На правах рукописи

ЗУБРИЧЕВА Дарья Владиславовна

НОВЫЕ ПОЛИГЕТЕРОАТОМНЫЕ ТЕРПЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1.4.2. Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Тихова Вера Дмитриевна

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор
Лосев Владимир Николаевич
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, ведущий научный сотрудник

кандидат химических наук
Цыганкова Альфия Рафаэльевна
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, старший научный сотрудник

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Защита состоится «01» апреля 2026 г. в 10:00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/

Автореферат разослан «12» февраля 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Благородные металлы (золото, серебро и платиноиды) пользуются огромным спросом в различных областях, таких как ювелирное и монетное дело, микроэлектроника, производство промышленных катализаторов, мембран в водородных технологиях, электротехника, медицинские технологии. При этом природные ресурсы для этих металлов ограничены. В связи с этим возникает потребность в поисках новых способов получения благородных металлов, в частности, переработки отработанных катализаторов, отходов электронной промышленности, солнечных батарей и других продуктов, годных для вторичной переработки. Более того, переработка отходов с целью получения металлов платиновой группы (МПГ) экономически выгодна, более энергоэффективная и экологически чистая по сравнению с добычей руды. Извлечение МПГ включает несколько стадий: механическая обработка, прокаливание и химическая обработка, затем обогащение гидрометаллургическими процессами. Гидрометаллургическое извлечение благородных металлов из руд или промышленных отходов различного происхождения приводит к образованию сильнокислых растворов сложных смесей, содержащих такие ионы переходных металлов как Ag(I), Hg(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III), и добыча из такой смеси МПГ является сложной задачей. Для последующего выделения и концентрирования благородных металлов из таких растворов используется экстракция органическими растворителями. Органические вещества, способные образовывать комплексы с благородными металлами, являются востребованными реагентами, используемыми в самых разных областях науки и технологии. Особенно важны вещества, способные к селективному, избирательному комплексообразованию.

Таким образом, экстракция является одним из наиболее эффективных методов для взаимного разделения платиновых металлов, и задача экстракционного извлечения МПГ является актуальной для гидрометаллургических процессов, а значит поиск соединений, извлекающих данные металлы селективно и эффективно, необходим.

Степень разработанности темы исследования. На сегодняшний день разработано множество экстрагентов для извлечения благородных металлов. Однако, несмотря на достигнутые успехи, исследовательские работы в этой области продолжаются повсеместно. Связано это, главным образом, с тем, что к настоящему моменту не создано универсальных и идеальных экстрагентов, которые бы удовлетворяли всем требованиям к эффективности, селективности и безопасности. В научной литературе отсутствует информация о применении лигандов с

фрагментами терпенов в структуре в качестве экстрагентов для каких-либо элементов. При этом исходные монотерпены ((+)-карен, (-)-лимонен, (-)-α-пинен) являются доступными, безопасными и гидрофобными, что делает их перспективными в исследованиях, направленных на экстракционное извлечение металлов.

Цель работы состояла в исследовании экстракционной способности новых органических полигетероатомных реагентов, содержащих в структуре терпеновые фрагменты, по отношению к ионам благородных металлам (Pd(II), Au(III), Ir(III), Ru(III), Pt(IV)).

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих **задач**:

•Определить оптимальные условия экстракции и реэкстракции ионов металлов новыми полигетероатомными экстрагентами (pH, время экстракции, соотношения фаз, концентрация ионов металлов и лиганда);

•Установить влияние хелатирующего фрагмента, встроенного в политерпеновое окружение четырех новых классов терпенсодержащих лигандов, на эффективность и селективность экстракционного концентрирования МПГ;

•Расчетными и квантово-химическими методами обосновать механизм экстракции и экстракционную способность полигетероатомных терпенсодержащих соединений по отношению к ионам благородных металлов;

•Для выявленных наиболее перспективных экстрагентов изучить возможность их поверхностной иммобилизации на твёрдых носителях с целью создания новых материалов для селективной «твёрдофазной» экстракции металлов;

•Разработать методики извлечения Pd из отработанных катализаторов (Pd/γ-Al_2O_3, Pd/C) с использованием исследуемых экстрагентов.

Научная новизна. Впервые показано, что полигетероатомные терпенсодержащие лиганды четырех различных классов (бис(альфа-аминооксимы), аза-окса-терпеновые макроциклы, D_2-симметричные макроциклы, дипинодиазафлуорены) являются селективными и эффективными экстрагентами Pd и Au. Квантово-химические расчеты ранее чаще всего использовались для объяснения экстракционного извлечения РЗЭ и актиноидов, а для благородных металлов были проведены впервые. Исследованные в работе экстрагенты были впервые успешно использованы при экстракционном извлечении Pd из отработанных катализаторов, а также при экстракции в системе жидкость – твердое.

