уранил-иона (А), рентгеновские фотоэлектронные спектры N_{1s} (Б) и O_{1s} (В)

Таким образом, сорбенты, содержащие фосфазеновые циклы, являются перспективными материалами для сорбции *f*-элементов из промышленных сточных вод.

1.4.2 Линейные фосфазены и имидофосфазены

Некоторые олигофосфазены являются эффективными экстрагентами РЗЭ из азотнокислых водных растворов. Например, олигоалкилфосфазен марки PN-1200 (рисунок 18), содержащий связанные с атомом фосфора фосфазенового остова алкоксигруппы и гидроксильные группы, был использован для извлечения урана (VI) из 29% фосфорной кислоты [83]. Для экстракции урана фосфазен растворяли в алифатическом керосине.

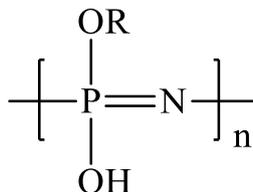


Рисунок 18 – Структура олигофосфазена PN-1200, где n=2,3-2,7

Механизм экстракции металлов с помощью фосфазена PN-1200 представляет собой катионный обмен и состоит из двух стадий. На первой стадии (уравнение 18)

происходит образование аниона за счет отщепления протона гидроксильной группы, а на второй стадии – образуется комплекс металла с экстрагентом (уравнение 19).



По сравнению с синергической смесью кислых фосфорорганических соединений Д2ЭГФК и ТОФО фосфазен PN-1200 обладал рядом преимуществ, а именно: высоким коэффициентом распределения урана, высокой стабильностью в кислой среде, хорошим фазовым разделением и одновременной экстракцией урана U (IV) и урана (VI), возможностью разделять уран U (VI) и примеси железа Fe (III) на стадии реэкстракции. Недостатком олигофосфазенов как экстрагентов *f*-элементов является образование «бород» в процессе экстракции.

Имидофосфазены, содержащие фосфорильные и гидроксильные группы, не образуют «бород» в процессе экстракции. Имидофосфазены являются перспективными соединениями для коллективной экстракции лантаноидов из азотнокислых сред [84]. Экстракция трехвалентных лантаноидов мономерными имидофосфазенами из децимолярного водного раствора азотной кислоты происходит с участием атомов кислорода фосфорильных групп и депротонированных гидроксильных групп и сопровождается образованием трехшестичленных хелатных циклов (рисунок 19).

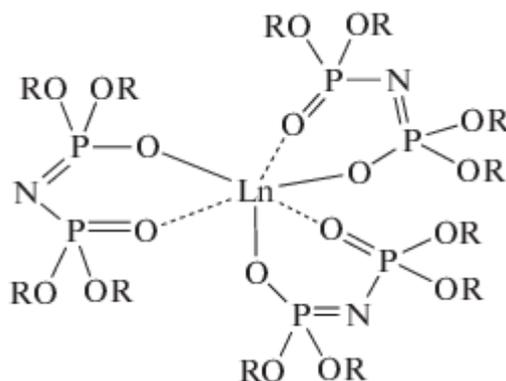


Рисунок 19 – Комплекс лантаноидов (Ln) с мономерным имидофосфазеном
(R=2-этилгексил)

Координация лантаноидов по фосфорильным группам на примере иттербия Yb (III) подтверждается расщеплением пика поглощения фосфорильной P=O группы на ИК-спектре комплексов в области 1203 см^{-1} и 1290 см^{-1} (рисунок 20) [84].

В процессе экстракции трехвалентных лантаноидов (иттербия, лантана, неодима, гадолиния, диспрозия) с помощью имидофосфазена, растворенного в деароматизированном углеводороде марки RED-3 (смесь *n*-алканов C₉-C₁₃), не наблюдалось образование третьей фазы.

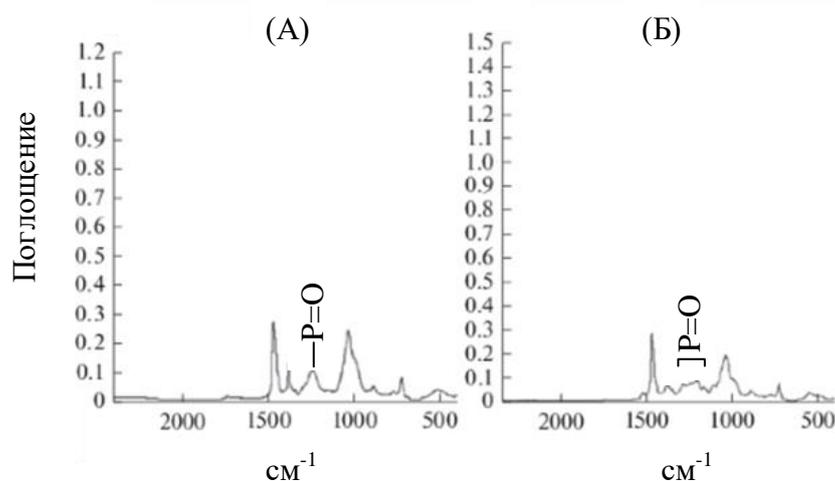
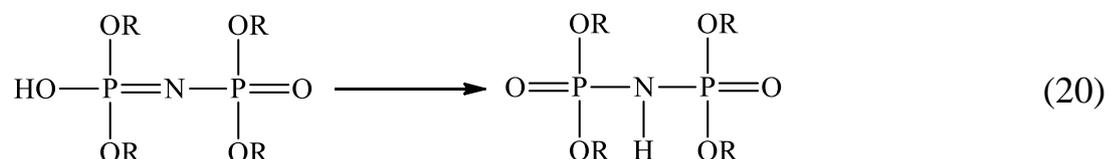


Рисунок 20 – ИК-спектры имидофосфазена (А) и ИК-спектры комплекса иттербия и имидофосфазена (Б) при исходной концентрации имидофосфазена 0,3 моль/л и исходной концентрации иттербия 0,1 моль/л

При повышении концентрации азотной кислоты от 0,1 моль/л до 0,3 моль/л имидофосфазен превращается в фосфазен с амидным атомом азота за счет имид-амидной перегруппировки, заключающейся в переносе протона к атому азота фосфазенового остова (схема 20).



В результате, при высоких концентрациях азотной кислоты РЗЭ координируется по двум фосфорильным группам фосфазена [84].

Недостатком имидофосфазенов как экстрагентов РЗЭ является их низкая селективность. Несмотря на высокую экстракционную способность

ими́дофосфазенов в широком диапазоне концентраций азотной кислоты, ими́дофосфазены нельзя использовать для разделения РЗЭ.

Несмотря на легкость получения фосфорсодержащих соединений и их невысокую стоимость, большинство из них имеют высокую токсичность, плотность и вязкость, некоторые из них чувствительны к рН среды, легко гидролизуются, склонны к образованию третьей фазы, что требует тщательного контроля процесса экстракции и, в ряде случаев, ограничивает их применение в качестве экстрагентов металлов. В настоящее время для решения указанных проблем жидких фосфорсодержащих экстрагентов металлов используют полимерные сорбенты.

Согласно приведенным литературным данным, существующие на сегодняшний день фосфорсодержащие коммерческие экстрагенты тяжелых металлов, актиноидов и лантаноидов представляют собой моодентатные соединения. Разработка полидентатных соединений, содержащих не менее двух донорных атомов, способных одновременно связываться с металлами, позволит повысить эффективность и селективность существующих коммерческих экстрагентов металлов. Это связано с образованием более термодинамически стабильных комплексов за счет увеличения энтропии.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1 Исследование сшивания поливинилового спирта различными реагентами

Для получения магнитных сорбентов были исследованы возможные способы получения гранул на основе ПВС различной формы и размера. ПВС представляет собой гидрофильный и полярный полимер, способный набухать в воде, что будет способствовать протеканию сорбции металлов во всем объеме сорбента. Следовательно, сорбция будет протекать быстрее и с большей эффективностью по сравнению с гидрофобными ионообменными смолами на основе стирола, сшитого дивинилбензолом.

Для проведения полимераналогичных превращений использовалась установка для суспензионной полимеризации стирола. Установка состоит из нагревательного элемента с контролем температуры, масляной бани или бани со льдом, верхнеприводной лопастной мешалки и обратного холодильника.

Для получения гранул использовался ПВС различных марок – высокомолекулярный ПВС марок 16/1 и 1799 и низкомолекулярный ПВС марки ВF-06. Однако, однородные по форме и размеру гранулы удалось получить только с использованием ПВС марки ВF-06. Это обусловлено высокой вязкостью водных растворов ПВС марок 16/1 и 1799, что приводит к плохому диспергированию раствора и налипанию геля на лопасти мешалки.

Апробировано несколько методов сшивания ПВС, а именно: монофункциональными реагентами – эпихлоргидрином в щелочной среде, борной кислотой в нейтральной среде и бифункциональным реагентом – ГА в кислой среде.

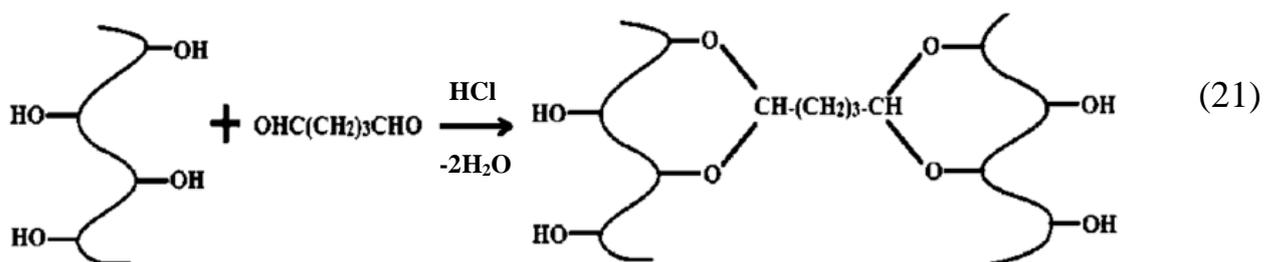
Сшивание ПВС эпихлоргидридом проводили при температуре 80°C в гетерогенной среде вода-петролейный эфир, поскольку эпихлоргидрин хорошо растворим в петролейном эфире. Щелочь добавляли в реакционную систему порционно до загрузки эпихлоргидрина. Однако, в ходе реакции наблюдалось выделение порошка ПВС из системы, что объясняется гетерогенностью системы эпихлоргидрин-петролейный эфир/ПВС-щелочь-вода и высаливанием полимера образующимся в ходе реакции хлоридом натрия. Данный метод также затруднен

параллельным щелочным гидролизом эпихлоргидрина и необходимостью точного регулирования содержания исходных реагентов.

Борная кислота способна сшивать ПВС благодаря свободным *d*-орбиталям бора, образующим прочные комплексы с гидроксильными группами ПВС.

В процессе сшивания ПВС борной кислотой при температуре 80°C в гетерогенной системе вода-петролейный эфир также наблюдалось выпадение порошка ПВС с последующим образованием агрегатов на лопастях мешалки, что также объясняется гетерогенностью системы.

Реакция сшивания ПВС глутаровым альдегидом в присутствии каталитических количеств соляной кислоты (схема 21) была изучена при использовании различного содержания ГА, соотношения водной и органической фаз (модуль ванны), скорости вращения мешалки и времени гелеобразования. В качестве дисперсионной среды для проведения реакции сшивания ПВС был выбран петролейный эфир, поскольку фосфорсодержащий полидентатный экстрагент не растворяется в нем. Во избежание налипания геля на лопасти мешалки за счет эффекта Вайсенберга и стенки реакционной колбы, мешалку и колбу перед проведением реакции сшивания обрабатывали кремнийорганической жидкостью в кипящем изопропиловом спирте. Гидрофобизатор образует на поверхности стекла тонкую гидрофобную пленку, что приводит к отталкиванию капель жидкости и формирующихся гранул от стенок колбы.



Оптимальное соотношение водной и органической фаз было выбрано равным 1:2 (об./об.), так как при увеличении данного соотношения наряду с гранулами образовывалось большое количество мелкодисперсного порошка геля в связи с лучшим его диспергированием. Размер гранул регулировали скоростью вращения

мешалки. При увеличении числа оборотов мешалки образовывались гранулы меньшего размера, что обусловлено лучшим диспергированием геля.

Были синтезированы гранулированные гели с содержанием ГА от 2 до 10 мол. % по отношению к гидроксильным группам ПВС. Частичная функционализация гидроксильных групп полимерной цепи необходима для обеспечения набухания геля в водном растворе в процессе сорбции металлов. Гели с содержанием ГА от 2 до 6 мол. % являются мягкими и гибкими, а также не меняют свой размер в процессе сшивания. При дальнейшем увеличении содержания ГА до 10 мол. % гели значительно уменьшаются в объеме и становятся твердыми и хрупкими. Это обусловлено ростом числа участков связывания ГА с полимерной цепью. Таким образом, увеличение содержания ГА уменьшает потенциал набухания геля.

В процессе получения гелей была выявлена зависимость времени гелеобразования и количества вытесняемой гелем воды от количества добавленного глутарового альдегида (таблица 6). Установлено, что время гелеобразования поливинилового спирта обратно пропорционально содержанию сшивающего агента, а количество вытесненной из геля воды – прямо пропорционально его содержанию (таблица 6). Это объясняется увеличением степени сшивки гелей с ростом содержания сшивающего агента.

Для исследования поведения гелей различной степени сшивки при повышенных температурах их поместили в сушильный шкаф. Сушку полимерных гелей проводили под вакуумом при температуре 80 °С, поскольку при более высокой температуре возможно образование двойных углерод-углеродных связей в цепи поливинилового спирта под действием остатков соляной кислоты и температуры, что приводит к изменению цвета геля.

В процессе сушки наблюдалось значительное уменьшение объема гелей, а сами высушенные образцы становились твердыми и хрупкими. Установлено, что по мере увеличения степени сшивки гелей количество испарившейся воды уменьшается (таблица 7). Это обусловлено тем, что гели с более высоким содержанием глутарового альдегида (образцы 6 – 9) вытесняли значительную часть воды в процессе гелеобразования.

Таблица 6 – Зависимость времени гелеобразования и количества вытесняемой гелем воды от содержания ГА

№ образца	Содержание ГА в геле		Время гелеобразования	Количество вытесненной воды	
	мол. %	мл		мл	мас. %
1	2	0,8	5 суток	0	0
2	3	1,2	5 суток	0	0
3	4	1,6	3 суток	9,85	39,4
4	5	2,0	2 суток	11,9	47,6
5	6	2,4	1 сутки	15,2	60,8
6	7	2,8	5 часов	17,0	68,0
7	8	3,2	3 часа	16,7	66,8
8	9	3,6	40 минут	17,0	68,0
9	10	4,0	30 минут	19,2	76,8

Таблица 7 – Зависимость количества испарившейся воды от содержания ГА в геле

№ образца	Содержание ГА, моль %	Количество испарившейся воды	
		мл	мас. %
1	2	1,5767	83,2
2	3	1,4069	82,4
3	4	0,3513	66,4
4	5	0,3982	56,2
5	6	0,4004	61,1
6	7	0,3191	49,3
7	8	0,2814	45,2

Продолжение таблицы 7

8	9	0,3622	44,9
9	10	0,7016	55,2

Для исследования водопоглощения сухих образцов поливинилового спирта их погружали в воду на 24 часа и по разнице масс рассчитывали количество поглощенной гелем воды. Для расчета водопоглощения использовали уравнение 22.

$$\text{Водопоглощение, \%} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (22)$$

Где m_0 - масса сухого геля, г; m_1 - масса набухшего геля, г.

Следует отметить, что все образцы впитывают воду, при этом с увеличением степени сшивки гелей поливинилового спирта количество поглощаемой ими воды уменьшается (таблица 8).

Из вышеизложенного следует, что наименьшей усадкой при сшивании и наибольшим водопоглощением обладает образец под номером один. Однако при исследовании возможности образования гранул на основе гелей ПВС добиться получения твердых и устойчивых к слипанию гранул удалось только с использованием глутарового альдегида в количестве 10 моль. % по отношению к гидроксильным группам ПВС (образец номер девять). Использование меньшего количества сшивающего агента приводит к образованию мягких и липких гранул ПВС, которые в дальнейшем подвергаются неконтролируемой агломерации, в результате которой образуется неоднородный комок геля.

Таблица 8 – Зависимость количества поглощенной сухими гелями воды от содержания ГА

№ образца	Содержание ГА, мол. %	Масса образца, г	Количество поглощенной воды	
			мл	мас. %
1	2	0,7497	0,4307	57,4

Продолжение таблицы 8

2	3	0,649	0,3477	53,6
3	4	0,3528	0,1749	49,6
4	5	0,4578	0,1476	32,2
5	6	0,4207	0,1657	39,4
6	7	0,4488	0,1209	26,9
7	8	0,4407	0,0993	22,5
8	9	0,5893	0,1449	24,6
9	10	0,7543	0,1857	24,6

В процессе сшивания поливинилового спирта глутаровым альдегидом возможно образование как ацеталей, так и полуацеталей.

Согласно ^{13}C спектру ЯМР полученного геля (рисунок 21) реакция сшивания поливинилового спирта глутаровым альдегидом прошла только с образованием ацеталей. Об этом свидетельствует сигнал ядер углерода, характерный для ацеталей, в области 105 м.д. (углерод номер 6 на рисунке 21). Сигнал ядер углерода в области 90 м.д., характерный для полуацеталей, на спектре ЯМР отсутствует. Сигнал ядер углерода в области 65 м.д. (углерод номер 5) свидетельствует о наличии в сшитом полимере свободных гидроксильных групп.