Теоретическая и практическая значимость работы. Квантово-химические расчеты (DFT) с оптимизацией геометрии лигандов, их

протонированных форм и комплексов с учетом влияния растворителя позволяют применять их для прогнозирования экстракционных экспериментов, а также для объяснения полученных результатов по извлечению Pd и Au. Так при помощи таких расчетов было объяснено большее наблюдаемое экспериментально процентное извлечение Pd по сравнению с Au. Рассчитанные значения констант экстракции и порядка реакции помогают в установлении механизма экстракции, стехиометрии полученных комплексов и увеличения извлечения металлов. Полученная в ходе данного исследования информация об извлечении МПГ из хлоридных сред может послужить основой для дальнейшей разработки методик выделения и разделения МПГ из различных объектов (отработанных и неотработанных катализаторов, руд и т.д.). Был сделан переход от экстракции в системе жидкость – жидкость к системе жидкость – твердое и подтверждена ее эффективность, безопасность и перспективность для производства и переработки МПГ.

Методология и методы исследования. Экстракцию в системе жидкость – жидкость проводили перемешиванием водного раствора ионов металлов с раствором терпенсодержащего лиганда в хлороформе в плоскодонной колбе на магнитной мешалке. При варьировании различных параметров экстракции (строение лиганда, кислотность среды, время экстракции, состав экстрагируемой смеси, концентрация металлов и лиганда) исследовалась зависимость извлечения исследуемых элементов. Экстракция в системе жидкость – твердое включает в себя аналогичное перемешивание на магнитной мешалке водного раствора ионов металлов с твердым углеродным сорбентом или углеродным сорбентом с импрегнированным на него терпеновым соединением. Реэкстракцию в системе жидкость – жидкость и жидкость – твердое проводили аналогичным экстракции способом с использованием солянокислых растворов тиомочевины. Экстракционное извлечение Pd из отработанных катализаторов Pd/γ-Al_2O_3 и Pd/C проводилось после предварительного озоления в муфельной печи (в случае Pd/C) и разложения при нагревании на плитке с царской водкой обоих катализаторов. Для определения содержания ионов металлов в водной фазе «до» и «после» экстракции использовали атомно-эмиссионную спектрометрию с микроволновой плазмой (Agilent Technologies, модель 4100). Для квантовохимических расчетов исходных лигандов, их протонированных форм и комплексов с Pd(II) и Au(III) методом функционала плотности и методом Хартри-Фока использовали программный пакет ORCA.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования экстракционной способности и селективности четырех различных классов полигетероатомных терпенсодержащих производных (альфа-аминоксимов, аза-оксотерпеновых макроциклов, D_2-симметричных макроциклов, дипинодиазафлуоренов) по отношению к ионам благородных и 3d-переходных металлов.

2. Оптимальные условия экстракционного извлечения палладия и золота полигетероатомными терпенсодержащими производными четырех различных классов.

3. Данные о возможности использования хелаторов аминооксимного ряда в системе «жидкость-твердое» при импрегнировании их на углеродные твердые носители.

4. Методики высокоэффективного извлечения палладия из отработанных катализаторов с применением исследуемых лигандов.

5. Результаты квантово-химического моделирования, позволившие предположить стабильные структуры экстрагируемых комплексов и объяснить полученные экспериментальные данные по экстракции.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на 6 российских и международных конференциях: XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021); XI Всероссийской научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2021); Всероссийской молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2022); IV съезде аналитиков России (Москва, 2022); IV Всероссийской конференции по аналитической спектрометрии с международным участием (Ольгинка, 2023); XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2024» (Санкт-Петербург, 2024).

Личный вклад автора. Автор лично подбирал и анализировал литературу по теме работы, профессионально освоил метод атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой и подобрал условия для определения исследуемых в работе металлов данным методом. Автором были проведены все эксперименты по экстракции терпенсодержащими лигандами. Также автором производилось метрологическая обработка полученных результатов, расчеты порядка реакции взаимодействия Pd с лигандом и констант экстракции. Квантово-химические расчеты для исследуемых лигандов и их комплексов с металлами были проведены автором совместно с д.х.н., профессором А.В.Ткачевым. В обсуждении полученных результатов и подготовке их к публикации принимали участие научный руководитель и д.х.н., профессор А.В.Ткачев.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в профильных научных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Web of Science и Scopus, 3 из которых – в зарубежных журналах, 2 – в российских. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 6 тезисах докладов.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность полученных результатов на каждом этапе работ обеспечивалась применением реагентов высокой степени чистоты, способа «введено–найдено», анализом стандартных образцов, применением современного весового, МС-ИЭР и МП–АЭС оборудования. На момент проведения измерений все оборудование имело актуальное свидетельство о периодической поверке.

Соответствие специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2. «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектрометрия, хроматография, рентгеновская спектрометрия, масс-спектрометрия, ядернофизические методы и др.), п. 8 «Методы маскирования, разделения и концентрирования» паспорта специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка литературы из 126 источников и 6 приложений. Изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 101 рисунок и 29 таблиц. Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН). Работа проводилась в рамках бюджетного проекта № 122040400029-2 (FWUE-2022-0005) «Высокотехнологическая аналитическая платформа для исследований в области химической экологии, фармакогнозии, фитохимии, клинической и экспериментальной медицины и для обеспечения экологической, фармацевтической и продовольственной безопасности» при поддержке гранта РНФ-НСО № 23-23-10043 «Новые реагенты и материалы для извлечения благородных металлов» (руководитель – А.В.Ткачев).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В первой главе представлен литературный обзор, состоящий из четырех разделов. *Первый раздел* описывает некоторые теоретические основы экстракции как метода разделения и концентрирования. *Второй раздел* посвящен критическому обзору существующих исследований,

касающихся селективной экстракции и реэкстракции металлов платиновой группы. Представлена таблица, сравнивающая характеристики описанных в литературе экстрагентов и их соответствие требованиям, предъявляемым к экстрагентам (селективность, эффективность, гидрофобность, безопасность, доступность). *Третий раздел* литературного обзора посвящен применению квантово-химических расчетов для исследования экстракции металлов. *В четвертом разделе* литературного обзора описаны методы, наиболее часто применяющиеся для определения благородных металлов при изучении экстракционных свойств тех или иных экстрагентов. Глава заканчивается заключением, сделанными на основе анализа литературных данных.

Во второй главе (экспериментальная часть) представлены используемые в данном исследовании реактивы и оборудование, исследованные терпенсодержащие соединения, приготовление растворов ионов металлов, методики проведения экспериментов по экстракции и реэкстракции в системе жидкость – жидкость и жидкость – твердое, методика приготовления комплексов лигандов с $PdCl_2$ и $AuCl_2$, методика пробоподготовки углеродных сорбентов, а также методика измерений содержания ионов металлов «до» и «после» проведения экстракции методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой (МП-АЭС), описана процедура выполнения квантово-химических расчетов.

Все терпенсодержащие соединения, используемые в данной работе, были синтезированы в Лаборатории терпеновых соединений НИОХ СО РАН. Их структуры представлены на рисунках 1–4.

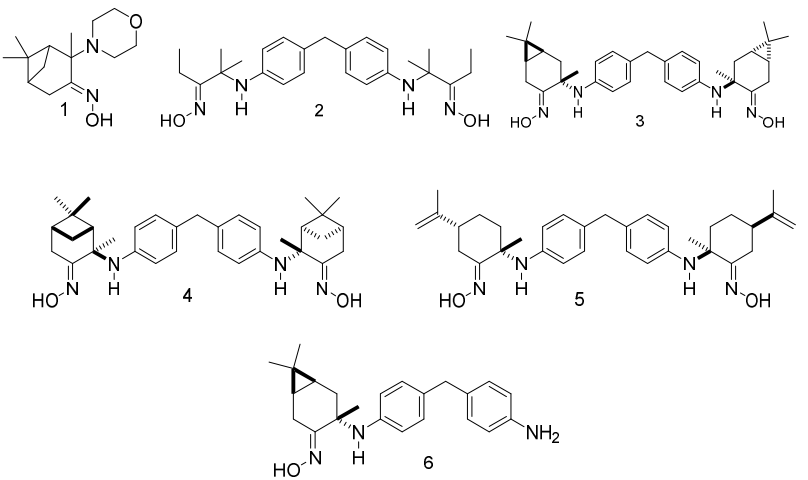

Рис. 1. – Альфа-аминооксимы (структуры **1** – **6**)

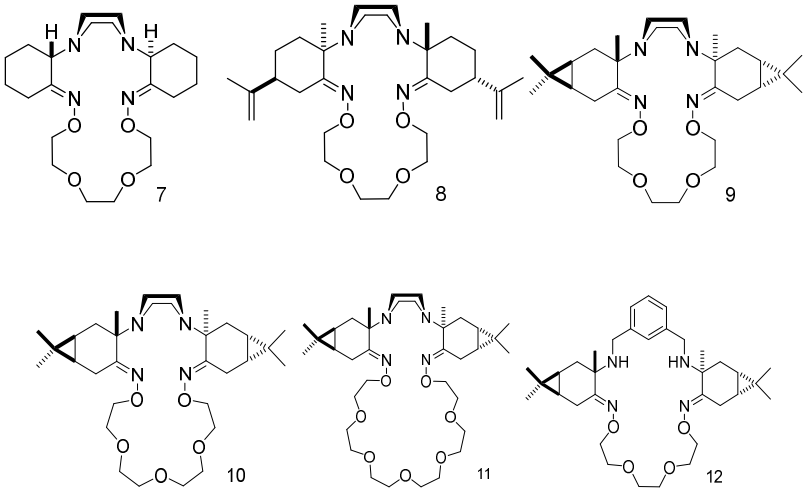

Рис. 2. – Аза-окса-терпеновые макроциклы (структуры **7**–**12**)