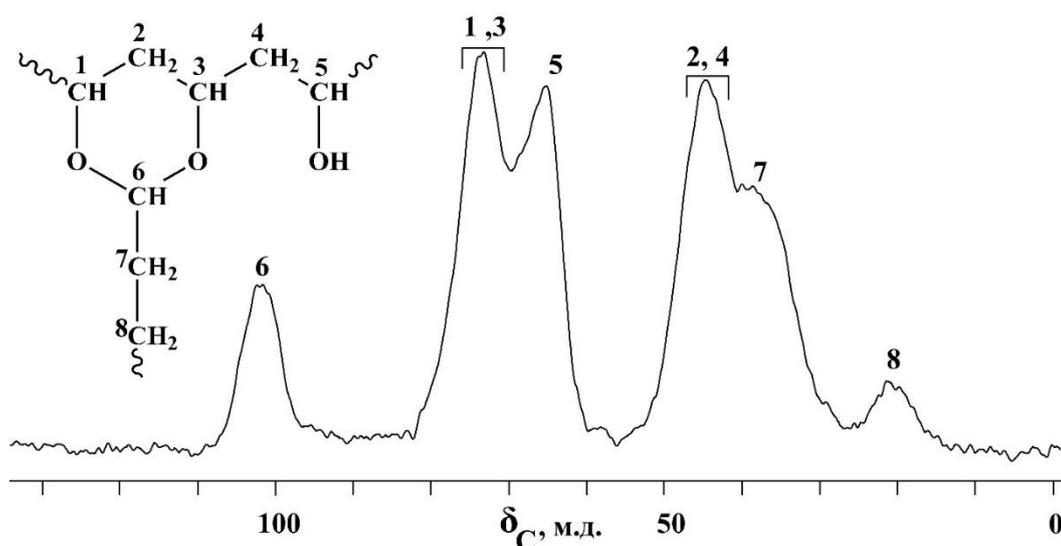


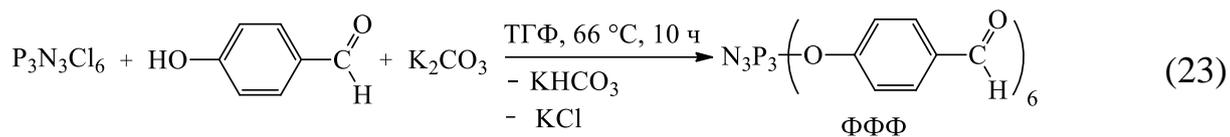
Рисунок 21 ^{13}C спектр ЯМР поливинилового спирта, сшитого глутаральдегидом

Таким образом, гель на основе поливинилового спирта, сшитого глутаровым альдегидом, является подходящей полимерной матрицей для создания магнитного сорбента палладия. Это связано с его способностью поглощать большое количество воды.

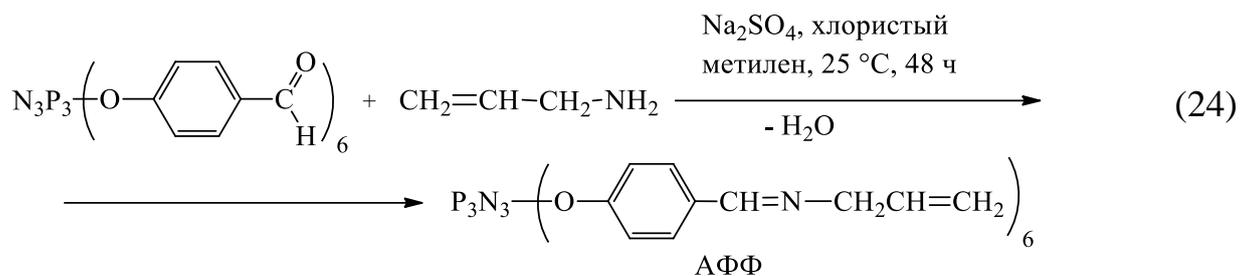
2.2 Синтез азометина, фосфазенсодержащего аминфосфоната (экстрагента) и палладиевого комплекса на его основе

В настоящей работе был синтезирован полидентатный хелатный экстрагент – арилоксициклотрифосфазен, содержащий такие координационные центры, как фосфорильная (P=O) группа, двойная C=C связь, аминогруппа.

Экстрагент синтезировали в три стадии. На первой стадии был получен гексакис-[(4-формил)фенокси]циклотрифосфазен (ФФФ) замещением атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене (ГХФ) на 4-формилфенокси радикалы (схема 23). Поскольку бимолекулярное нуклеофильное замещение – обратимая реакция, синтез ФФФ вели в среде кипящего органического растворителя – тетрагидрофурана, в котором хорошо растворимы все исходные вещества. Во избежание гидролиза ГХФ в ходе реакции использовали сухой растворитель. Для замещения всех атомов хлора на 4-формилфенокси радикалы и получения гексазамещенного продукта применяли 20% мольный избыток 4-гидроксибензальдегида (соотношение ГХФ : п-гидроксибензальдегид 1 : 8 моль/моль). В качестве акцептора хлорид ионов использовали прокаленный карбонат калия, поскольку карбонат калия гигроскопичный. Полученный продукт представлял собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в большинстве органических растворителей (например, тетрагидрофуране, диоксане, хлороформе, хлористом метиле, диметилсульфоксиде). Предложенный метод синтеза ФФФ более быстрый и легкорезализуемый на практике, по сравнению с ранее изученным методом с использованием натриевой соли 4-гидроксибензальдегида [85].



На второй стадии синтезировали гексакис-[4-(N-аллилимино)метил} фенокси]циклотрифосфазен (АФФ) в соответствии со схемой 24.



Реакцию вели в неполярном растворителе (хлороформ или хлористый метилен) для облегчения удаления воды. В качестве осушителя для удаления воды, выделяющейся при дегидратации неустойчивого аминспирта, использовали сульфат натрия. Для полного превращения альдегидных групп в азометиновые использовали 20%-ный мольный избыток аллиламина по отношению к альдегидным группам ФФФ.

Избыток аллиламина вместе с растворителем удаляли под вакуумом при температуре не более 40°C. При этом остаток представлял собой рыхлую кристаллическую массу. При более высокой температуре наблюдалось образование аморфной стеклообразной массы и последующее её пожелтение, что обусловлено протеканием побочных реакций. К ним относятся, например, внутримолекулярное и межмолекулярное сшивание с участием двойных связей аллильной или азометиновой групп.

Строение полученного азометина подтверждали с помощью ^{31}P , ^1H и ^{13}C спектроскопии ЯМР. На ^{31}P спектре ЯМР (рисунок 22, Б) синтезированного АФФ присутствует синглетный сигнал, свидетельствующий об отсутствии побочных реакций, затрагивающих фосфазеновый цикл. При этом наблюдается смещение синглета на 1,7 м.д. относительно сигнала исходного ФФФ. Это обусловлено

различием мезомерных эффектов формильной (-M эффект) и азометиновой групп (+M эффект), влияющих на атомы фосфора фосфазенового кольца.

Аналогичная картина наблюдается и на ^1H спектре ЯМР полученного продукта (рисунок 22, Г). Сигнал протона азометиновой группы (протон 3) смещён относительно пика протона альдегидной группы примерно на 1,7 м.д. в сильное поле. Отсутствие на протонном спектре АФФ сигнала в области 9,8 м.д. свидетельствует о полном превращении альдегидных групп в азометиновые.

На ^{13}C спектре ЯМР (рисунок 23, А) присутствует сигнал углерода азометиновой группы при 161 м.д. и отсутствует сигнал, характерный для углерода альдегидной группы при 191 м.д.

На MALDI-TOF масс-спектре (рисунок 23, Б) имеется лишь один пик, соответствующий массе целевого продукта с присоединенным протоном матрицы ($1096+\text{H}^+$).

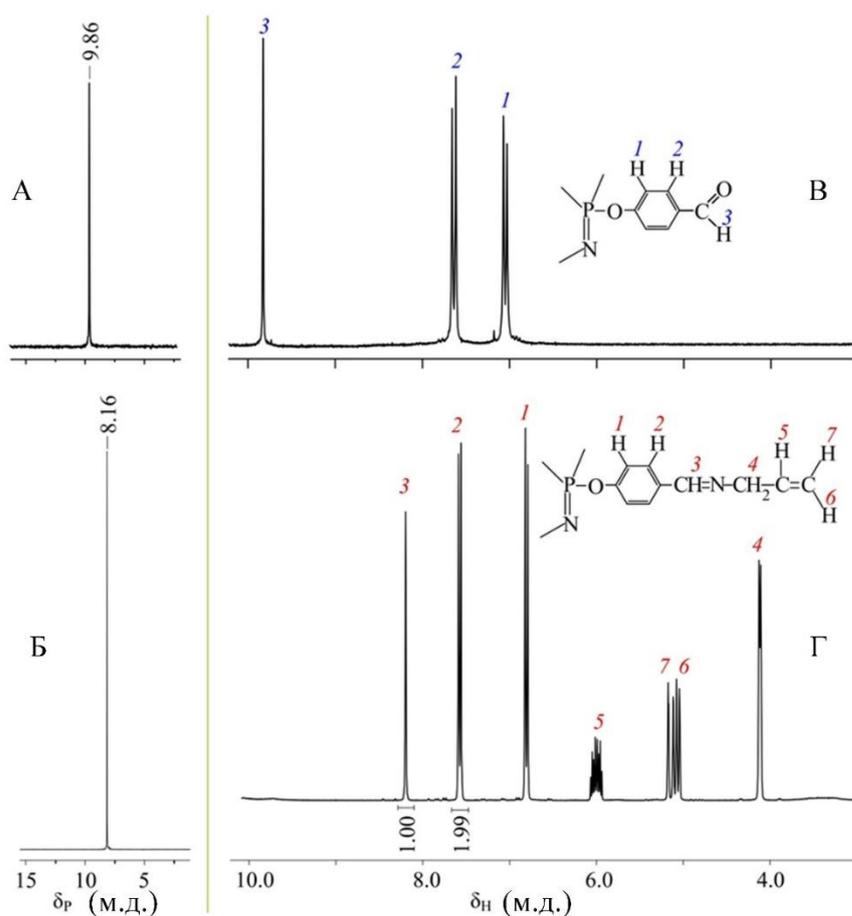


Рисунок 22 – ^{31}P спектры ЯМР ФФФ (А), АФФ (Б) и ^1H спектры ЯМР ФФФ (В), АФФ (Г)

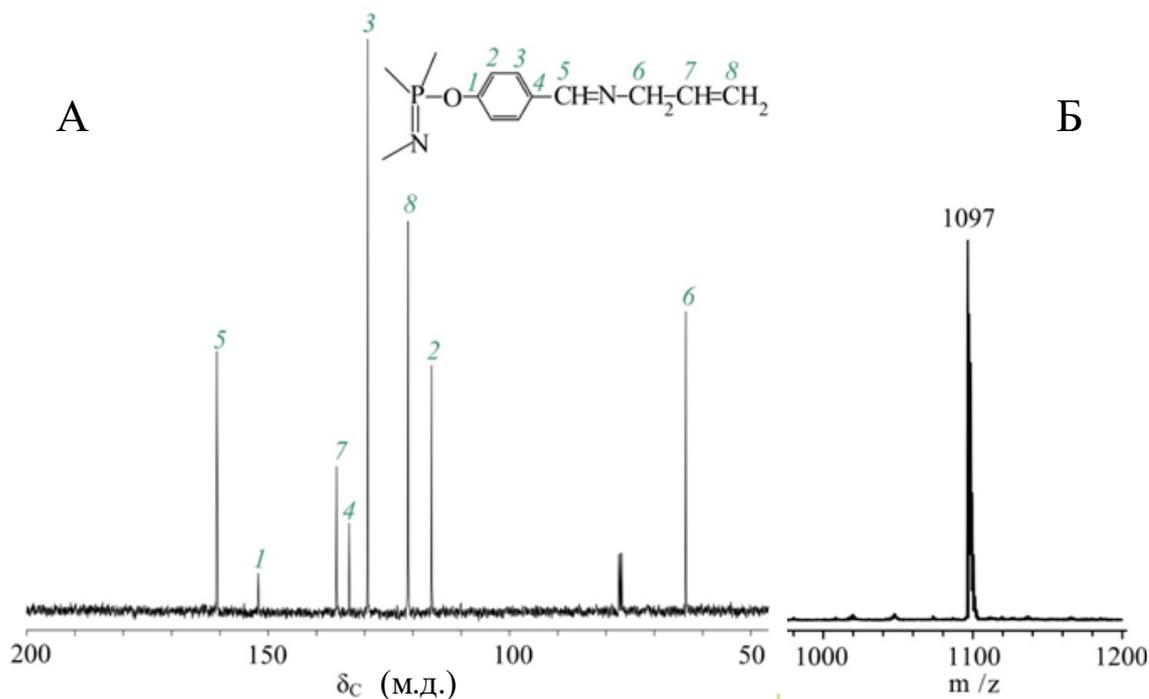


Рисунок 23 – ^{13}C спектр ЯМР (А) и MALDI-TOF масс-спектр азометина АФФ (Б)

Исследование АФФ методом ДСК показало, что синтезированный продукт является кристаллическим, однако его температура плавления имеет широкий интервал – от 50 до 90 °С (рисунок 24). Это свидетельствует о поликристаллической структуре вещества, имеющей много дефектов.

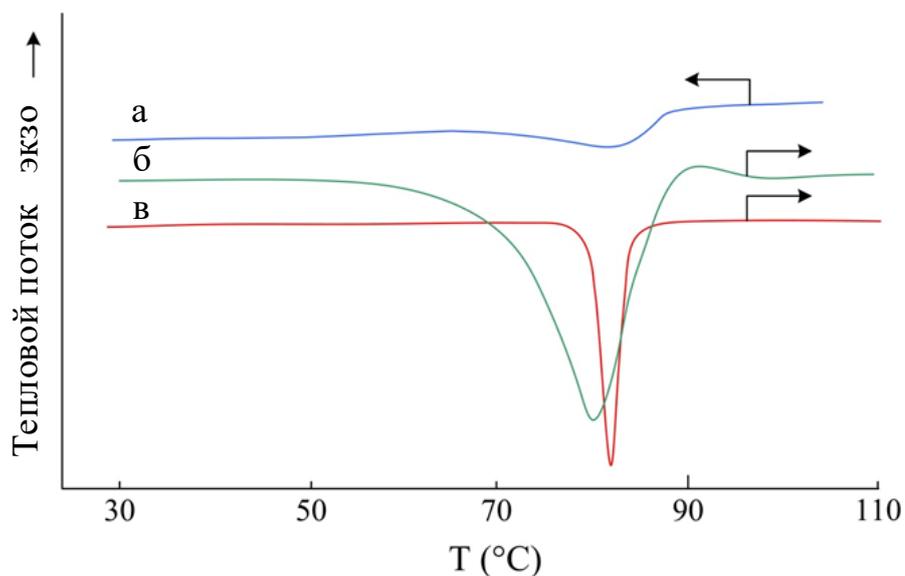


Рисунок 24 – Кривые ДСК нагрева АФФ до перекристаллизации (б), после перекристаллизации (в) и кривая охлаждения (а)

По кривой охлаждения можно заключить, что кристаллизации АФФ из расплава не происходит, поскольку наблюдается лишь скачок теплоёмкости, соответствующий процессу стеклования образца. Следовательно, методы получения монокристаллов, связанные с нагреванием вещества, в данном случае неприменимы. Также были апробированы методы низкотемпературного испарения растворителя, однако при использовании летучих растворителей кристаллизация проходила быстро и получить монокристалл не удавалось. В случае труднолетучих растворителей кристаллизация проходила медленно, но сопровождалась окислением и пожелтением вещества. Поэтому был предложен альтернативный способ получения монокристаллов, основанный на осаждении вещества парами летучего растворителя из раствора низколетучего растворителя в закрытом объёме (рисунок 25). При этом емкость, в которой проводилась кристаллизация, заполнялась инертным газом – аргоном.

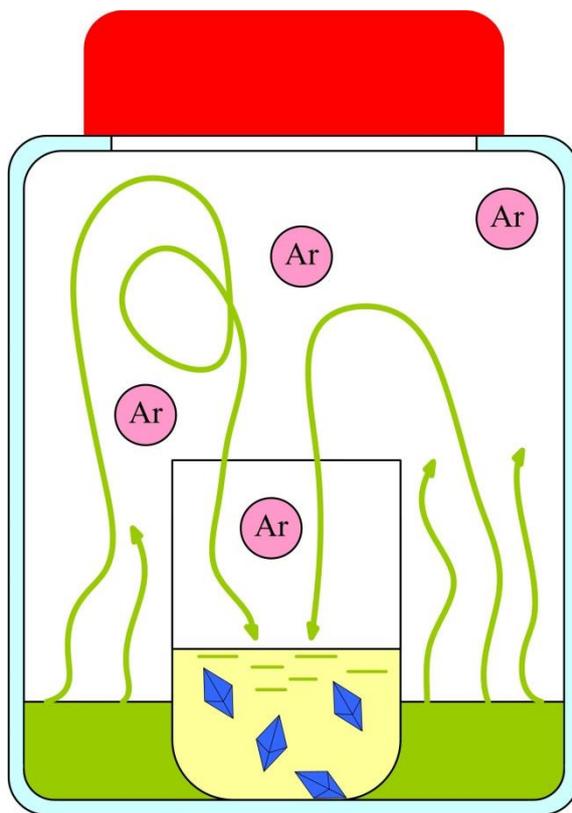


Рисунок 25 – Сосуд для получения кристаллов АФФ

В качестве низколетучего растворителя использовали толуол, на основе которого готовили насыщенный раствор АФФ. Осадителем был выбран гексан, так

как он инертен, легко обезвоживается и в нём растворимы остаточные примеси аллиламина и хлористого метилена. В процессе осаждения парами гексана из раствора формировались относительно крупные пластинчатые монокристаллы, пригодные для исследования методом рентгеновской дифракции.

На кривой ДСК перекристаллизованного и высушенного АФФ наблюдается пик плавления с узким температурным интервалом 78-85°C (рисунок 25, в) и максимумом при 82°C, что косвенно подтверждает упорядоченность структуры вещества и отсутствие дефектов.

Выращенные по разработанному способу монокристаллы были исследованы методом рентгенодифракционного анализа при комнатной температуре. Гетероциклическое фосфазеновое кольцо P_3N_3 принимает конформацию кресла (рисунок 26). Заместители у атомов фосфора находятся в аксиальных положениях по обе стороны от фосфазенового кольца P_3N_3 . Фенильные кольца соседних заместителей повернуты таким образом, что между не возникает внутримолекулярного π - π -стэкинг взаимодействия. Отсутствие межмолекулярных π - π -стэкинг взаимодействий может возникать из-за объемных аллильных групп, которые сильно разупорядочены и, таким образом, препятствуют сближению фенильных групп друг с другом. В результате молекулы АФФ удерживаются слабыми Ван-дер-ваальсовыми силами.