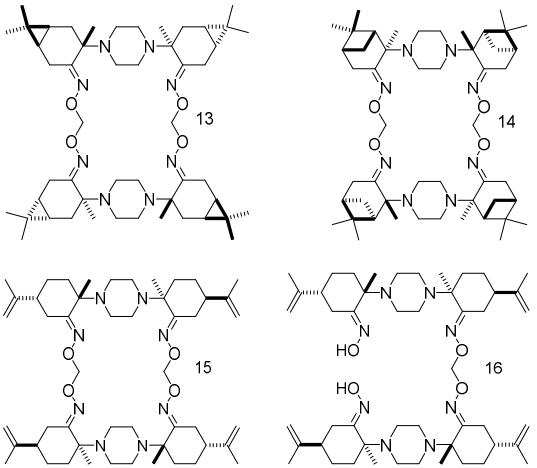

Рис. 3. – D_2-симметричные (**13**–**15**) и C_2-симметричная (**16**) терпен-содержащие структуры

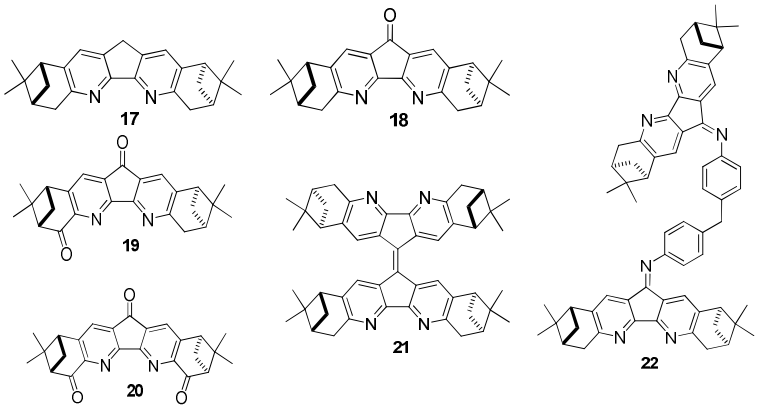

Рис. 4. – Производные дипинодиазафлуоренов (структуры **17**–**22**)

Экстракцию проводили перемешиванием водной фазы (Cr(III), Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Pd(II), Ir(III), Pt(IV), Au(III), Li(I), Na(I), K(I) с концентрацией каждого иона 1 мг/л и pH = 1,2) и органической фазы (терпенсодержащий экстрагент, растворенный в хлороформе ($1{,}2 \times 10^{-3}$ М), варьируя состав смеси, концентрацию ионов металлов и экстрагента, разбавитель, кислотность среды и время экстракции, в конической колбе объемом 100 мл на магнитной мешалке с постоянной во всех опытах скоростью 2000 об/мин при комнатной температуре (23–25 °C). После завершения экстракции ожидали расслоения фаз, которое происходило в течение 60 минут, затем автоматической пипеткой отбирали водную фазу.

Концентрации ионов металлов в водных растворах до и после экстракции определяли с помощью микроволново-плазменной атомно-эмиссионной спектрометрии (МП-АЭС) на приборе фирмы Agilent Technologies, модель 4100. Комплексы в органических растворах изучали методом масс-спектрометрии высокого разрешения на спектрометре Bruker MicroTOF-Q (ионизация электрораспылением) в группе масс-спектрометрии НИОХ СО РАН. Для построения моделей лигандов и их комплексов с $PdCl_2$ и $AuCl_2$ применяли программу ChemBio3D Ultra 14.0. Полученные координаты атомов использовали для всех дальнейших квантово-химических расчетов в информационно-вычислительном центре Новосибирского государственного университета (ИВЦ НГУ) с использованием программного комплекса ORCA 4.1.0 и ORCA 5.0.3.

Для изучения реэкстракции после проведения экстракции и расслоения фаз отбирали всю органическую фазу в коническую колбу объемом 100 мл, добавляли раствор 0,01 М тиомочевины + 0,1 М HCl до

соотношения фаз равного таковому в экстракционном опыте, перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 2000 об/мин в течение 10 минут. После реэкстракции ожидали расслоения фаз, отбирали водную фазу и сравнивали с содержанием металла после экстракции методом МП-АЭС. Для изучения экстракционной способности лиганда **4** в циклах экстракции-реэкстракции органическую фазу после реэкстракции отделяли и повторно использовали в последующих циклах.

Для изучения экстракции в системе жидкость-твердое вместо органической фазы использовали твердый неполярный сорбент (Сибунит-1562 (С-1562) и Полисорб-4 (П-4)), импрегнированный соединением **4**. Время экстракции варьировалось от 10 до 30 минут, остальные условия были аналогичны условиям для экстракции в системе жидкость – жидкость. После экстракции водную фазу отфильтровывали с помощью бумажного фильтра «Синяя лента». Для изучения реэкстракции отделенный и высушенный твердый носитель переносили в плоскодонную колбу, добавляли 25 мл раствора 0,01 М тиомочевины + 0,1 М HCl, перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 2000 об/мин в течении 2,5 часов. Водную фазу отфильтровывали с помощью бумажного фильтра.