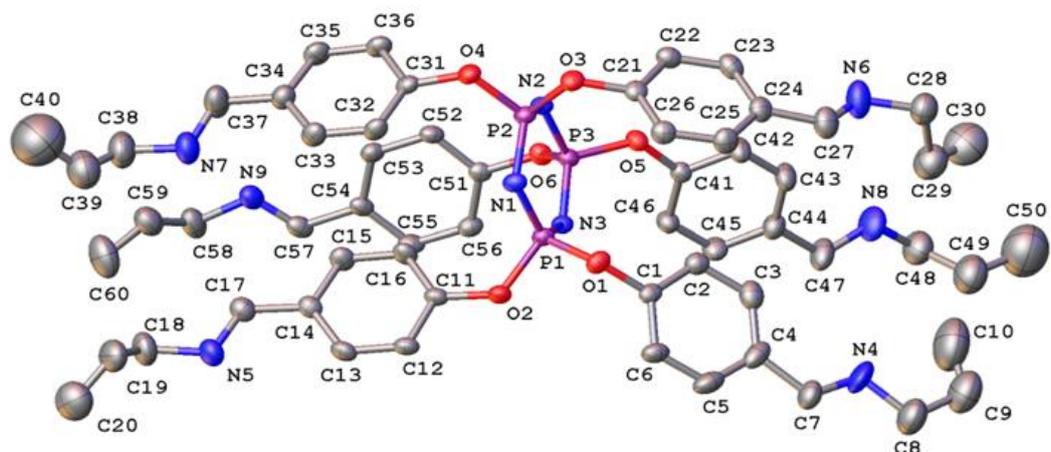
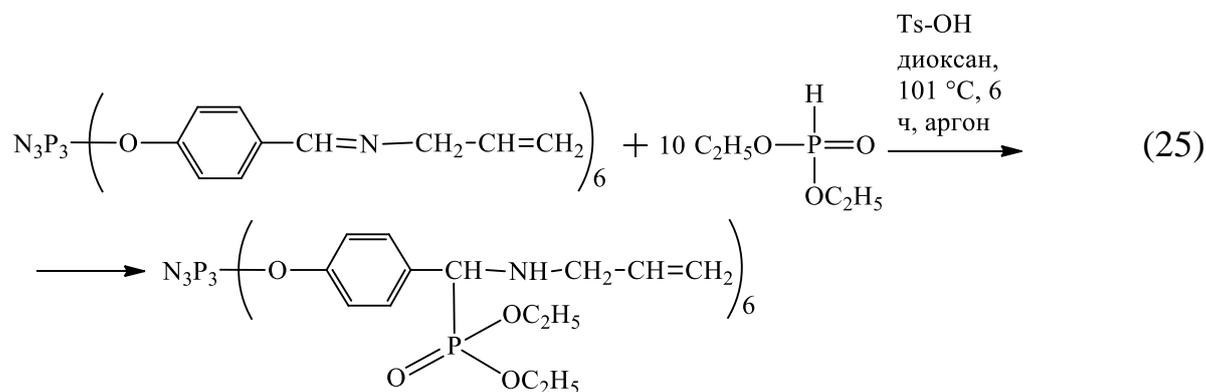


Рисунок 26 – Молекулярная структура АФФ в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 20% вероятностью

На основании данных рентгенодифракционного анализа было установлено, что диаметр сферы, описанной вокруг молекулы АФФ, равен 2,382 нм, что позволяет отнести молекулу АФФ к наночастицам. Следовательно, полученная молекула АФФ может быть использована в качестве модификатора полимерных материалов, в области фармакологии и катализа.

Расчет теоретического размера сетки гидрогеля ξ согласно равновесной теории набухания Флори-Ренера показал, что размер молекулы АФФ больше размера ячейки гидрогеля (ξ меньше 2 нм), что способствует фиксации молекулы в матрице полимера.

Экстрагент синтезировали по реакции Пудовика из АФФ и диэтилфосфита (40% мольный избыток) по схеме 25.



Диэтилфосфит использовали в качестве гидрофосфорильного соединения. Это объясняется тем, что в присутствии фосфористой кислоты H_3PO_3 в качестве гидрофосфорильного соединения образовывался продукт, нерастворимый в растворителях для спектроскопии ЯМР. Данный факт обусловлен образованием сшитой структуры. При добавлении раствора фосфористой кислоты к раствору АФФ возможен гидролиз АФФ под действием влаги, содержащейся в фосфористой кислоте.

Реакцию АФФ с диэтилфосфитом вели в среде высококипящего органического растворителя – диоксана, так как АФФ представляет собой твердое вещество и хорошо растворим в диоксане. В качестве катализатора была использована *n*-толуолсульфокислота. Содержание катализатора составило 10 мол. % по отношению к АФФ, поскольку, в соответствии с литературными данными [86],

при данном содержании катализатора выход α -аминофосфоната на основе бензальдегида и бензиламина составляет 80% в течение 4 часов (температура 100 °С, реакционная среда – вода).

Данный метод синтеза α -аминофосфонатов позволяет избежать использования чувствительных к влаге катализаторов (кислот Льюиса). При гетерогенном катализе с использованием каталитических количеств ионообменной смолы КУ-23 (смола на основе сополимера стирола и дивинилбензола) наблюдалось образование набухшего агломерата, затрудняющего перемешивание реакционной среды и полную конверсию исходных веществ.

Остатки катализатора удаляли, используя карбонат калия. Для удаления диоксана и избытка диэтилфосфита продукт сушили под вакуумом. В результате получали светло-желтую вязкую массу, растворимую в большинстве органических растворителях (в частности, ацетоне, диоксане, тетрагидрофуране, хлористом метиле, хлороформе, толуоле, бензоле) и нерастворимую в воде, что важно при экстракции металлов из водных сред.

При сравнении ^{31}P спектров ЯМР АФФ и экстрагента было установлено, что сигнал ядер фосфора фосфазенового кольца экстрагента смещён относительно сигнала ядер исходного АФФ на 0,51 м.д. (рисунок 27). Это обусловлено снижением влияния мезомерного эффекта на атомы фосфора из-за нарушения сопряжения между бензольными кольцами и атомами азота азометиновых групп, поскольку азометиновые группы превращаются в аминофосфонатные. Кроме того, образование аминофосфонатных групп подтверждается наличием сигнала ядер фосфора в области 23,21 м.д., так как, согласно литературным данным, сигналы ядер фосфора аминофосфоната находятся в области 20-25 м.д. [87]. При этом, соотношение интегральных интенсивностей сигналов ядер фосфора фосфазенового цикла и аминофосфонатных групп равно примерно 1 : 2, что косвенно подтверждает полноту протекания реакции Пудовика.

Для более точной оценки конверсии азометиновых групп в аминофосфонатные проведён ^1H анализ ЯМР. Согласно ^1H спектру ЯМР экстрагента (рисунок 27, Г) сигналы протонов азометиновых групп в области 8,2

м.д. исчезают полностью и появляются сигналы протонов СН-групп аминоксидоната в области 3,7-4 м.д. Отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов метиленовых групп в аллильных радикалах к сигналам протонов бензольного кольца равно 1 : 2, что указывает на отсутствие побочных реакций с участием азометинных групп в процессе синтеза. Кроме того, число протонов метильных групп в фосфонатных радикалах полностью соответствует теоретическому содержанию, что подтверждает образование целевого продукта. Следует отметить, что сигналы протонов метильных групп образуют два триплета (0,98 и 1,12 м.д.) вместо одного. Сдвиг протонов 5 в более сильное поле по сравнению с протонами 7 обусловлен вкладом магнитной анизотропии двойной связи аллильных радикалов.

Сдвиг сигналов метиленовых групп в этилфосфонатных фрагментах на ^1H спектре ЯМР выражен слабо, однако он отчетливо заметен на углеродном спектре (атомы углерода 6 и 8, рисунок 28). Наоборот, отличие сигналов атомов углерода метильных групп менее выражено (атомы 7 и 9). Смещение сигнала атома углерода 5 со 162 м.д. (рисунок 28) в сильное поле до 63 м.д. также свидетельствует о полном превращении азометинных групп в аминоксидонатные.

На MALDI-TOF масс-спектре экстрагента (рисунок 29) наблюдается пик молекулярного иона с присоединенным протоном матрицы в области 1925 $[\text{M}+\text{H}]^+$, соответствующий массе целевого соединения и пики продуктов фрагментации, образовавшиеся под действием лазера (таблица 9).

На основе литературных данных и сопоставления масс на MALDI-TOF масс-спектре можно предположить, что пик в области m/z 1750 образуется в результате удаления осколка аллилдиэтилфосфоната со значением m/z 178 под действием лазера. Возможный механизм фрагментации представлен на схеме 27.

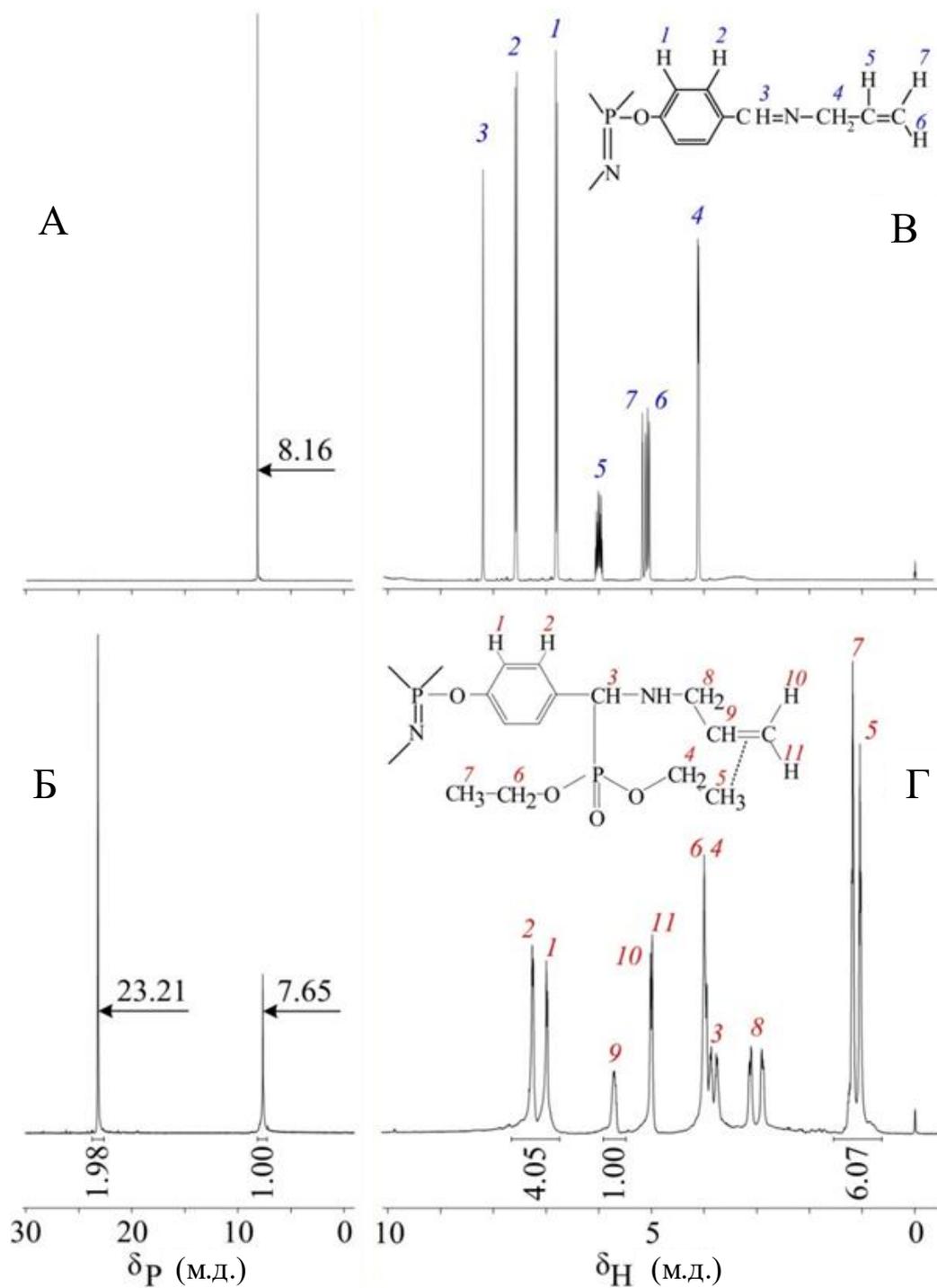


Рисунок 27 – ^{31}P спектры ЯМР АФФ (А), экстрагента (Б) и ^1H спектры ЯМР АФФ (В), экстрагента (Г)

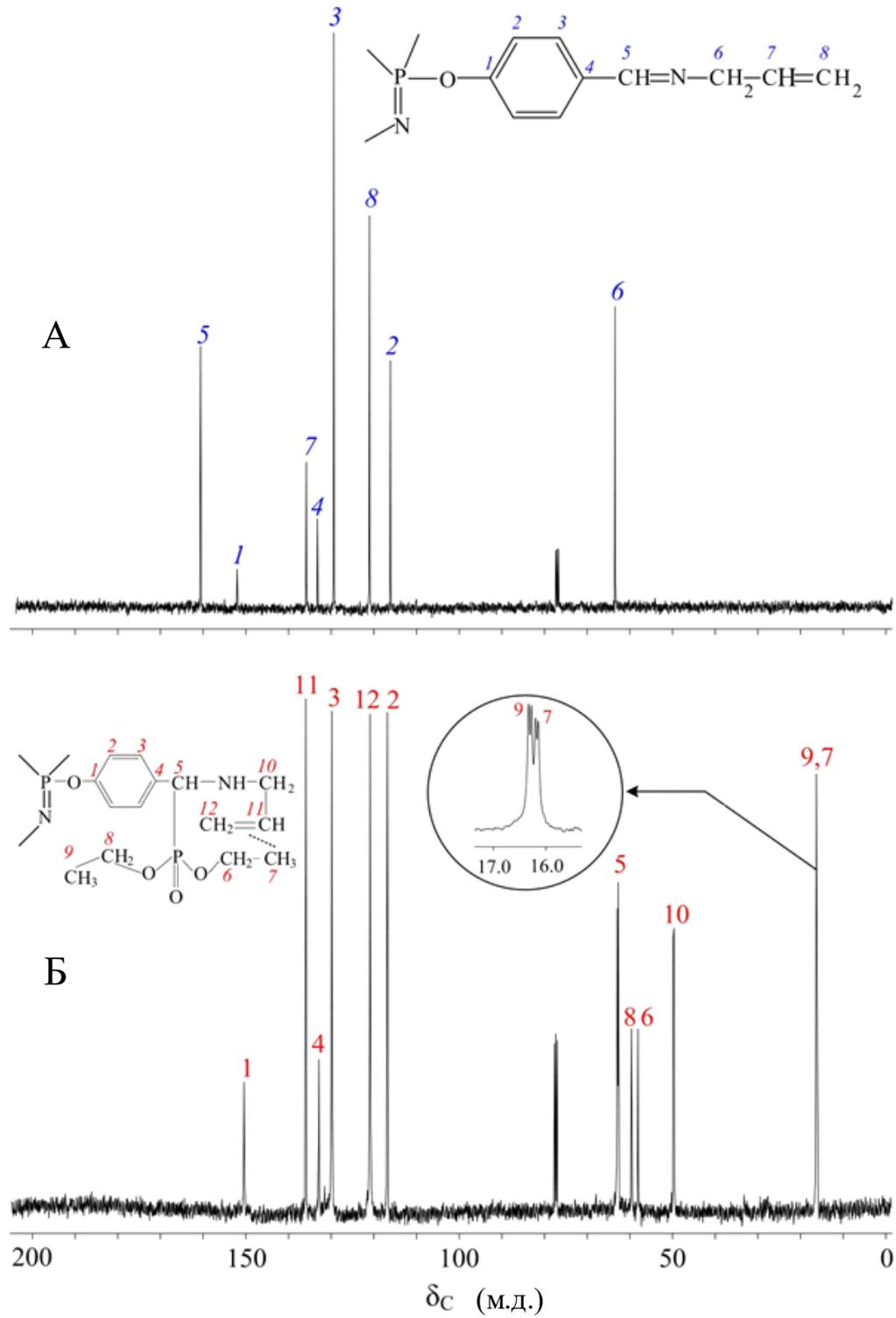


Рисунок 28 – ^{13}C спектры ЯМР АФФ (А) и экстрагента (Б)

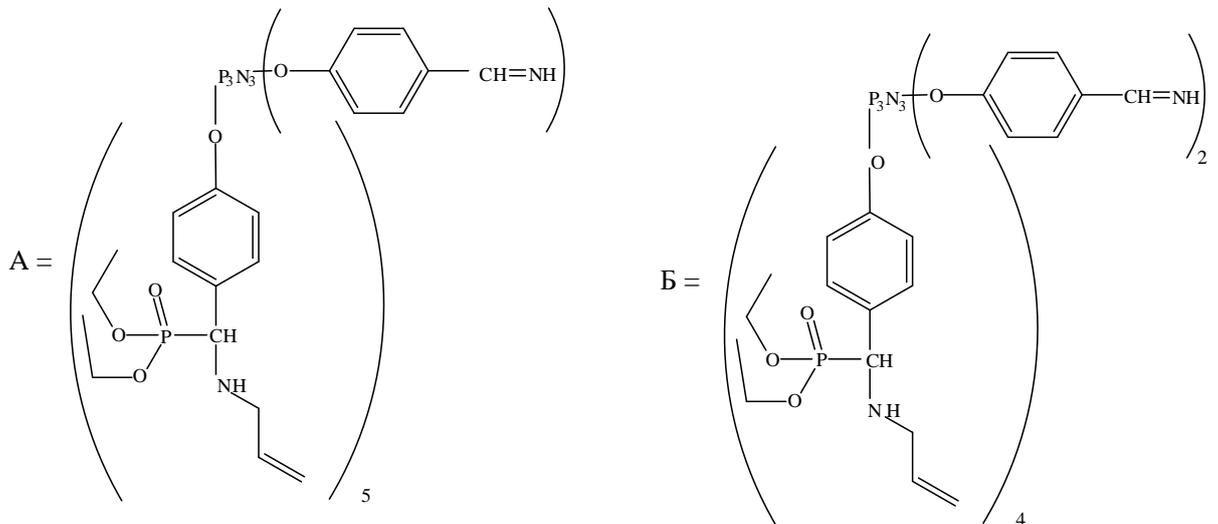
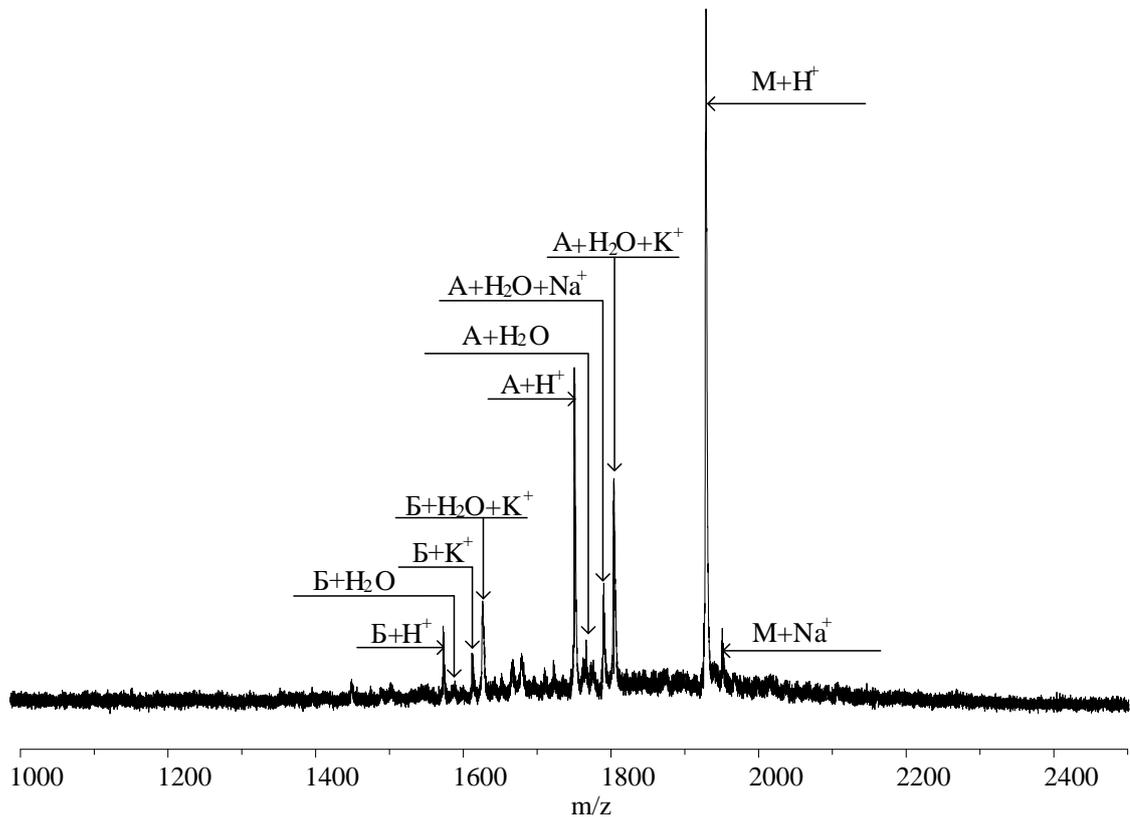


Рисунок 29 – MALDI-TOF масс-спектр экстрагента

Методом ДСК было установлено, что экстрагент является аморфным с температурой стеклования в интервале $-5 \div +5^\circ\text{C}$ (рисунок 30).

Для апробации экстрагента была проведена экстракция палладия из хлоридных сред, в результате чего был получен соответствующий комплекс, который оказался нерастворимым. При сравнении ИК-спектров экстрагента (рисунок 31, А) и палладиевого комплекса (рисунок 31, Б) было установлено что

координация палладия (II) идет по фосфорильным группам экстрагента, о чем свидетельствует изменение вида полосы валентных колебаний связи P=O в области 935 см^{-1} . Предполагалось также, что в координации дополнительно будут задействованы двойные связи аллильных групп, однако полоса колебания двойных связей аллильных групп экстрагента в области 1501 см^{-1} , осталась без изменения.

Таблица 9 – Соотношения массы к заряду на MALDI-TOF масс-спектре

Обозначение на масс-спектре	m/z
M+H ⁺	1925
M+Na ⁺	1948
A+H ⁺	1748
A+H ₂ O	1766
A+H ₂ O+K ⁺	1808
A+H ₂ O+Na ⁺	1789
Б+H ⁺	1571
Б+H ₂ O	1588
Б+K ⁺	1606
Б+H ₂ O+K ⁺	1627

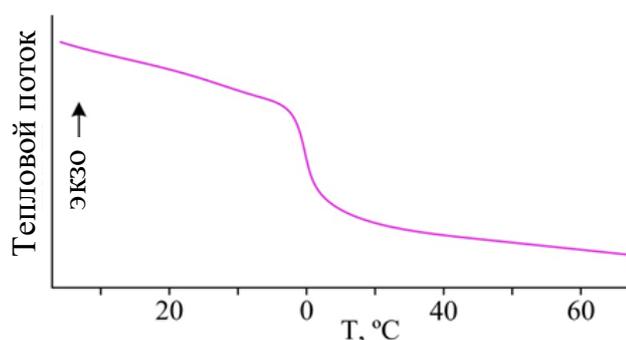
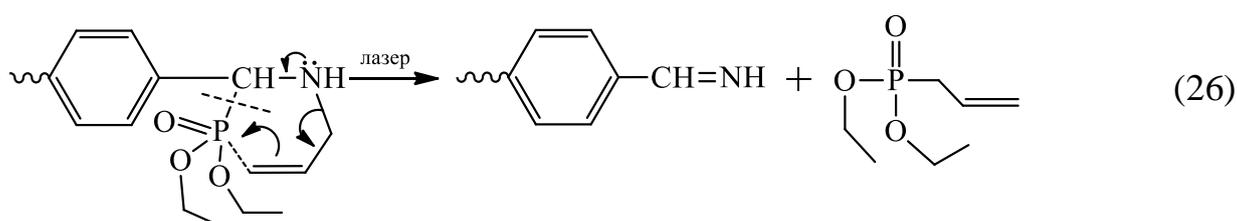


Рисунок 30 – Кривая ДСК экстрагента

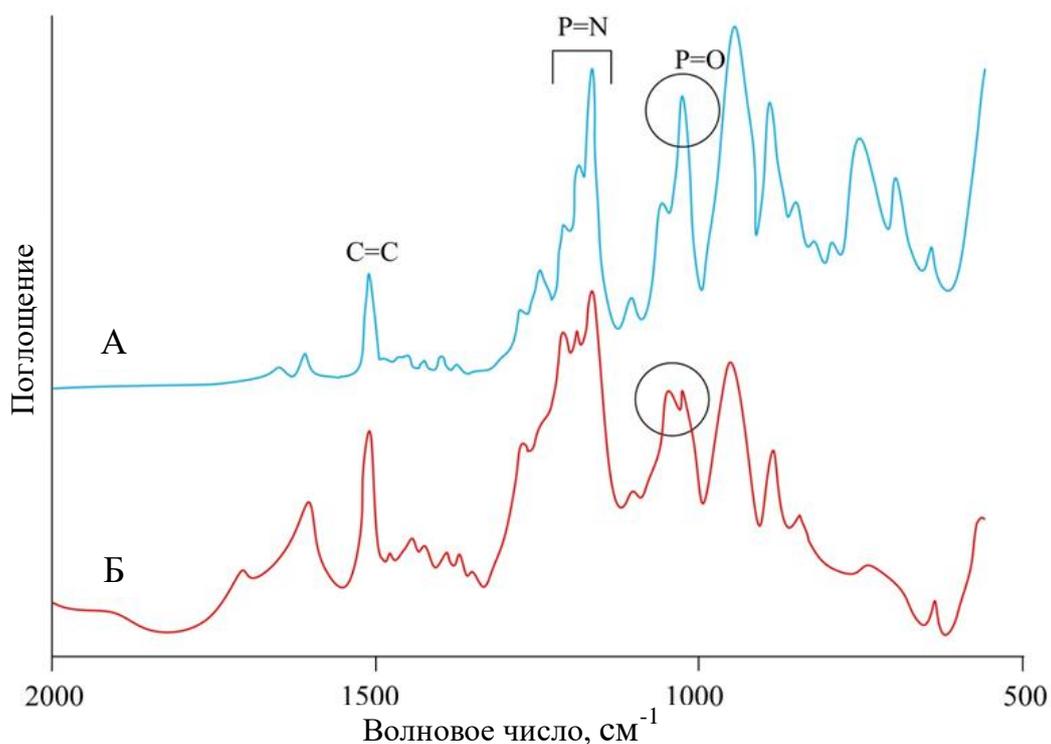


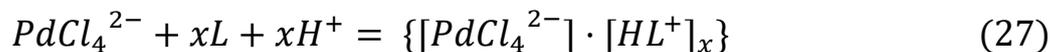
Рисунок 31 – ИК-спектры экстрагента (А) и палладиевого комплекса на его основе (Б)

Согласно данным элементного анализа палладиевого комплекса (таблица 10), на две фосфорильные группы экстрагента приходится примерно одна молекула хлорида палладия. Это следует из атомного соотношения фосфора и палладия в полученном комплексе, которое равно 3,42 : 1,17, что близко к теоретическому значению соотношения элементов для комплекса с указанной структурой (3,45 : 1,15).

Таблица 10 – Элементный состав палладиевого комплекса экстрагента, %

Химический элемент	Фактическое содержание		Теоретическое содержание	
	весовое	атомное	весовое	атомное
C	41,01	32,24	41,05	32,17
N	5,15	3,47	5,13	3,45
O	15,70	9,25	15,63	9,20
P	11,23	3,42	11,34	3,45
Cl	8,65	2,30	8,67	2,30
Pd	13,10	1,17	13,00	1,15
H	5,16	48,15	5,18	48,28

Поскольку палладий (II) находится в водной солянокислой среде в виде хлоридных комплексов $PdCl_4^{2-}$ [88], то в случае аминокислот экстракция палладия (II) при высоких концентрациях кислоты протекает по внешнесферному механизму за счет протонирования атома азота аминокислоты (уравнение 27, L - лиганд).



При уменьшении концентрации соляной кислоты координация происходит преимущественно по внутрисферному механизму (то есть с образованием связи с палладием) путем хелатирования палладия фосфорильными группами. Причем, в случае синтезированного фосфазена, в хелатировании палладия могут принимать участие фосфорильные группы как при одном, так и при разных атомах фосфора фосфазенового цикла. В результате возможно образование хелатных комплексов различного строения (рисунок 32).

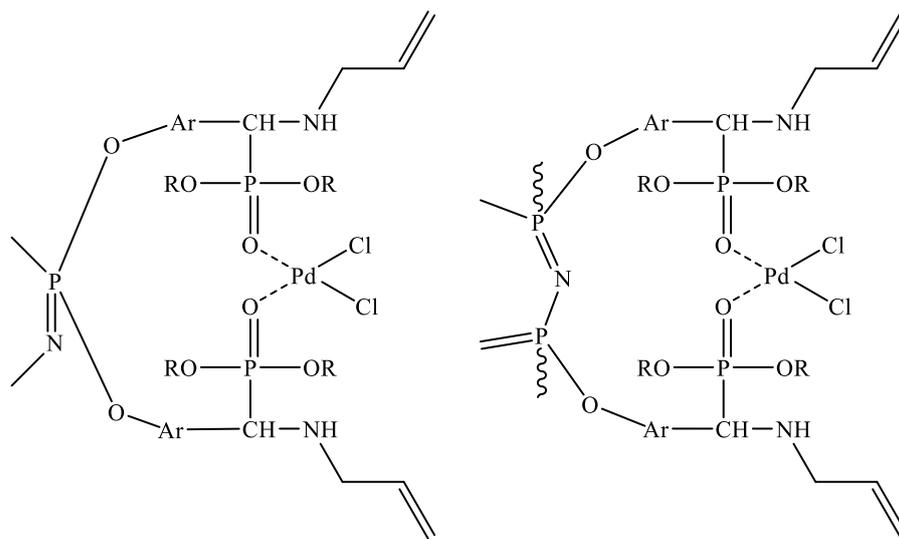


Рисунок 32 – Хелатные комплексы палладий (II)-экстрагент при внутрисферной координации палладия ($R=C_2H_5$, $Ar=n-C_6H_4$)

Для оценки влияния экстрагента на окружающую среду, что важно при его попадании в сточные воды и почву, были проведены микробиологические исследования. Установлено, что при нанесении экстрагента на поверхность питательной среды, засеянной почвенной микрофлорой, экстрагент не оказал на неё ингибирующего влияния. Напротив, отмечено стимулирующее действие по

сравнению с контрольной группой, о чем свидетельствует рост количества микроорганизмов в обработанном экстрагентом образце (таблица 11).

Таблица 11 – Исследование влияние экстрагента на почвенную микрофлору

	Оптическая плотность, ед.	Количество микроорганизмов, КОЕ/мл	
		бактерии	дрожжи и грибы
Контроль	9,03	$8,0 \cdot 10^9$	$6,0 \cdot 10^5$
Образец	9,29	$1,29 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^6$

Стимулирующее влияние экстрагента, вероятно, обусловлено деструкцией фосфазенового цикла под действием гидролитических ферментов микроорганизмов и образованием ортофосфорной кислоты, выступающей в качестве удобрения.

Таким образом, поскольку синтезированный экстрагент нетоксичен для микрофлоры почвы, он может быть использован в процессах экстракции *d*- и *f*-элементов из загрязненной почвы, например, в составе полимерных сорбентов для сорбции металлов.

2.3 Получение капсулированного кислотостойкого карбонильного железа

Для применения в процессе магнитной твердофазной экстракции магнитные сорбенты должны быть устойчивы к концентрированным кислотам – соляной, серной, азотной и другим. В качестве магнитных носителей в магнитных сорбентах используют наночастицы магнетита. Однако, большая площадь поверхности и высокая поверхностная энергия, а также размер частиц менее 50 нм, приводят к агломерации и плохой диспергируемости наночастиц магнетита в полимерной матрице. Данные факторы делают процесс получения магнитных сорбентов дорогим и трудоемким.

В настоящей работе в качестве магнитного носителя был использован мелкодисперсный порошок карбонильного железа с размером частиц от двух до четырех микрометров, обладающий большой намагниченностью насыщения,

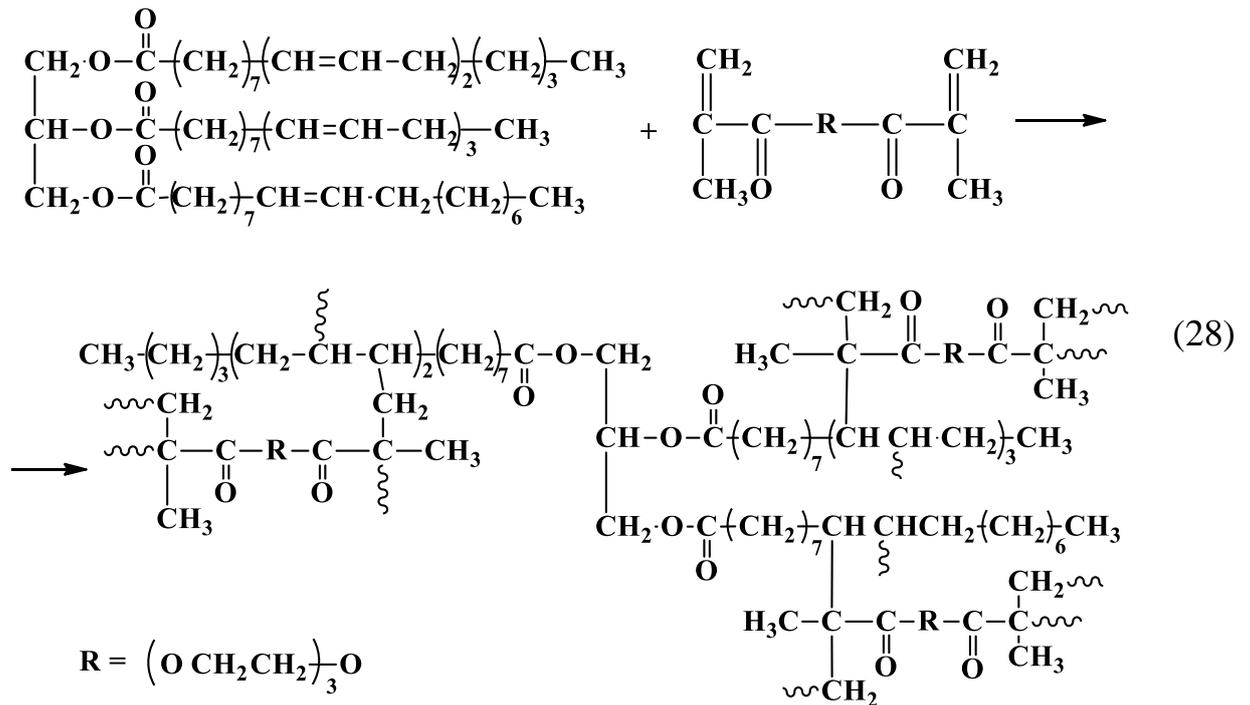
низкой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью и не образующий агрегатов большого размера в процессе введения в полимерную матрицу. Намагниченность насыщения наночастиц карбонильного железа примерно в два раза выше намагниченности насыщения наночастиц магнетита, и составляет $132 \text{ Гс/см}^3 \cdot \text{г}$. Наночастицы карбонильного железа не требуют предварительного трудоемкого синтеза с участием хлоридов двухвалентного и трехвалентного железа и гидроксида аммония и использования дорогих и токсичных поверхностно-активных веществ для стабилизации частиц.

С целью получения кислотостойкого карбонильного железа были апробированы различные агенты, защищающие поверхность частиц от контакта с молекулами соляной кислоты и предотвращающие взаимодействие с ними. В частности, на поверхности частиц карбонильного железа проводились следующие процессы: пассивирование фосфорной кислотой, гидролитическая поликонденсация функциональных алкоксисиланов, содержащих в органических радикалах гидроксильные и аминогруппы, полимеризация стирола, конденсация *n*-аминобензойной кислоты и эпоксидной смолы ЭД-20, полимеризация триэтиленгликоля диметакрилата (ТГМ-3), сополимеризация ТГМ-3 с льняным маслом.

В ходе проведения экспериментов было установлено, что выделение водорода с поверхности железа не наблюдается только при использовании ТГМ-3 и льняного масла (массовое соотношение железо : ТГМ-3 : льняное масло равно 1 : 2,5 : 2,5). Это обусловлено образованием сополимера на поверхности карбонильного железа (схема 28).