Градуировку проводили перед каждой серией измерений методом МП-АЭС в диапазоне концентраций каждого иона металла от 0,5 до 5,0 мг/л.

Для построения моделей лигандов и их комплексов с $PdCl_2$ и $AuCl_2$ применяли программу ChemBio3D Ultra 14.0. Геометрии моделей лигандов и их протонированных форм оптимизировали методом молекулярной механики. Затем строили модели комплексов лигандов и их протонированных форм, присоединяя $PdCl_2$ или $AuCl_2$ к атомам азота так, чтобы металлоцикл получался плоским и атомы хлора также располагались в одной плоскости с металлоциклом.

Полученные координаты всех атомов использовались при дальнейших расчетах, связанных с оптимизацией геометрии, расчета свободной энергии Гиббса ($\Delta\Delta G^{\circ}$) или энтальпии ($\Delta\Delta H^{\circ}$) для лигандов, их протонированных форм, комплексов лигандов или их протонированных форм с $PdCl_2$ или $AuCl_2$ методами DFT или HF.

В **третьей**, **четвертой** и **пятой главах** представлены результаты исследования и их обсуждение. **Третья глава** посвящена исследованию экстракционных свойств терпенсодержащих лигандов и состоит из 11 частей. ***Первая часть*** посвящена использованию атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой для анализа водных растворов «до» и «после» экстракции. Установлены пределы обнаружения и пределы количественного определения исследуемых металлов (Таблица 1).

Таблица 1 – Пределы обнаружения и пределы количественного определения элементов

Элемент	Эмиссионная линия, нм	ПО, мкг/л (б/д вода)	ПКО, мкг/л (б/д вода)
Al	396,152	1,9	6,2
Cr	425,433	0,30	1,0
Mn	403,076	1,0	3,3
Fe	371,993	27	90
Co	345,351	10	33
Cu	324,754	0,50	1,7
Zn	213,857	3,2	11
Ru	372,803	2,0	6,6
Pd	324,270*; 340,458**	16**	52**
Ir	263,971	86	290
Pt	299,796	28	92
Au	242,795	1,8	6,0
Li	670,784	0,010	0,030
Na	588,995	0,12	0,40
K	766,491	0,65	2,2
*Использовалась в случае смеси палладия со всеми остальными элементами **Использовалась в случае смеси палладия с 3d-металлами			

Вторая часть посвящена определению оптимальных экстракционных параметров. Все эксперименты по выбору экстракционных параметров проводили с использованием терпенового соединения **3** в качестве экстрагента, являющегося стереоизомерно гомогенным.

Влияние концентрации лиганда 3 и кислотности среды на извлечение Pd(II). На рисунке 5 показано, что при концентрации каждого из ионов металлов равной 1,0 мг/л увеличение концентрации соединения **3** в растворе хлороформа от (0,2–2,4) × 10^{-3} М (0,10–1,27 мг/мл) приводит к увеличению степени извлечения Pd(II) до количественного 2,4 × 10^{-3} М (1,27 мг/мл). На рисунке 6 показано, что при варьировании pH от 0,3 до 3,0 количественное (> 99 %) извлечение Pd(II) наблюдается при pH ≈ 1,2.

Влияние соотношения фаз на извлечение Pd(II). Соотношения органической и водной фазы (**О : В**) варьировались от 0,2 до 1,0. При всех исследуемых соотношениях извлечение было близко к количественному, при этом ионы металлов 3d-переходного ряда (Cr(IV), Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II)) не извлекались. Наиболее эффективным (E > 99 %) оказалось соотношение 0,2, которое и используется в дальнейших экспериментах.

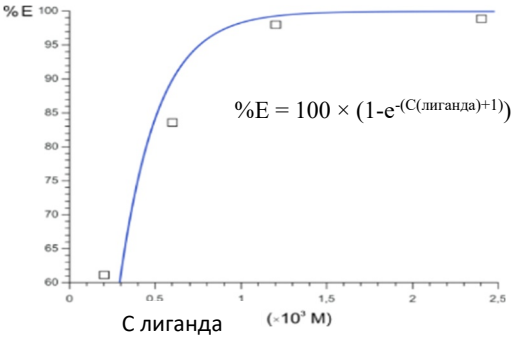

Рис 5. – Влияние концентрации лиганда **3** в $CHCl_3$ на извлечение Pd(II)

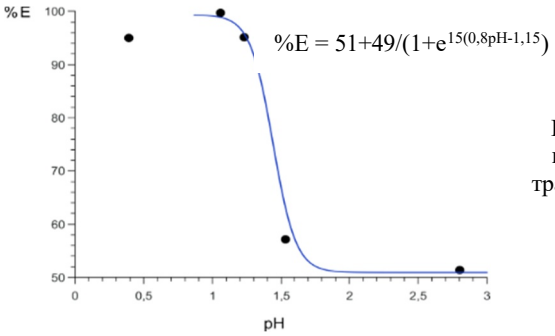

Рис 6. – Влияние pH водной фазы на экстракцию Pd(II) соединением **3** в $CHCl_3$