Льняное масло – дешевое, экологически безопасное, биоразлагаемое и доступное сырье. Льняное масло легко сополимеризуется по свободнорадикальной механизму с (мет)акриловыми мономерами в связи с высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот (олеиновой, линолевой и линоленовой) в ее составе. Длинные кислотные остатки триглицеридов в льняном масле способствуют пластификации, снижению усадки и хрупкости сополимера по сравнению с полимером, образующимся при гомополимеризации ТГМ-3. В результате не

происходит образования трещин, через которые молекулы соляной кислоты проникают к железу. Для проведения цепной сополимеризации использовали вещественное инициирование динитрилом азобисизомаляной кислоты (ДАК), хорошо растворимым в мономере, и водный раствор поливинилового спирта, выступающего одновременно и как дисперсионная среда, и как стабилизатор частиц железа. Отсутствие токсичных органических растворителей в реакционной системе делает процесс сополимеризации экологически безопасным.



Сополимеризацию на поверхности карбонильного железа вели в колбе для суспензионной полимеризации стирола, снабженной стеклянной трехлопастной мешалкой, присоединенной к верхнеприводному перемешивающему устройству (рисунок 33). Данная колба позволяет добиться наилучшего диспергирования частиц железа в отличие от круглодонной колбы и исключает оседание железа на стенки колбы. Поскольку частицы карбонильного железа притягиваются к магниту и оседают на дне колбы, использование магнитной мешалки для перемешивания реакционной системы невозможно.

Для уменьшения затрат и количества сточных вод исследовали процесс капсуляции железа при различном содержании льняного масла. Было установлено, что уменьшение содержания льняного масла в системе при постоянном содержании

ТГМ-3 приводит к тому, что железо начинает реагировать с соляной кислотой (таблица 12). Вероятно, это обусловлено тем, что в процессе перемешивания часть льняного масла остается на стенках мешалки и реакционного сосуда, что приводит к неравномерному его распределению в системе и, соответственно, неравномерному капсулированию порошка карбонильного железа.

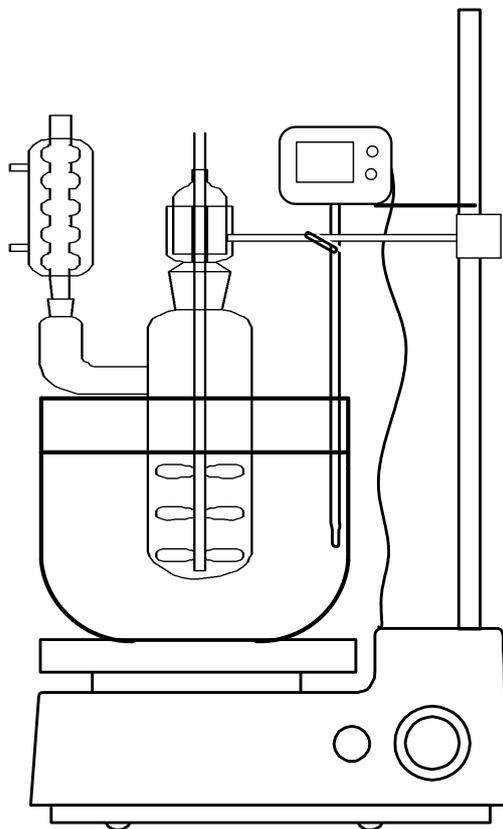


Рисунок 33 – Установка для капсулирования частиц карбонильного железа

Таблица 12 – Влияние содержания льняного масла в системе на капсулирование железа

ТГМ-3, г	Льняное масло, г	Карбонильное железо, г	ДАК, г	Реакция железа на соляную кислоту
2,5	2,5	1	0,05	нет
2,5	1,875	1	0,05	есть
2,5	0,75	1	0,05	есть

В качестве стабилизатора частиц железа использовали неионогенное поверхностно-активное вещество – ПВС, растворенный в воде. Массовое соотношение ПВС : H₂O было выбрано равным 1 : 30 (г/г) на 1 г порошка карбонильного железа, поскольку при меньшем количестве воды не удавалось получить гомогенный раствор ПВС. Полученный порошок капсулированного карбонильного железа промывали несколько раз изопропиловым спиртом для растворения непрореагировавшего ТГМ-3, отделяли от эмульсии на основе непрореагировавших мономеров и водного раствора ПВС с помощью постоянного магнита неодим-железо-бор. Изопропиловый спирт был выбран в качестве растворителя, поскольку он растворяет не только ТГМ-3, но и льняное масло, а также выступает в качестве осушителя системы. Скорость вращения мешалки была выбрана равной 1200 об/мин, поскольку при меньшей скорости вращения не удалось добиться полного диспергирования частиц железа в дисперсионной среде, и частицы железа образовывали агрегаты размером более 200 мкм.

Полученное после сополимеризации карбонильное железо представляет собой серый и однородный по размерам порошок, не изменяющий цвет с течением времени и не корродирующий на воздухе (рисунок 34, А). Отсутствие реакции железа с 38 мас. % раствором соляной кислоты подтверждали визуально по отсутствию пузырьков газа, выделяющихся в раствор соляной кислоты над поверхностью железа (рисунок 34, Б).

(А)



(Б)



Рисунок 34 – Капсулированное карбонильное железо (А) и его взаимодействие с соляной кислотой (Б)

Для доказательства образования сополимера на поверхности карбонильного железа использовали ИК-спектроскопию. Для этого сравнивали ИК-спектры льняного масла (рисунок 35, А), ТГМ-3 (рисунок 35, Б) и капсулированного карбонильного железа (рисунок 35, В).

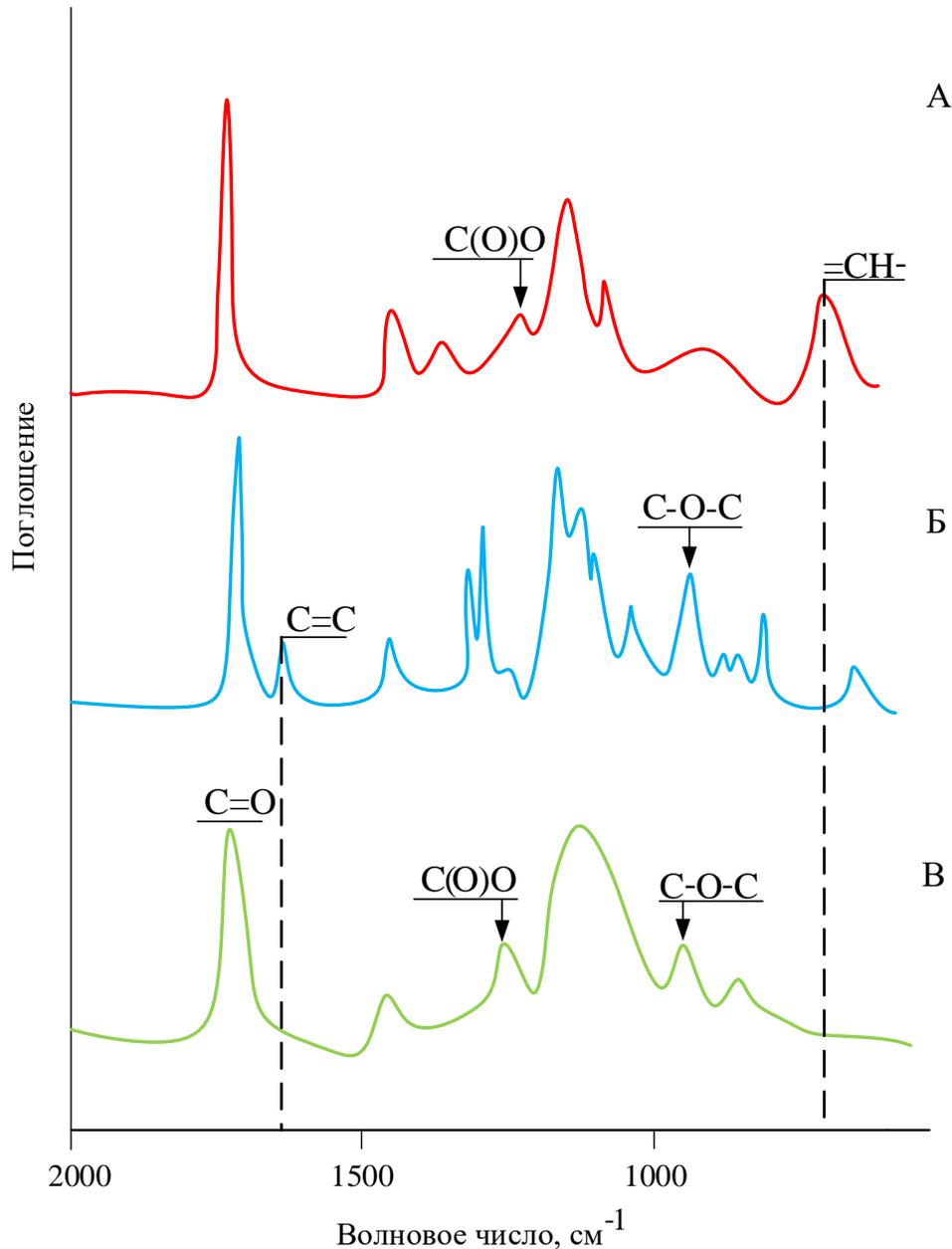


Рисунок 35 – ИК-спектры льняного масла (А), ТГМ-3 (Б) и капсулированного карбонильного железа (В)

На ИК-спектре сополимера имеются полосы колебаний, характерные и для льняного масла, и для ТГМ-3. К ним относятся, например, валентные колебания связи C=O в области 1722 см⁻¹. Наличие фрагментов льняного масла в сополимере подтверждает полоса деформационных колебаний C(O)O группы сложного эфира в

области 1272 см^{-1} , фрагментов ТГМ-3 – полоса деформационных колебаний группы С-О-С простого эфира в области 938 см^{-1} .

На ИК-спектре льняного масла присутствует характеристическая полоса деформационного колебания связи =СН- в области 719 см^{-1} , а на спектре ТГМ-3 – характеристическая полоса валентного колебания группы С=С малой интенсивности в области 1637 см^{-1} . На спектре капсулированного карбонильного железа отсутствуют указанные полосы поглощения, что свидетельствует о протекании реакции сополимеризации на поверхности железа.

Образование оболочки на поверхности железа подтверждается оптической микроскопией (рисунок 36). Из микрофотографий порошка капсулированного железа видно, что линейный размер частиц капсулированного карбонильного железа на порядок выше по сравнению с исходным железом и на поверхности частиц железа (черные точки) присутствует оболочка сополимера белого цвета.

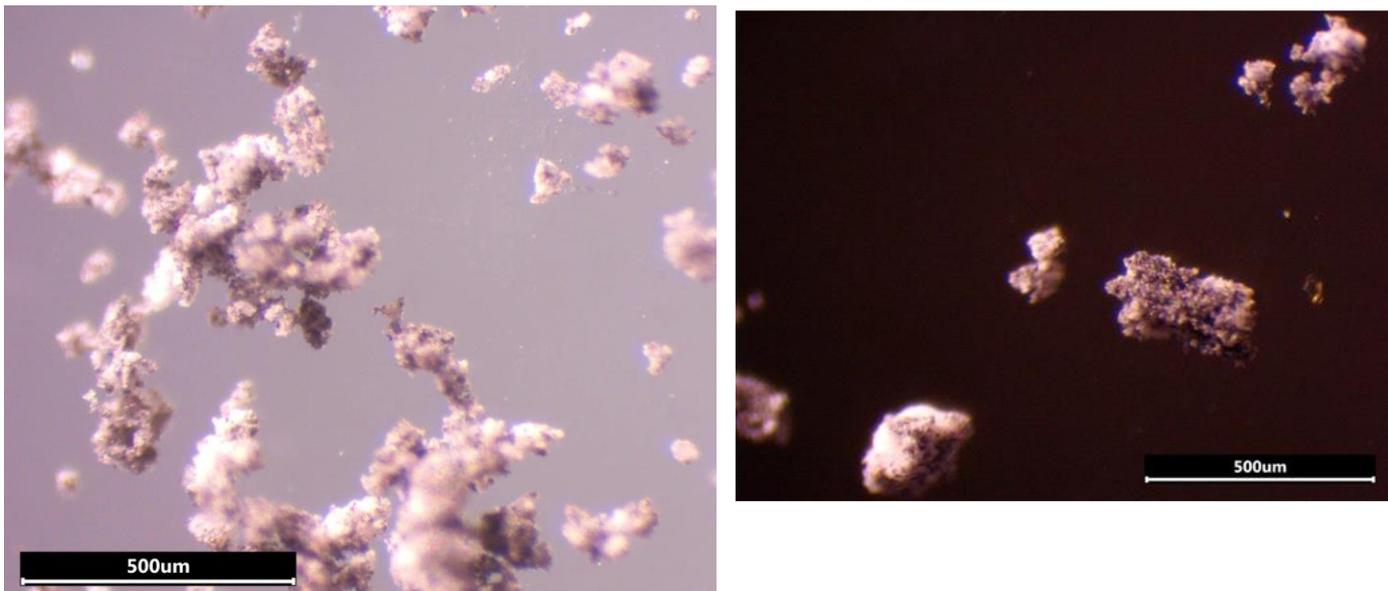


Рисунок 36 – Микрофотографии порошка капсулированного карбонильного железа

Для оценки толщины слоя сополимера на поверхности частицы железа рассчитаем массу частицы железа сферической формы:

$$m_{Fe} = \rho_{Fe} \cdot V_{Fe} = \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = 7870 \cdot \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{2}\right)^3 = 6,4 \cdot 10^{-14} \text{ кг}$$

Площадь поверхности одной частицы железа сферической формы равна:

$$S = 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 = 4 \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{2}\right)^2 = 4 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2$$

Массу слоя сополимера m_c на одной частице железа определяли по разнице масс образца до и после нагрева в пламени газовой горелки в течение 20 минут:

$$m_c = \frac{(m_1 - m_2) \cdot m_{Fe}}{m_2} = \frac{(0,0334 - 0,0209) \cdot 10^{-3} \cdot 6,4 \cdot 10^{-14}}{0,0209 \cdot 10^{-3}} = 3,8 \cdot 10^{-14} \text{ кг}$$

Где m_1 – масса навески порошка карбонильного железа, кг; m_2 – масса навески порошка карбонильного железа после нагрева, кг.

Примем плотность сополимера равной $\rho_c = 1180 \text{ кг/м}^3$.

Тогда объем сополимера V_c равен:

$$V_c = \frac{m_c}{\rho_c} = \frac{3,8 \cdot 10^{-14}}{1180} = 3,2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3.$$

Толщина слоя сополимера h на поверхности частицы равна:

$$h = \frac{V_c}{S} = \frac{3,2 \cdot 10^{-17}}{4 \cdot 10^{-11}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м или } 1 \text{ мкм}.$$

Таким образом, показано, что обработка карбонильного железа с помощью указанной реакционной системы является перспективным методом придания карбонильному железу стойкости в агрессивных кислых средах. Полученное кислотостойкое карбонильное железо может быть использовано в качестве магнитного наполнителя в полимерных сорбентах.

2.4 Синтез и свойства сорбентов, содержащих полиидентатный экстрагент

Полимерные сорбенты формировали из двухфазной системы – раствора экстрагента в тетрагидрофуране и водного раствора поливинилового спирта и глутарового альдегида. При быстром смешении компонентов растворы давали стойкую и относительно вязкую эмульсию, за счёт чего в дальнейшем достигалось равномерное распределение экстрагента в полимере. Структурирование системы обеспечивалось добавлением каталитических количеств соляной кислоты.

При изучении гелеобразования установлено, что время гелеобразования и водопоглощение уменьшаются с увеличением добавленного количества ГА, а количество вытесненной из сорбента жидкости возрастает (таблица 13), что

обусловлено увеличением степени сшивки полимера. Из полученных результатов следует, что наилучшим для применения в сорбционных процессах является сорбент, содержащий 0,63 мол. % ГА, поскольку он обладает наибольшим водопоглощением и не вытесняет воду в процессе гелеобразования. Поэтому дальнейшие исследования проводились на этом образце.

Таблица 13 – Параметры синтезированных гелей

№	Количество ГА		Время гелеобразования		Вытесненная вода, мас. %		Поглощенная вода, мас. %	
	мл	мол. %	Без экстрагента	С экстрагентом	Без экстрагента	С экстрагентом	Без экстрагента	С экстрагентом
1.	0,05	0,63	5 суток	1 сутки	0	0	57,6	64,0
2.	0,1	1,25	5 суток	1 сутки	0	23,4	46,3	53,4
3.	0,2	2,5	5 суток	12 часов	0	43,1	40,7	45,1
4.	0,4	5,0	2 суток	7 часов	47,6	71,6	32,2	39,4
5.	0,8	10,0	30 минут	5 часов	76,8	75,1	24,6	22,1

Более быстрое образование геля, содержащего экстрагент, по сравнению с гелем без экстрагента, объясняется влиянием ТГФ на систему ПВС-вода. Тетрагидрофуран выступает как термодинамически плохой растворитель для ПВС по сравнению с водой, что приводит к скручиванию макромолекул ПВС и ускоряет сшивание макромолекул. Степень водопоглощения и количество вытесненной из геля воды примерно одинаковы для гелей, не содержащих экстрагент и содержащих экстрагент. Следовательно, экстрагент не оказывает влияние на свойства гидрогеля.

Для исследования кинетики набухания геля было изучено изменение водопоглощения геля, содержащего экстрагент, с течением времени. Поскольку процесс экстракции – твердофазный, то скорость процесса определяется диффузией ионов металлов внутрь сорбента. В свою очередь, диффузия сильно зависит от

формы и размера гранул сорбента. Этим объясняется погрешность эксперимента на кривой водопоглощения (рисунок 37).

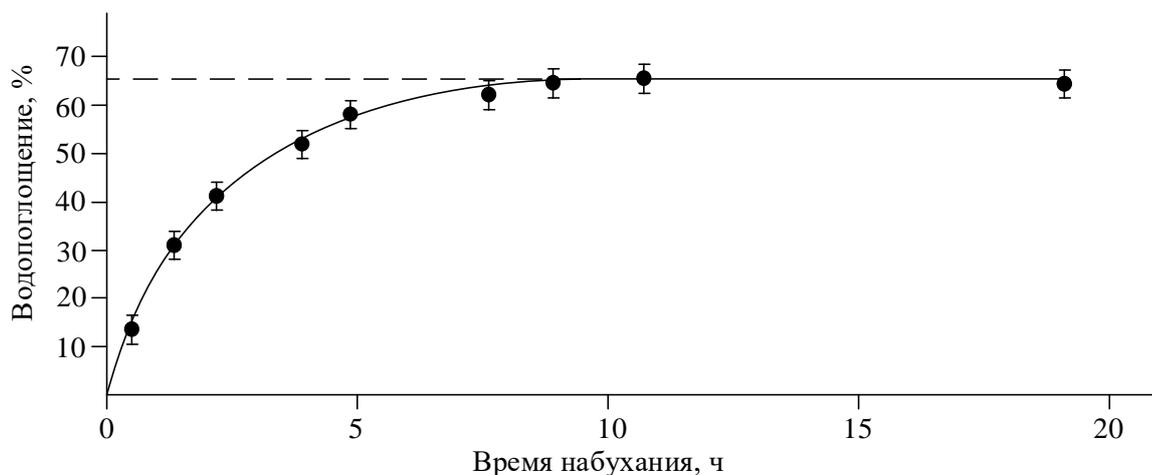


Рисунок 37 – Изменение водопоглощения сорбента, содержащего экстрагент, с течением времени

При проведении ИК-спектроскопии было установлено, что на ИК-спектре сорбента (рисунок 38) имеется полоса колебания в области $1208-1160\text{ см}^{-1}$, которая отсутствует на ИК-спектре ПВС, сшитого глутаровым альдегидом (рисунок 38, А). Данная полоса наблюдается и на спектре экстрагента (рисунок 38В) и характерна для валентных колебаний звеньев фосфор-азот P=N фосфазенового цикла. Данный факт свидетельствует о том, что экстрагент присутствует в сорбенте после его промывки и сушки, а также о том, что фосфазеновый цикл сохраняется в процессе синтеза и выделения сорбента.

Исследование сорбционных свойств сорбента показало, что он эффективен для сорбции палладия (II) из солянокислых водных растворов. При этом установлено, что эффективность сорбции с уменьшением кислотности среды возрастает и достигает 57 % при использовании 0,25 М раствора соляной кислоты (масса сорбента 0,1 г, объем водной фазы 6 мл). Данное значение на порядок выше, чем при жидкостной экстракции палладия (II) из солянокислой среды коммерческим монодентатным экстрагентом Суапех 923, растворенным в толуоле [89] (рисунок 37). При увеличении количества сорбента в два раза эффективность экстракции достигала 71 %.

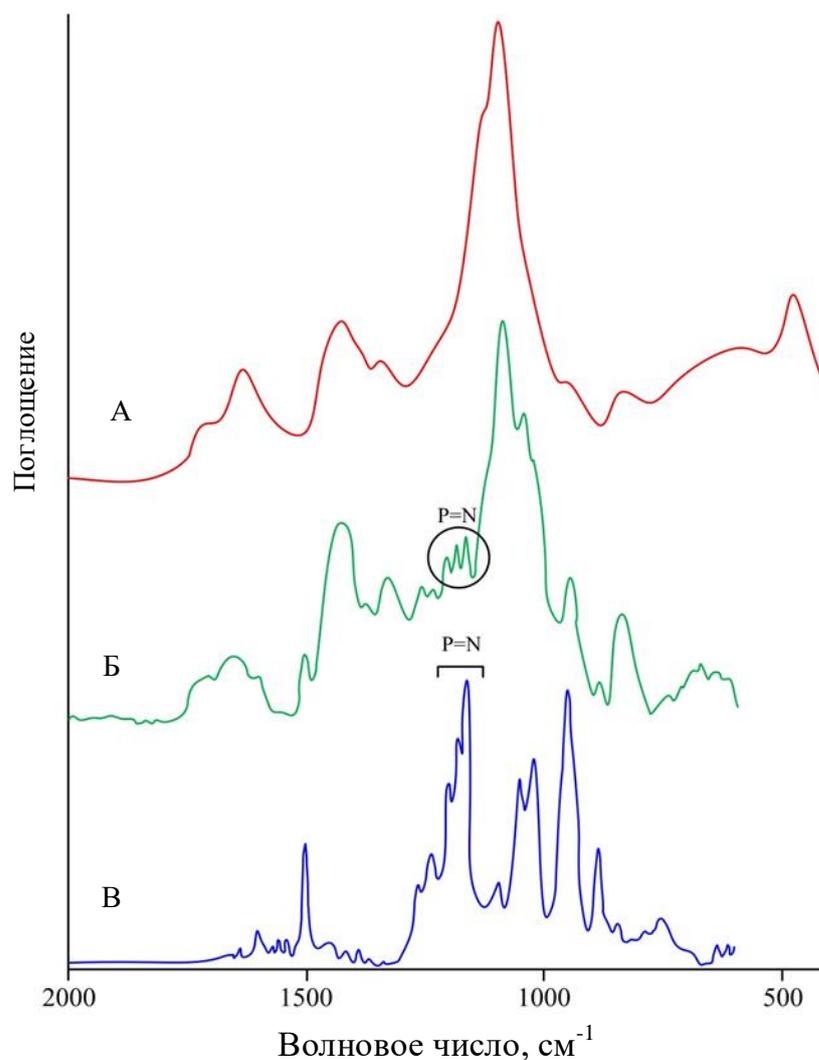


Рисунок 38 – Инфракрасные спектры поливинилового спирта, сшитого глутаровым альдегидом (А), сорбента (Б) и экстрагента (В)

Фосфиноксид Суапех 923 был выбран для сравнения, поскольку он является распространенным фосфорорганическим коммерческим экстрагентом. Сравнив эффективность извлечения палладия (II) с помощью разработанного сорбента и Суапех 923, можно сделать вывод, что сорбент извлекает палладий в кислых условиях в отличие от коммерческого экстрагента Суапех 923. Вероятно, это обусловлено тем, что разработанный фосфазенсодержащий экстрагент является полидентатным, а Суапех 923 – монодентатный экстрагент.

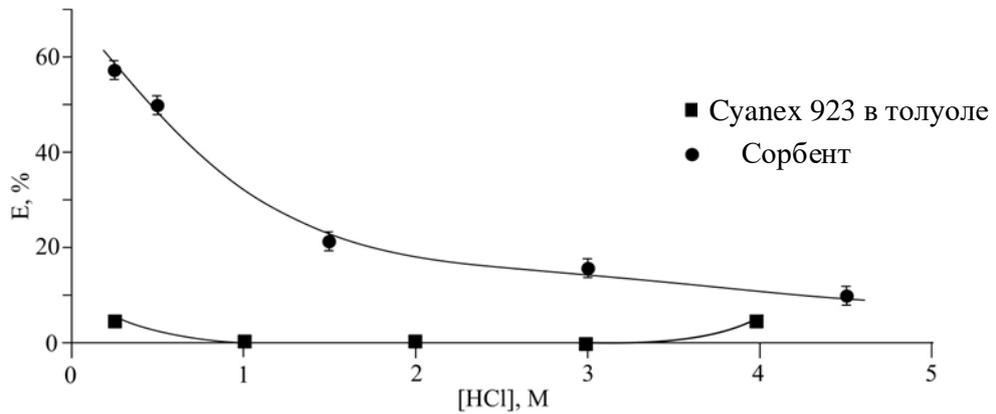


Рисунок 39 – Эффективность сорбции палладия магнитным гелем. В работе [89] экстракцию палладия (II) проводили из солянокислой среды с помощью Суанех 923 при следующих начальных условиях: $[Pd] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[Суанех\ 923] = 0,1$ моль/л

При проведении двух циклов экстракции одной порцией сорбента (0,1 г) на каждый цикл, количество выделенного палладия достигло 89 %.

Также было установлено, что 100 % десорбция палладия из сорбента осуществляется за один цикл с помощью пятимолярного раствора соляной кислоты. После десорбции сорбент может быть использован повторно, при этом эффективность сорбции не изменяется.

Поскольку отходы производства и вторичное сырьё, содержащее палладий, практически всегда содержат и другие металлы, необходимо было оценить селективность сорбции разработанного сорбента. Например, в состав электрических конденсаторов кроме палладия всегда входит медь. Поэтому исследование сорбции Pd (II) было проведено из 0,25 молярного солянокислого раствора в присутствии хлорида меди (II). В результате за один цикл разработанным сорбентом удалось селективно выделить 52 % палладия, при этом вся медь оставалась в выщелачивающем растворе. Это обусловлено тем, что образование комплексов меди (II) и палладия (II) с аминофосфонатами сильно зависит от кислотности водной фазы. Для извлечения меди (II) требуется более высокая кислотность водной фазы, а для палладия, напротив, требуется слабокислая среда.

Для придания магнитных свойств сорбенту в его структуру вводили капсулированное железо на стадии формирования геля. Устойчивость дисперсии

при этом обеспечивалась за счёт вязкости системы. Как видно из микрофотографии пленки магнитного сорбента (рисунок 40), частицы железа равномерно распределены в геле и образуют агломераты небольшого размера – их линейный размер не превышает 200 мкм.

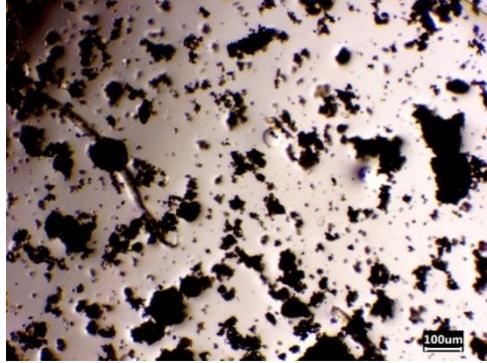


Рисунок 40 – Микрофотография пленки магнитного сорбента

По данным вибрационной магнитометрии (рисунок 41) намагниченность насыщения сорбента составляет примерно $14 \text{ Гс}/\text{см}^3 \cdot \text{г}$. Данное значение достаточно для того, что сорбент мог отделяться с помощью магнита от воды и немагнитных частиц и использоваться в процессах извлечения металлов из отходов металлургических производств и вторичного сырья. Более низкое значение намагниченности насыщения магнитного геля, содержащего экстрагент, по сравнению с капсулированным карбонильным железом (намагниченность насыщения $132 \text{ Гс}/\text{см}^3 \cdot \text{г}$), вероятно, обусловлено влиянием полимерной матрицы.

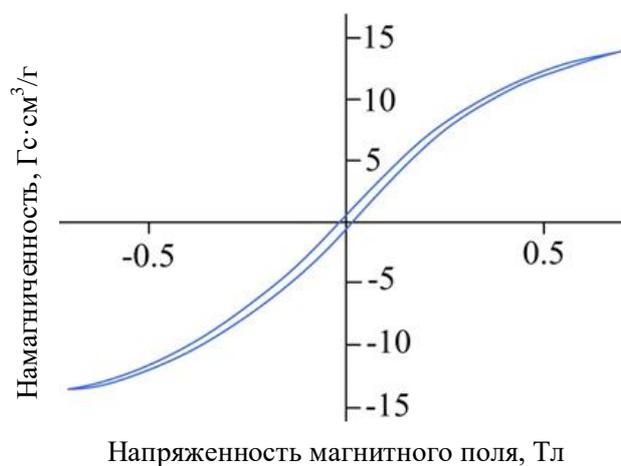


Рисунок 41 – Полная кривая гистерезиса влажного магнитного сорбента, содержащего экстрагент. Содержание капсулированного карбонильного железа в геле – 56 мас. %

Изучение свойств магнитного сорбента показало, что он обладает аналогичными экстракционными характеристиками в пересчёте на массу сорбента, не содержащего железа.

Известно, что для приготовления выщелачивающего раствора автомобильных катализаторов применяют 10-25%-ную соляную кислоту и 8-12%-ную перекись водорода. При этом значительная часть соляной кислоты расходуется на образование газообразного хлора и хлоридов. Поэтому, в итоге, получаются относительно слабокислые растворы. Кроме того, снижение общей кислотности может быть достигнуто путём разбавления раствора водой. Следовательно, сорбент может быть использован для высокоэффективного извлечения палладия из солянокислых растворов, полученных при выщелачивании автомобильных катализаторов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристика исходных веществ

Аллиламин. Бесцветная или светло-желтая жидкость. $M = 57,096$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 55-58$ °С. $\rho = 0,7630$ г/см³. CAS 107-11-9.

Гексахлорциклотрифосфазен. Белый кристаллический порошок. $M = 347,659$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 98-115$ °С. $\rho = 2,56$ г/см³. CAS 940-71-6.

Глутаровый альдегид. Бесцветная жидкость. $M = 100,117$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 187$ °С. $\rho = 1,06$ г/см³. CAS 111-30-8.

Динитрил азобисизомасляной кислоты. Белый порошок. $M = 164,21$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 103-105$ °С. $\rho = 1,1$ г/см³. CAS 78-67-1.

Диоксан. Бесцветная жидкость. $M = 88,106$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 101,1$ °С. $t_{\text{пл}} = 11,8$ °С. $\rho = 1,033$ г/см³. CAS 123-91-1. Сушили кипячением с металлическим натрием с последующей перегонкой.

Диэтилфосфит. Бесцветная жидкость. $M = 138,103$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 50-51$ °С при 2 мм рт. ст. $\rho = 1,072$ г/см³. CAS 762-04-9.

Карбонат калия. Белое гигроскопичное твердое вещество. $M = 138,205$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 891$ °С. $\rho = 2,43$ г/см³. CAS 584-08-7. Для удаления воды предварительно прокаливали при 150 °С в вакуумном сушильном шкафу.

Карбонильное железо радиотехническое (марка Р-10). Порошок серого цвета, состоящий из мелкодисперсных частиц высокочистого железа (размер частиц 2-4 мкм). Чистота 97%. ГОСТ 13610-79.

Льняное масло. Желтоватое масло из высушенных семян льна. Жирнокислотный состав: 48-60% α -линоленовой кислоты, 14-19% линолевой кислоты, 14-24% олеиновой кислоты, 6-7% пальмитиновой кислоты, 3-7% стеариновой кислоты.

Пара-гидроксибензальдегид. Желто-коричневый порошок. $M = 122,123$ г/моль. $\rho = 1,226$ г/см³. $t_{\text{пл}} = 112-116$ °С. CAS 123-08-0.

Пара-толуолсульфокислота. Белое гигроскопичное твердое вещество. $M = 172,20$ г/моль. $\rho = 1,24$ г/см³. $t_{\text{пл}} = 105-107$ °С. CAS 104-15-4.

Петролейный эфир. Бесцветная жидкость. $\rho = 0,653 \text{ г/см}^3$. $t_{\text{кип}} = 42-62 \text{ }^\circ\text{C}$. CAS 8032-32-4.

Поливиниловый спирт марки ВF-06 (Тайвань). Белый крупнодисперсный порошок. Молекулярный вес 38000-40000. $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$. $t_{\text{пл}} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$. $\eta = 6-7 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ (20°C , 4% водный раствор на вискозиметре Брукфильда), доля ацетатных групп не более 1%.

Соляная кислота. Бесцветная жидкость с резким запахом. $M = 36,461 \text{ г/моль}$. $t_{\text{кип}} = 48 \text{ }^\circ\text{C}$. $\rho = 1,189 \text{ г/ см}^3$ (для 12,39 моль/л или 38%). CAS 7647-01-0.

Сульфат натрия. Белое кристаллическое гигроскопичное твердое вещество. $M = 142,04 \text{ г/моль}$. $t_{\text{пл}} = 884 \text{ }^\circ\text{C}$. $\rho = 2,664 \text{ г/ см}^3$. CAS 7757-82-6.

Тетрагидрофуран. Бесцветная жидкость. $M = 72,11 \text{ г/моль}$. $t_{\text{кип}} = 66 \text{ }^\circ\text{C}$. $\rho = 0,889 \text{ г/ см}^3$. CAS 109-99-9. Сушили кипячением с металлическим натрием с последующей перегонкой.

Триэтиленгликоля диметакрилат. Бесцветная жидкость. $M = 286,321 \text{ г/моль}$. $t_{\text{кип}} = 170-172 \text{ }^\circ\text{C}$ при 5 мм рт. ст. $\rho = 62 \text{ г/см}^3$. CAS 109-16-0.

Хлорид меди (II) безводный. Желто-коричневое твердое вещество. $M = 98,999 \text{ г/моль}$. $\rho = 3,386 \text{ г/ см}^3$. $t_{\text{пл}} = 498 \text{ }^\circ\text{C}$. CAS 7447-39-4.

Хлорид палладия (II) безводный. Темно-красные гигроскопичные кристаллы. $M = 177,326 \text{ г/моль}$. $t_{\text{пл}} = 679 \text{ }^\circ\text{C}$. $\rho = 4,7 \text{ г/см}^3$. CAS 7647-10-1.

Хлороформ. Бесцветная жидкость. $M = 119,37 \text{ г/моль}$. $t_{\text{кип}} = 61,15 \text{ }^\circ\text{C}$. $\rho = 1,489 \text{ г/см}^3$. CAS 67-66-3.

Этанол. Бесцветная жидкость. $M = 46,069 \text{ г/моль}$. $t_{\text{кип}} = 78,23 \text{ }^\circ\text{C}$. $\rho = 0,789 \text{ г/см}^3$. CAS 64-17-5.

3.2 Методики синтезов

3.2.1 Синтез гексакис-[(4-формил)фенокси]циклотрифосфазена (ФФФ)

В круглодонной колбе объемом 500 мл, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, готовили раствор 14,023 г (0,1149 моль) 4-гидроксibenзальдегида, 5 г (0,01437 моль) гексахлорциклотрифосфазена и 19,828 г (0,1437 моль) карбоната калия в 250 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь

выдерживали 10 часов при температуре кипения растворителя. По окончании реакции осадок отфильтровывали, растворитель испаряли на роторном испарителе. Продукт перекристаллизовывали из смеси хлороформ–этанол (50:50 об./об.). Выход: 9,77 г (79 %).

3.2.2 Синтез гексакис-[4-{(N-аллилимино)метил} фенокси]циклотрифосфазена (АФФ)

Гексакис-[(4-формил)фенокси]циклотрифосфазен (0,5 г, 0,5807 ммоль) загружали в круглодонную колбу объемом 50 мл и растворяли в 5 мл хлороформа. После полного растворения добавляли аллиламин (0,35 мл, 4,646 ммоль) и сульфат натрия (0,66 г, 4,646 ммоль). Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой в течение 48 ч при температуре 25 °С. Раствор отделяли от сульфата натрия декантацией и отгоняли хлороформ на роторном испарителе. Продукт сушили в сушильном шкафу под вакуумом при 62 °С в течение 4 часов. Выход: 0,57 г (90%). Продукт перекристаллизовывали из системы растворителей толуол–гексан. Кристаллы АФФ моноклинные, пространственная группа $P21/n$ при 296 К: $a = 8,4373(2) \text{ \AA}$, $b = 14,9917(3) \text{ \AA}$, $c = 46,2319(8) \text{ \AA}$, $\beta = 94,4940(10)^\circ$, $V = 5829,9(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{расч.}} = 1,249 \text{ г/см}^3$, $\mu (\text{MoK}\alpha) = 1,60 \text{ см}^{-1}$, $F(000) = 2304$.