Зависимость извлечения Pd(II) от разбавителя. В экспериментах были использованы неполярные разбавители, часто упоминаемые в литературе (хлороформ, четыреххлористый углерод и толуол), так как исследуемые лиганды хорошо в них растворяются, и они имеют четкую границу раздела с водной фазой. В ходе смены разбавителя при тех же концентрациях 0,6 мг/мл не было выявлено существенной разницы в степени извлечения Pd(II) из смеси с ионами металлов 3d-переходного ряда (Cr(IV), Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II)) лигандом **3**.

Зависимость извлечения Pd(II) от времени экстракции. Время экстракции варьировалось от 5 до 25 мин. Установлено, что при прочих одинаковых параметрах, начиная с 10 мин интенсивного перемешивания двухфазной системы вода-хлороформ извлечение Pd(II) становится практически количественным (Рисунок 7). *Селективность извлечения Pd(II) из смеси, содержащей ионы благородных металлов.* В данном эксперименте изучалась селективность извлечения Pd(II) из растворов, содержащих ионы остальных благородных элементов (Au(III), Ru(III), Ir(III) и Pt(IV)) при соотношениях ионов палладия к каждому из ионов благородных металлов равном 1 : 1 и 5 : 1. Обнаружено, при одновременном присутствии в водном растворе благородных металлов извлекаются

только Pd(II) и Au(III), тогда как Ru(III), Ir(III) и Pt(IV) полностью остаются в водной фазе, а Pd(II) и Au(III) извлекаются количественно вне зависимости от соотношения.

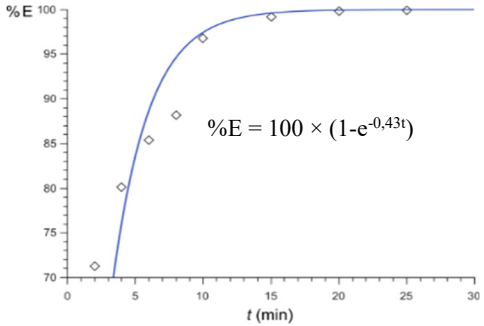

Рис 7. – Влияние времени перемешивания (мин) на экстракцию Pd(II) соединением **3** в $CHCl_3$

Селективность извлечения Pd(II) из смеси, содержащей ионы благородных металлов и металлов 3d-переходного ряда. Для того чтобы определить, влияет ли присутствие ионов 3d-металлов на извлечение Pd(II), был приготовлен ряд модельных смесей, содержащих, кроме ионов палладия, также избыток ионов переходных (1,0–5,0 мг/л) и благородных (0,0–5,0 мг/л) металлов. Оказалось, что наличие ионов 3d-элементов в водных растворах не влияет на извлечение ионов палладия, которое составляет более 99 %, и Ru(III), Pt(IV), Ir(III), которые по-прежнему не извлекаются. Однако, степень извлечения Au(III) существенно меняется от 48,5 % при соотношениях Au : Pd = 5 : 1, (3d-Me) : Pd = 5 : 1 до 18,7 % при соотношениях Au : Pd= 1 : 1, (3d -Me) : Pd=25 : 1. Причиной этого может быть влияние ионов металлов 3d-переходного ряда на извлечение Au(III) за счет, по-видимому, процессов образования комплексов с ионами 3d-элементов в водной фазе и расходования лиганда на эти реакции.

Третья часть посвящена проверке возможности многократного применения экстрагента **4** в циклах экстракции – реэкстракции в системе жидкость – жидкость с целью экономии экстрагента.

Сначала проводили экстракцию в подобранных ранее параметрах, затем возвращали лиганд в исходную непротонированную форму при помощи избытка аммиака и далее экстрагировали смесь ионов металлов повторно новой порцией экстрагента.

Реэкстракцию проводили смесью 0,01 М тиомочевины в 0,1 М HCl.

Было показано, что бис-альфа-аминооксимы пригодны для повторного использования в процессах экстракции, а процентное извлечение этих ионов остается на том же уровне (E(Pd) = > 99 % для первого и

второго цикла экстракции, E(Au) = 71,69 % и 68,50 % для первого и второго цикла экстракции соответственно).

Четвертая часть посвящена выявлению мольного соотношения Pd – лиганд **4** ряда бис-альфа-аминооксимов. Варьируя в ходе экстракции концентрацию Pd(II) в водном растворе и концентрацию соединения **4** в хлороформе, было установлено соотношение металл – лиганд, которое равнялось 2 к 1 соответственно, что означает образование биядерного комплекса.