3.2.3 Синтез гексакис-[4-{\alpha,\alpha-(N-аллиламино)(О,О-диэтилфосфорил)-метилин}-фенокси]-циклотрифосфазена (экстрагент)

В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружали 0,5 г (0,0004562 моль) АФФ, 0,59 мл (0,004562 моль) диэтилфосфита, 79 мг (0,04562 ммоль) *n*-толуолсульфокислоты и растворяли в 30 мл диоксана. После полного растворения реакционную смесь перемешивали при температуре кипения диоксана в течение 6 часов в атмосфере аргона. Диоксан отгоняли на роторном испарителе, а полученную жидкость растворяли в хлороформе. Добавляли в раствор 0,05 г карбоната калия и перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Раствор отделяли от осадка декантацией и отгоняли хлороформ на роторном испарителе. Полученное вещество сушили в

сушильном шкафу под вакуумом при температуре 100 °С в течение 5 часов. Выход: 0,70 г (80%).

3.2.4 Синтез кислотостойкого карбонильного железа

В круглодонной колбе объемом 100 мл готовили водный раствор поливинилового спирта (3 г поливинилового спирта в 90 мл дистиллированной воды). В колбу для суспензионной полимеризации объемом 250 мл, снабженной верхнеприводной мешалкой ИКА RW 16 basic, загружали 2,5 г ТГМ-3, 2,5 г льняного масла и 0,05 г ДАК. После растворения ДАК в мономерах, в колбу добавляли 1 г мелкодисперсного порошка карбонильного железа и водный раствор поливинилового спирта. Реакционную смесь перемешивали при температуре 80 °С в течение 3 часов при скорости вращения мешалки 1200 об/мин. Промывали порошок карбонильного железа несколько раз дистиллированной водой и изопропиловым спиртом. Порошок сушили в сушильном шкафу под вакуумом при температуре 80 °С в течение 6 часов.

3.2.5 Экстракция палладия (II) разработанным экстрагентом

В стеклянном флаконе объемом 10 мл готовили раствор 0,05 г (0,000282 моль) хлорида палладия (II) в 3 мл 0,5 молярного раствора соляной кислоты. Одновременно готовили раствор 0,18 г (0,0000936 моль) экстрагента в 3 мл хлороформа. Добавляли раствор экстрагента к раствору хлорида палладия и перемешивали при температуре 25 °С в течение 48 часов. Промывали образовавшийся на границе раздела фаз твердый палладиевый комплекс несколько раз дистиллированной водой и хлороформом. Комплекс сушили под вакуумом при температуре 70 °С в течение 4 часов.

3.2.6 Синтез гранул на основе поливинилового спирта, сшитого глутаровым альдегидом

В двугорлую колбу, оснащенную обратным холодильником и верхнеприводной лопастной мешалкой, загружали поливиниловый спирт (4,16 г, 0,0945 моль), дистиллированную воду (25 мл) и нагревали исходную смесь до 100

°С. После полного растворения поливинилового спирта, раствор охлаждали до комнатной температуры, при перемешивании приливали петролейный эфир (50 мл). После этого колбу помещали в емкость со льдом и при интенсивном перемешивании добавляли 25% водный раствор глутарового альдегида (4 мл) и 3 капли концентрированной соляной кислоты. Реакцию вели при 0 °С в течение 4 часов. В результате были получены гранулы сшитого поливинилового спирта диаметром 1,4-3,2 мм (измеряли нониусным штангенциркулем ASIMETO 341-04-4).

3.2.7 Синтез полимерных сорбентов

В стеклянных флаконах объемом 10 мл готовили пять растворов 0,8 г поливинилового спирта в 4,52 мл дистиллированной воды, содержащих 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 и 0,8 мл 25 мас. % водного раствора глутарового альдегида соответственно. Отдельно готовили пять одинаковых растворов экстрагента (0,1 г, 0,0000520 моль) в 1 мл тетрагидрофурана. Растворы экстрагента приливали к растворам ПВС и интенсивно перемешивали. Добавляли каталитические количества соляной кислоты (3 капли) и снова перемешивали. Эмульсии оставляли при комнатной температуре до гелеобразования.

Гель несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления соляной кислоты и сушили в вакуумном шкафу при температуре 80°С в течение 6 часов.

3.2.8 Сорбция палладия разработанным сорбентом

В стеклянных флаконах объемом 10 мл готовили шесть растворов 0,012 г (0,0000677 моль) хлорида палладия (II) в 6 мл соляной кислоты различной молярности – 0,25, 0,5, 1,5, 3 и 4,5 моль/л. Затем в каждый флакон помещали 0,1 г сорбента и перемешивали в течение 48 часов при комнатной температуре.

3.2.9 Десорбция палладия

Отработанный сорбент обрабатывали пятимолярным раствором соляной кислоты при перемешивании в течение 48 часов при комнатной температуре.

3.2.10 Сорбция палладия (II) разработанным сорбентом в присутствии меди (II)

В стеклянном флаконе объемом 10 мл готовили раствор 0,012 г (0,0000677 моль) хлорида палладия (II) и 0,012 г (0,00008925 моль) хлорида меди (II) в 6 мл 0,25 молярного раствора соляной кислоты. Затем во флакон помещали 0,1 г сорбента и перемешивали в течение 48 часов при комнатной температуре.

3.2.11 Синтез магнитного сорбента, содержащего кислотостойкое карбонильное железо

В стеклянном флаконе объемом 10 мл растворяли 0,8 г поливинилового спирта в 4,52 г дистиллированной воды, после чего в раствор вводили 1 г порошка капсулированного карбонильного железа, добавляли 0,05 мл глутарового альдегида, раствор 0,1 г экстрагента в 1 мл тетрагидрофурана и 3 капли соляной кислоты. Смесь перемешивали до нарастания вязкости примерно 7 минут, после чего оставляли при комнатной температуре до полного отверждения.

Гель несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили в вакуумном шкафу при температуре 80°C до постоянной массы.

3.3 Методы исследования

3.3.1 Ядерный магнитный резонанс

^1H , ^{13}C , ^{31}P спектры ЯМР записывали на приборе Agilent/Varian Inova (США) на частотах 400,02 МГц, 100,60 МГц и 161,94 МГц соответственно. Для записи спектров ЯМР использовали дейтерохлороформ. Твердотельный ^{13}C спектр ЯМР записывали на приборе Bruker BioSpin GmbH на частоте 100,6 МГц. Для анализа спектров была использована программа MestReNova.

3.3.2 Масс-спектрометрия MALDI-TOF

Масс-спектры были записаны на масс-спектрометре Microflex LRF фирмы Bruker Daltonik GmbH (Германия). Основные характеристики – ионный источник microScout с использованием современной технологии импульсной экстракции ионов, азотный лазер с изменяемой частотой импульсов. В качестве матрицы были

использованы 2,5-диоксибензойная кислота и 3-гидроксипиколиновая кислота (растворитель – тетрагидрофуран). Режим съемки – моноизотопный. Для оформления спектров использовали программу flexAnalysis.

3.3.3 ИК-спектроскопия

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 (США) в спектральном диапазоне 500-4000 см^{-1} , используя приставку нарушенного полного внутреннего отражения (кристалл селенид цинка ZnSe). Скорость сканирования спектрометра – 0,158-6,33 см/с . Спектры обрабатывали с помощью программы OMNIC.

3.3.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Измерения дифференциальной сканирующей калориметрии проводились с помощью прибора NETZSCH STA 449F1 (Германия) в атмосфере гелия со скоростью нагрева и охлаждения 10 K/мин . Материал тигля – алюминий (чистота 99,5%).

3.3.5 Рентгеноструктурный анализ

Интенсивность 66102 отражений была измерена с помощью дифрактометра Bruker Quest D8 CMOS (США) [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканы, $2\theta < 54^\circ$], 12686 независимых отражений были использованы для дальнейшей обработки. Размер молекулы АФФ определяли путем обработки данных рентгеноструктурного анализа с использованием программного обеспечения Mercury 3.8.

3.3.6 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Состав палладиевого комплекса экстаргента определяли на энергодисперсионном спектрометре для электронно-зондового микроанализа SSD X-Mac Inco Energy (Великобритания).

3.3.7 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Определение содержания палладия (II) и меди (II) в солянокислых водных растворах проводили на приборе XSeries^{II} ICP-MS (США). Динамический диапазон – более 9 порядков.

3.3.8 Вибрационная магнитометрия

Петля гистерезиса магнитного композита, набухшего в воде, была записана с помощью вибрационного магнетометра фирмы LakeShore 7407 (США).

3.3.9 Оптическая микроскопия

Для визуальной оценки образования сополимера на поверхности карбонильного железа и распределения микрочастиц железа в полимерной матрице использовали оптический микроскоп Levenhuk MED D25T (США).

3.3.10 Исследование токсичности экстрагента

Исследования по влиянию экстрагента на микрофлору почвы проводили *in vitro* в колбах на жидкой питательной среде в шейкере-инкубаторе. В качестве посевного материала использовали накопительную культуру почвенных микроорганизмов, полученную при культивировании питательного грунта для рассы промышленного производства от компании «ФАСКО» на жидкой среде следующего состава: пептон 1,0 г/л, дрожжевой экстракт 0,5 г/л, хлорид натрия 0,5 г/л, глюкоза 2,0 г/л. рН среды 6,5. Соотношение грунта к среде составило 1:2. Культивирование вели при 30°С в течение 48 часов при перемешивании со скоростью 200 об/мин. Рост микрофлоры оценивали спектрофотометрически по величине оптической плотности при $\lambda = 600$ нм.

Для определения КОЕ использовали метод десятикратных разведений (метод Коха). В колбы со 100 мл жидкой питательной среды вышеописанного состава внесли 1 мл полученной накопительной культуры и затем добавили экстрагент, разведенный в 1 мл ацетона. Таким образом, концентрация экстрагента в среде

составила 0,03314%. В контрольную колбу внесли 1 мл стерильной водопроводной воды (контрольная группа).

Полученную суспензию после инкубирования при температуре 30 °С в течение 48 часов при 200 об/мин высевали на плотную среду в чашки Петри. Для этого готовили разведения суспензии в стерильной водопроводной воде. В чашки Петри с агаризованной питательной средой вносили точный объем разведения и распределяли стеклянным шпателем по поверхности питательной среды и подсчитывали колонии после 1-15 суток инкубации.

3.3.11 Расчет теоретического размера сетки гидрогеля

Для расчета средней молекулярной массы между сшивками (\bar{M}_c), плотности сшивки (ρ_c) и размера сетки (ξ) гидрогеля использовали равновесную теорию набухания, основанную на гауссовском распределении сшитых полимерных цепей. Для оценки \bar{M}_c было использовано следующее уравнение, предложенное Флори и Ренером:

$$\frac{1}{\bar{M}_c} = \frac{2}{\bar{M}n} - \frac{\bar{v} [\ln(1 - V_{2,s}) + V_{2,s} + \chi_1 (V_{2,s})^2]}{[(V_{2,s})^{\frac{1}{3}} - \frac{V_{2,s}}{2}]}$$

Где $\bar{M}n$ -среднечисловая молекулярная масса исходного несшитого полимера в отсутствие сшивающего агента ($\bar{M}n = 40000$), \bar{v} – удельный объем полимера (т.е. величина, обратная плотности полимера, $\bar{v}=1/1,19 \text{ г/см}^3=0,8403 \text{ см}^3/\text{г}$ для поливинилового спирта), V_1 – мольный объем воды (18,1 см³/г), $V_{2,s}$ – объем полимерной фракции, χ_1 – параметр взаимодействия полимер-растворитель (для системы вода-поливиниловый спирт $\chi_1 =0,48$ при 25 °С).

Объем полимерной фракции определяется следующим образом:

$$V_{2,s} = [1 + \frac{\rho_p}{\rho_w} (\frac{M_s}{M_0} - 1)]^{-1}$$

Где $\frac{M_s}{M_0}$ – массовый коэффициент набухания набухшего гидрогеля в состоянии равновесия, ρ_p – плотность полимера (1,19 г/см³ для ПВС), ρ_w – плотность

растворителя ($1,00 \text{ г/см}^3$ для воды). M_s – масса набухшего геля в состоянии равновесия, г, M_0 – масса исходного сухого геля.

Плотность сшивки:

$$\rho_c = \frac{1}{\bar{v} \bar{M}_c}$$

Теоретический размер сетки гидрогеля:

$$\xi = (V_{2,s})^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{2C_n \bar{M}_c}{Mr} \right)^{1/2} l$$

где C_n – полимерное характеристическое соотношение $C_n = 8,9$, Mr – молекулярная масса повторяющихся единиц полимера (для поливинилового спирта $Mr = 44 \text{ г/моль}$), l – средняя длина связи вдоль полимерной цепи ($l = 1,54 \text{ \AA}$ для поливинилового спирта).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Получены магнитные сорбенты, содержащие в своей структуре полидентатный экстрагент на основе арилоксициклотрифосфазена и капсулированные кислотостойкие магнитные частицы железа. Данные сорбенты показали высокую эффективность извлечения палладия (II) из слабокислых сред, в том числе, в присутствии солей меди (II).

2. Установлено, что наиболее оптимальным методом получения гранулированных гелей на основе поливинилового спирта является реакция сшивания поливинилового спирта глутаровым альдегидом при 0-5°C в кислой среде.

3. Выявлено, что осаждение парами гексана из раствора в толуоле в закрытом объеме является перспективным методом получения монокристаллов арилоксициклофосфазена, содержащего шесть азометиновых групп.

4. Показана возможность получения полидентатного экстрагента присоединением диэтилфосфита к азометиновой связи арилоксициклотрифосфазена, содержащего шесть азометиновых групп.

5. При сополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля и льняного масла в присутствии динитрила азобисизомазольной кислоты (инициатора) и водного раствора поливинилового спирта (стабилизатор и дисперсионная среда) на поверхности порошка карбонильного железа образуется сополимер, защищающий железо от воздействия концентрированной соляной кислоты.

6. Разработан оптимальный метод введения полидентатного экстрагента в матрицу полимерного носителя быстрым перемешиванием двухфазной системы, состоящей из водной и органической фаз.

7. Установлено, что магнитный сорбент, содержащий полидентатный экстрагент и капсулированное карбонильное железо, обладает сорбционными и магнитными свойствами, достаточными для применения в процессах сорбции палладия (II) из электронных отходов.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертационной работы связаны с исследованием процесса сорбции тяжелых металлов с помощью разработанного магнитного полимерного сорбента, содержащего полидентатный экстрагент. Предлагается и рекомендуется провести дополнительные исследования сорбционных свойств сорбента для применения его в процессах очистки загрязненных почв от токсичных тяжелых металлов – свинца, кадмия, ртути и других.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АФФ	– Гексакис-[4-{(N-аллилимино)метил} фенокси]циклотрифосфазен
ГА	– Глутаровый альдегид
ГХФ	– Гексахлорциклотрифосфазен
ДАК	– Динитрил азобисизомасляной кислоты
ДМСО	– Диметилсульфоксид
ДСК	– Дифференциальная сканирующая калориметрия
Д2ЭГФК	– Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота
КОЕ	– Колониеобразующие единицы
ПВС	– Поливиниловый спирт
РЗЭ	– Редкоземельные элементы
ТБФ	– Три- <i>n</i> -бутилфосфат
ТГМ-3	– Триэтиленгликоля диметакрилат
ТОФО	– Три- <i>n</i> -октилфосфиноксид
ФФФ	– Гексакис-[(4-формил)фенокси]циклотрифосфазен
ЭДТА	– Этилендиаминтетрауксусная кислота
ЯМР	– Ядерный магнитный резонанс
ДЕНАРР	– Ди(2-этилгексил)(2-((2-этилгексил)амино)пропан-2-ил)фосфонат
P507	– Моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты
MALDI-	– Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация
TOF	
м.д.	– Миллионные доли
δ	– Химический сдвиг

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kul M., Oskay K. O. Separation and recovery of valuable metals from real mix electroplating wastewater by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 155. P. 153-160.
2. Shahbaz A. A systematic review on leaching of rare earth metals from primary and secondary sources // *Minerals Engineering*. 2022. Vol. 184. № 107632.
3. Rawa-Adkonis M., Wolska L., Przyjazny A., Namieśnik J. Sources of errors associated with the determination of PAH and PCB analytes in water samples // *Analytical letters*. 2006. Vol. 39. № 11. P. 2317-2331.
4. Villarroel E., Olea F., Araya-López C., Gajardo J., Merlet G., Cabezas R., Romero J., Quijada-Maldonado E. Diluent effects in the solvent extraction of rhenium (VII) with amine extractants in [Tf₂N]-based ionic liquids: Experimental and COSMO-RS analysis // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 346. № 117091.
5. AliAkbari R., Marfavi Y., Kowsari E., Ramakrishna S. Recent studies on ionic liquids in metal recovery from E-waste and secondary sources by liquid-liquid extraction and electrodeposition: a review // *Materials Circular Economy*. 2020. Vol. 2. № 1. P. 1-27.
6. Sahu R. K., Pradhan S., Mishra S. Scrutiny of physico-chemical properties of extractant-diluent phase: Keystone of extraction systems // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2022. e2823.
7. Hung L., Hertz A., Hartmann D., Charton F., Boutin O. Supercritical CO₂ extraction of molybdenum-ligand complexes from sulfuric solutions // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016. Vol. 111. P. 97-103.
8. Ding X., Liu Q., Hou X., Fang T. Supercritical fluid extraction of metal chelate: a review // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 47. № 2. P. 99-118.
9. Zhang J., Anawati J., Azimi G. Urban mining of terbium, europium, and yttrium from real fluorescent lamp waste using supercritical fluid extraction: Process

development and mechanistic investigation // *Waste Management*. 2022. Vol. 139. P. 168-178.

10. Brewer A., Florek J., Kleitz F. A perspective on developing solid-phase extraction technologies for industrial-scale critical materials recovery // *Green Chemistry*. 2022. Vol. 24. № 7. P. 2752-2765.

11. Kocaoba S. Determination of some heavy metals from aqueous solutions using modified Amberlite XAD-4 resin by selective solid-phase extraction // *Journal of Analytical Science and Technology*. 2022. Vol. 13. № 1. P. 1-10.

12. Saltan F., Saltan G. M. Synthesis of a new adsorbent poly (allylthiocyanate-co-hydroxyethylmethacrylate-co-vinylimidazole) via photopolymerization: Characterization and investigation of heavy metal adsorption capacity // *Journal of Applied Polymer Science*. 2022. Vol. 139. № 29. P. 52639.

13. Chen X., Hossain M. F., Duan C., Lu J., Tsang Y. F., Islam M. S., Zhou Y. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-A review // *Chemosphere*. 2022. P. 135545.

14. Hamza M. F., Mira H., Wei Y., Aboelenin S. M., Guibal E., Salem W. M. Sulfonation of chitosan for enhanced sorption of Li (I) from acidic solutions—Application to metal recovery from waste Li-ion mobile battery // *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 441. P. 135941.

15. Priya A. K., Yogeshwaran V., Rajendran S., Hoang T. K., Soto-Moscoso M., Ghfar A. A., Bathula C. Investigation of mechanism of heavy metals (Cr^{6+} , Pb^{2+} & Zn^{2+}) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: kinetic and thermodynamic approach // *Chemosphere*. 2022. Vol. 286. P. 131796.

16. Samiey B., Cheng C. H., Wu J. Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: a review // *Materials*. 2014. Vol. 7. № 2. P. 673-726.

17. Zuba I., Pawlukojuć A., Waliszewski J., Ivanshina O. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2$ inorganic magnetic sorbent: Preparation, characterization and application for Ru (III) ions sorption // *Separation Science and Technology*. 2022. Vol. 57. № 7. P. 1043-1051.

18. Korneikov R. I., Ivanenko V. I., Aksenova S. V. Cu²⁺ and Ni²⁺ Cation Sorption/Desorption Processes on Amorphous Titanium Phosphate Sorbents // *Inorganic Materials*. 2022. Vol. 58. № 2. P. 142-146.
19. De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review // *Sustainable Materials and Technologies*. 2016. Vol. 9. P. 10-40.
20. Atangana E., Oberholster P. J. Mathematical modeling and stimulation of thermodynamic parameters for the removal for Cr⁶⁺ from wastewater using chitosan cross-linked glutaraldehyde adsorbent // *Alexandria Engineering Journal*. 2020. Vol. 59. № 4. P. 1931-1939.
21. Das D., Sureshkumar M., Radhakrishnan K., Nuwar J., Pillai C. Adsorptive removal of Cr (III) from aqueous solution using tripolyphosphate cross-linked chitosan beads // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2011. Vol. 289. № 1. P. 275-285.
22. Babakhani A., Sartaj M. Competitive adsorption of nickel (II) and cadmium (II) ions by chitosan cross-linked with sodium tripolyphosphate // *Chemical Engineering Communications*. 2022. Vol. 209. № 10. P. 1348-1366.
23. Babakhani A., Sartaj M. Synthesis, characterization, and performance evaluation of ion-imprinted crosslinked chitosan (with sodium tripolyphosphate) for cadmium biosorption // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10. № 2. P. 107147.
24. Bhatt R., Sreedhar B., Padmaja P. Chitosan supramolecularly cross-linked with trimesic acid – Facile synthesis, characterization and evaluation of adsorption potential for chromium (VI) // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017. Vol. 104. P. 1254-1266.
25. Ghiorghita C. A., Borchert K. B., Vasiliu A. L., Zaharia M. M., Schwarz D., Mihai M. Porous thiourea-grafted-chitosan hydrogels: Synthesis and sorption of toxic metal ions from contaminated waters // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Vol. 607. P. 125504.

26. Guo J., Fan X., Li Y., Yu S., Zhang Y., Wang L., Ren X. Mechanism of selective gold adsorption on ion-imprinted chitosan resin modified by thiourea // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 415. P. 125617.
27. Wang Y., Dang Q., Liu C., Yu D., Pu X., Wang Q., Gao H., Zhang B., Cha, D. Selective adsorption toward Hg (II) and inhibitory effect on bacterial growth occurring on thiosemicarbazide-functionalized chitosan microsphere surface // *ACS applied materials & interfaces*. 2018. Vol. 10. № 46. P. 40302-40316.
28. Elwakeel K. Z., Al-Bogami A. S., Guibal E. 2-Mercaptobenzimidazole derivative of chitosan for silver sorption—Contribution of magnetite incorporation and sonication effects on enhanced metal recovery // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 403. P. 126265.
29. Li M., Zhang Z., Li R., Wang J. J., Ali A. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution by thiosemicarbazide modified chitosan // *International journal of biological macromolecules*. 2016. Vol. 86. P. 876-884.
30. Morshedy A. S., Galhoum A. A., Aleem A. A. H. A., El-din M. T. S., Okaba D. M., Mostafa M. S., Mira H.I., Yang Z., Ibrahim E. T. Functionalized aminophosphonate chitosan-magnetic nanocomposites for Cd (II) removal from aqueous solutions: Performance and mechanisms of sorption // *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 561. P. 150069.
31. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review // *Separation and purification technology*. 2004. Vol. 38. № 1. P. 43-74.
32. Muller J., Ding X., Geneste A., Zajac J., Prelot B., Monge S. Complexation properties of water-soluble poly (vinyl alcohol)(PVA)-based acidic chelating polymers // *Separation and Purification Technology*. 2021. Vol. 255. P. 117747.
33. Muller J., Prelot B., Zajac J., Monge S. Synthesis and study of sorption properties za polyvinyl alcohol (PVA)-based hybrid materials // *Reactive and Functional Polymers*. 2019. Vol. 144. P. 104364.
34. Karpagam S., Guhanathan S. Flame-retardant and morphological analysis of nitrogen heterocycle-modified poly (vinyl alcohol) and their application for adsorption of

heavy metal ions // *Journal of applied polymer science*. 2013. Vol. 129. № 4. P. 2046-2056.

35. Yan F., Liu H., Pei H., Li J., Cui Z., He B. Polyvinyl alcohol-graft-benzo-15-crown-5 ether for lithium isotopes separation by liquid–solid extraction // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2017. Vol. 311. № 3. P. 2061-2068.

36. Pei H., Yan F., Liu H., Li T., Wang M., Li J., Xiaohua M., Zhenyu C., He B. Formoxylbenzo-15-crown-5 ether functionalized PVA/NWF composite membrane for enhanced ${}^7\text{Li}^+$ enrichment // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2019. Vol. 97. P. 496-502.

37. Chi F., Wang X., Xiong J., Hu S. Polyvinyl alcohol fibers with functional phosphonic acid group: synthesis and adsorption of uranyl (VI) ions in aqueous solutions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2013. Vol. 296. № 3. P. 1331-1340.

38. Sulaiman R. N. R., Noah N. F. M., Othman N., Jusoh N., Rosly M. B.. Synergetic formulation of Cyanex 272/Cyanex 302 for hexavalent chromium removal from electroplating wastewater // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2021. Vol. 38. № 3. P. 514-522.

39. Soukeur A., Szymczyk A., Berbar Y., Amara M. Extraction of rare earth elements from waste products of phosphate industry // *Separation and Purification Technology*. 2021. Vol. 256. P. 117857.

40. De Jesus K., Rodriguez R., Baek D. L., Fox R. V., Pashikanti S., Sharma K. Extraction of lanthanides and actinides present in spent nuclear fuel and in electronic waste // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 336. P. 116006.

41. Turkington J. R., Bailey P. J., Love J. B., Wilson A. M., Tasker P. A. Exploiting outer-sphere interactions to enhance metal recovery by solvent extraction // *Chemical Communications*. 2013. Vol. 49. № 19. P. 1891-1899.

42. Синегрибова О. А. Экстракция в технологии редких металлов: учеб. пособие. М.: РХТУ им Д. И. Менделеева, 2014. 112 с.

43. Parhi P. K., Panigrahi S., Sarangi K., Nathsarma K. C. Separation of cobalt and nickel from ammoniacal sulphate solution using Cyanex 272 // *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol. 59. № 3. P. 310-317.

44. Kuang S., Zhang Z., Li Y., Wei H., Liao W. Synergistic extraction and separation of rare earths from chloride medium by the mixture of PYPAPP and D2EHPA // *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 174. P. 78-83.
45. Jin Y., Ma Y., Weng Y., Jia X., Li J. Solvent extraction of Fe^{3+} from the hydrochloric acid route phosphoric acid by D2EHPA in kerosene // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20. № 5. P. 3446-3452.
46. Hu G., Chen D., Wang L., Liu J., Zhao H., Liu Y., Qi T., Zhang C., Yu P. Extraction of vanadium from chloride solution with high concentration of iron by solvent extraction using D2EHPA // *Separation and Purification Technology*. 2014. Vol. 125. P. 59-65.
47. Ye Q., Li G., Deng B., Luo J., Rao M., Peng Z., Zhang Y., Jiang T. Solvent extraction behavior of metal ions and selective separation Sc^{3+} in phosphoric acid medium using P204 // *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 209. P. 175-181.
48. Li X., Deng Z., Li C., Wei C., Li M., Fan G., Rong H. Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 1-5.
49. Hidayah N. N., Abidin, S. Z. Extraction of light, medium and heavy rare-earth elements using synergist extractants developed from ionic liquid and conventional extractants // *Comptes Rendus Chimie*. 2019. Vol. 22. № 11-12. P. 728-744.
50. Mohammadi M., Forsberg K., Kloo L., Martinez De La Cruz J., Rasmuson Å. Separation of Nd(III), Dy(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 215-224.
51. Kumari A., Panda R., Jha M. K., Pathak D. D. Extraction of rare earth metals by organometallic complexation using PC88A // *Comptes Rendus Chimie*. 2018. Vol. 21. № 11. P. 1029-1034.
52. Wang X., Meng S., Li D. Extraction kinetics of ytterbium (III) by 2-ethylhexylphosphonic acid mono-(2-ethylhexyl) ester in the presence of isoctanol using a constant interfacial cell with laminar flow // *Separation and purification technology*. 2010. Vol. 71. № 1. P. 50-55.

53. Zhang Z., Jia Q., Liao W. Progress in the Separation Processes for Rare Earth Resources // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. - Elsevier B. V., 2015. - P. 287-376.
54. Flett D. S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // Journal of Organometallic Chemistry. 2005. Vol. 690. № 10. P. 2426-2438.
55. Iliev P., Stefanova V., Lucheva B., Tzonevski A. Selective extraction of cobalt from nickel sulphate solutions by Cyanex 272 // Metal. 2012. Vol. 5. P. 23-25.
56. Ahmed I. M. Solvent Extraction Separation Study of Fe (III) from Sulphate Medium by CYANEX 272 in kerosene // Arab Journal of Nuclear Science and Applications. 2013. Vol. 46. P. 48-55.
57. Olivier M. C., Dorfling C., Eksteen J. J. Evaluating a solvent extraction process route incorporating nickel preloading of Cyanex 272 for the removal of cobalt and iron from nickel sulphate solutions // Minerals Engineering. 2012. Vol. 27. P. 37-51.
58. Batchu N. K., Li Z., Verbelen B., Binnemans K. 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. № 117711.
59. Sadeghi N., Alamdari E. K. A new approach for monitoring and controlling the extraction of gold by tri-butyl phosphate from chloride media // Minerals Engineering. 2016. Vol. 85. P. 34-37.
60. Hui H., Guoan Y., Hongbin T., Weifang Z., Gaoliang L., Rushan L. An advanced purex process based on salt-free reductants // Radiochimica Acta. 2014. Vol. 102. № 1-2. P. 127-133.
61. Rubisov V. N., Solovkin A. S. Simulating the purex process and the effects of di-n-butylphosphoric acid on the equilibrium in weak-acid actinoid reextraction // Soviet Atomic Energy. 1987. Vol. 63. № 1. P. 520-524.
62. Annam S., Gopakumar G., Rao C. B., Sivaraman N., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K. Extraction of actinides by Tri-n-butyl phosphate derivatives: Effect of substituents // Inorganica Chimica Acta. 2018. Vol. 469. P. 123-132.

63. Mu R., Chen J., Zou D., Li K., Li D. Liquid-liquid extraction and recovery of Cerium (IV) and Phosphorus from sulfuric acid solution using Cyanex 923 // *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 209. P. 351-358.
64. Sahu S. K., Mishra S. Liquid-liquid extraction of Ce (III) from acidic nitrate medium using Cyanex 923 in kerosene // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2015. Vol. 50. № 3. P. 255-261.
65. Masry B. A., Alya M. I., Daouda J. A., Gasser M. S., Zikry A. A. F., Khalifa N. A. Liquid-liquid extraction and separation of Pr (III), Nd (III), Sm (III) from nitric acid medium by CYANEX 923 in kerosene // *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*. 2015. Vol. 48. № 3. P. 1-16.
66. Tunsu C., Ekberg C., Foreman M., Retegan T. Studies on the Solvent Extraction of Rare Earth Metals from Fluorescent Lamp Waste Using Cyanex 923 // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2014. Vol. 32. № 6. P. 650-668.
67. Sahu S. K., Mishra S. Synergistic extraction and separation studies of Ce (III) from acidic nitrate medium using binary mixture of Cyanex 921 and Cyanex 923 in kerosene // *Separation Science and Technology*. 2016. Vol. 51. № 3. P. 447-456.
68. Youcai L. U., Zhang Z., Yanling L. I., Wuping L. I. A. O. Extraction and recovery of cerium (IV) and thorium (IV) from sulphate medium by an α -aminophosphonate extractant // *Journal of Rare Earths*. 2017. Vol. 35. № 1. P. 34-40.
69. Zefirov N. S., Matveeva E. D. Catalytic Kabachnik-Fields reaction: new horizons for old reaction // *Arkivoc*. 2008. Vol. 1. № 11. P. 1-17.
70. Bhagat S., Chakraborti A. K. An extremely efficient three-component reaction of aldehydes/ketones, amines, and phosphites (Kabachnik-Fields reaction) for the synthesis of α -aminophosphonates catalyzed by magnesium perchlorate // *The Journal of organic chemistry*. 2007. Vol. 72. № 4. P. 1263-1270.
71. Keglevich G., Bálint E. The Kabachnik-Fields reaction: Mechanism and synthetic use // *Molecules*. 2012. Vol. 17. № 11. P. 12821-12835.
72. Kukkonen E., Virtanen E. J., Moilanen J. O. α -Aminophosphonates,-Phosphinates, and-Phosphine Oxides as Extraction and Precipitation Agents for Rare Earth Metals, Thorium, and Uranium: A Review // *Molecules*. 2022. Vol. 27. № 11. P. 3465.

73. V. Jagodić, M. J. Herak. Synthesis and physical properties of a novel aminophosphonic acid as an extracting agent for metals. 1970. Vol. 32. № 4. P. 1323-1332.
74. Kuang S., Zhang Z., Li Y., Wu G., Wei H., Liao, W. Selective extraction and separation of Ce (IV) from thorium and trivalent rare earths in sulfate medium by an α -aminophosphonate extractant // *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 167. P. 107-114.
75. Le W., Kuang S., Zhang Z., Wu G., Li Y., Liao C., Liao W. Selective extraction and recovery of scandium from sulfate medium by Cextrant 230 // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 178. P. 54-59.
76. Wang Y., Zhang Z., Kuang S., Wu G., Li Y., Li Y., Liao W. Selective extraction and recovery of copper from chloride solution using Cextrant 230 // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 181. P. 16-20.
77. Bredov N. S., Gorlov M. V., Esin A. S., Bykovskaya A. A., Kireev V. V., Sinegribova O. A., Ryabochenko M. D. Linear 2-ethylhexyl imidophosphoric esters as effective rare-earth element extractants // *Applied Sciences* 2020. Vol. 10. № 4. P. 1229.
78. Soldatov M., Liu H. A POSS-phosphazene based porous material for adsorption of metal ions from water // *Chemistry—An Asian Journal*. 2019. Vol. 14. № 23. P. 4345-4351.
79. Zhang M., Li Y., Bai C., Guo X., Han J., Hu S., Jiang H., Tan W., Li S., Ma L. Synthesis of microporous covalent phosphazene-based frameworks for selective separation of uranium in highly acidic media based on size-matching effect // *ACS applied materials & interfaces*. 2018. Vol. 10. № 34. P. 28936-28947.
80. Liu M., Wang Y., Ma Z., Luo Y. Poly (cyclotriphosphazene-co-phloroglucinol) PCPP as a solid phase extractant for preconcentrative separation of uranium (VI) from aqueous solution // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2019. Vol. 319. № 1. P. 279-288.
81. Ma Z., Wang Y., Luo Y., Xie X., Xiong Z. Highly efficient elimination of thorium (IV) from aqueous solution using poly (cyclotriphosphazene-co-melamine) microspheres // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2020. Vol. 323. № 2. P. 993-1002.

82. Liu Y., Dai Y., Yuan D., Wang Y., Zou L. The preparation of PZS-OH/CNT composite and its adsorption of U (VI) in aqueous solutions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2017. Vol. 314. № 3. P. 1747-1757.
83. Nazari K., Maragheh M. G., Rad A. J. Studies on extraction of uranium from phosphoric acid using PN-1200 extractant // *Hydrometallurgy*. 2004. Vol. 71. № 3-4. P. 371-377.
84. Ryabochenko M. D., Shumikhin K. V., Sinegribova O. A., Chekmarev A. M. Phosphazenes as Collective Extractants of Rare-Earth Elements // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. Vol. 54. № 4. P. 786-791.
85. Chistyakov E.M., Kireev V.V., Filatov S.N., Terekhov I.V., Buzin M.I., Komarova L.I. Thermal polycondensation of hexa-p-hydroxymethylphenoxytriphosphazene // *Polymer Science, Series B*. 2012. Vol. 54. P. 407-412.
86. Keglevich G., Balint E., Kangyal R., Balint M., Milen M. A Critical Overview of the Kabachnik–Fields Reactions Utilizing Trialkyl Phosphites in Water as the Reaction Medium: A Study of the Benzaldehyde-Benzylamine Triethyl Phosphite/Diethyl Phosphite Models // *Heteroatom Chemistry*. 2014. Vol. 25. № 4. P. 282-289.
87. Xu Y., Yan K., Song B., Xu G., Yang S., Xue W., Hu D., Lu P., Ouyang G., Jin L., Chen Z. Synthesis and antiviral bioactivities of α -aminophosphonates containing alkoxyethyl moieties // *Molecules*. 2006. Vol. 11. № 9. P. 666-676.
88. Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R., Zakharov S.V., Vinokurov A.V., Galkin V.I. Liquid extraction of noble metal ions with bis(α -aminophosphonates) // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76. P. 417-420.
89. Gupta B., Singh I. Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples // *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 134-135. P. 11-18.