Пятая часть посвящена расчету порядка реакции по Pd(II). Исходя из полученных ранее данных по кинетике был выполнен расчет порядка реакции, который оказался равен 2,3 и можно предположить, что Pd(II) вполне вероятно переходит в органическую фазу в виде биядерного комплекса с соединением **3**.

Части с шестой по десятую посвящены исследованиям селективности извлечения благородных металлов из смеси, содержащей также ионы металлов 3d-переходного ряда и щелочных металлов, в системе жидкость-жидкость экстрагентами четырех различных классов.

Селективность извлечения Pd(II) из смеси, содержащей ионы металлов 3d-переходного ряда, лигандами (2–6) класса альфа-аминооксимов. Изучалась селективность извлечения Pd(II) лигандами **3**–**6** с фрагментами монотерпенов в структуре и соединением **2**, не содержащего в составе монотерпен, по отношению к смеси ионов металлов 3d-переходного ряда (Cr(IV), Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II)). Результаты представлены на рисунке 8.

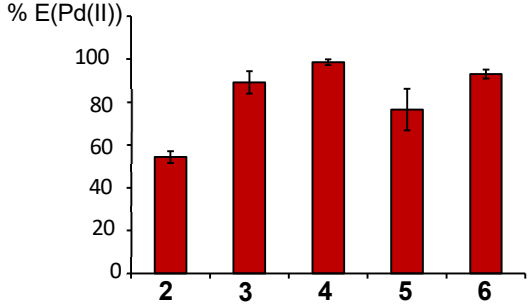

Рис 8. – Степень экстракции (% E) Pd(II) соединениями **2**–**6** в $CHCl_3$ при 298 K

По полученным данным видно, что терпенсодержащие лиганды (**3**–**6**) данного ряда являются селективными по отношению к Pd(II), наиболее эффективный из которых лиганд **4** (98,5 %). А нетерпеновый лиганд **2** наименее эффективен в извлечении Pd(II) (54,3 %), что объясняется его меньшей гидрофобностью относительно терпенсодержащих соединений. Было отмечено, что альфа-аминооксим **6** проявляет схожие

экстракционные свойства с терпеновыми бис(альфа-аминооксимами) **3**–**5** по отношению к Pd(II).

Поиск стабильных конформаций для бис(альфа-аминооксима) ***3****, его протонированных форм и комплексов с* $PdCl_2$ *и* $AuCl_2$*.* Для структурно нежестких молекул таких как бис(альфа-аминооксимы) очень важным первичным этапом расчетов является нахождение наиболее стабильной конформации молекул (конформации с наименьшей энергией), протонированных форм и комплексов. Это нужно для корректного сравнения рассчитанных далее энергий перехода между $CHCl_3$ и H_2O всех форм и комплексов с исходной молекулой по одной наиболее стабильной конформации.

Данный квантово-химический расчет подтверждает экспериментально установленный ранее факт экстракции Pd(II) бис(альфа-аминооксимами) из 3-карена с дианилинометаном в фазу хлороформа. Расчетные значения $\Delta\Delta H^\circ$ между $CHCl_3$ и H_2O были отрицательными для лиганда **3**, его монопротонированной формы, комплекса с одной и двумя молекулами $PdCl_2$, одной молекулой $AuCl_2$ и составили -12,5; -6,41; -14,2; -12,8; -7,90 ккал/моль соответственно. $\Delta\Delta H^\circ$ было положительным для дипротонированной формы соединения **3**, комплекса с двумя молекулами $AuCl_2$: 9,85; 11,7 ккал/моль соответственно.

Аналогичные расчеты были выполнены для бис(альфа-аминооксимами) из альфа-пинена с дианилинометаном (**4**).

Также для лигандов **7**–**12** класса аза-окса-терпеновых макроциклов рассчитаны $\Delta\Delta G^\circ$ для их комплексов с $PdCl_2$. Для соединения **9** рассчитаны $\Delta\Delta G^\circ$ для всех форм лиганда и комплексов с $PdCl_2$ и $AuCl_2$.

Для лигандов **17**, **19** и **20** класса дипинодиазафлуоренов рассчитаны $\Delta\Delta H^\circ$ для комплексов с $PdCl_2$ и $AuCl_2$, причем в случае кислородсожащих соединений **19** и **20** рассчитывались комплексы с NO и NN-координацией.

Селективность извлечения Pd(II) из смеси, содержащей ионы благородных металлов и металлов 3d-переходного ряда, лигандами (7–12) класса аза-окса-терпеновых макроциклов. Результаты процентного извлечения для разных групп ионов металлов в зависимости от строения аза-окса-терпеновых макроциклов представлены на рисунке 9. Из полученных результатов видно, что исследуемые соединения так же, как и рассмотренные ранее вещества, являются селективными по отношению к Pd(II) и Au(III).

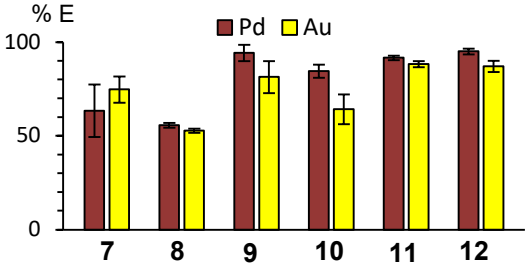

Рис 9. – Степень экстракции (% E) Pd(II) и Au(III)) соединениями **7**–**12** в $CHCl_3$

Остальные металлы не извлекаются. Стоит отметить близкое к количественному излечение Pd(II) (> 90 %) соединениями **9**, **11**–**12.** Нетерпеновый лиганд **7** демонстрирует меньшие значения по извлечению Pd(II) (63,4 %) по сравнению с терпеновыми лигандами **9–12**, а также Au(III) (74,8 %) относительно соединений **9**, **11**, **12**. Лимоненовое производное **8** нестабильно при контакте с сильнокислой водной фазой и подвергается различным химическим превращениям, что объясняет его худшие экстракционные свойства по сравнению с остальными лигандами данного класса.

Регистрация масс-спектров комплексов аза-окса-терпеновых макроциклов 7–12 с $PdCl_2$ и $AuCl_3$.

• после обработки макроциклов **7**–**12** водным раствором $PdCl_2$ при соотношении L : Pd(II) = 10 : 1 (моль/моль) методом МС-ИЭР в режиме регистрации положительных ионов детектируется молекулярный ион исходного макроцикла (ионы LH^+, LNa^+) и ион соответствующего Pd-комплекса (ион $[L{\times}PdCl]^+$);

• после обработки макроциклов **7**–**12** водным раствором $AuCl_3$ при соотношении L : Au(II) = 10 : 1 (моль/моль) методом МС-ИЭР в режиме регистрации положительных ионов детектируется молекулярный ион исходного макроцикла (ионы LH^+, LNa^+), но не фиксируется никаких положительно заряженных ионов, содержащих атомы Au. В режиме регистрации отрицательно заряженных ионов детектируются $AuCl_2^-$ и $AuCl_4^-$. Возможно, что хлорокомплексы Au(III), являясь значительно менее устойчивыми, чем соответствующие комплексы Pd(II), в условиях электроспрея разрушаются.

Таким образом, эксперименты МС-ИЭР подтверждают переход ионов металлов (Pd(II), Au(III)) в органическую фазу и четко указывают на образование соответствующих комплексов $L{\times}PdCl_2$. Менее стабильные хлорокомплексы Au(III) легко разлагаются под действием электрораспыления и производят положительно заряженные ионы лиганда (аза-окса-терпенового макроцикла) и отрицательно заряженные Au-содержащие хлорокомплексы.

Селективность извлечения Pd(II) из смеси, содержащей ионы благородных металлов и металлов 3d-переходного ряда, лигандами ряда D_2 и C_2-симметричных макроциклов (13–16).

Как показано на рисунке 10, Au(III), Pd(II), Pt(IV) извлекаются из сложной смеси, содержащей ионы переходных и щелочных металлов. Соединение **15** оказалось исключительно селективным к Au(III), а соединение **14** по сравнению с лигандами **13**, **15**, **16** экстрагирует Au(III) со значениями, близкими к количественным (> 90 %). Данная группа лигандов в целом показала значительно более высокую эффективность в извлечении ионов золота относительно Pd(II) по сравнению с лигандами (**2**–**12**).

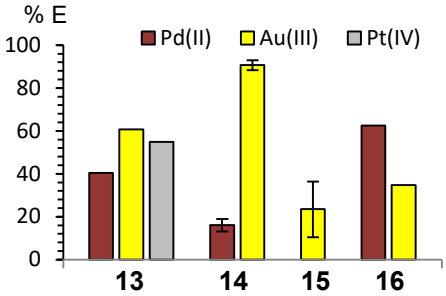

Рис 10. – Процент извлечения (% E) Pd(II), Pt(IV), Au(III) соединениями **13**–**16** в $CHCl_3$

Селективность извлечения Pd(II) из смеси, содержащей ионы благородных металлов и металлов 3d-переходного ряда, α-пиненовыми производными (17–22) дипинодиазафлуоренов.

Известно, что 4,5-диазафлуорен является перспективным бидентатным лигандом, обеспечивающим образование комплексов с разнообразными металлами, в том числе и с благородными. Отличие соединений **17**–**22** от множества известных производных 4,5-диазафлуорена заключается в их высокой липофильности, которая обеспечивается наличием в структуре молекулы гидрофобных пространственно нагруженных углеводородных фрагментов терпеновых молекул.

При однократной экстракции все исследованные соединения **17**–**22** демонстрируют схожую селективность: степень извлечения Pd(II) составляет 88–100 %, Au(III) – 42–91 %, Ru(III) – 10–19 %. Наилучшую эффективность извлечения Pd(II) показывают соединения **17**, **19**, **21** и **22**, по Au(III) – соединения **17**, **21, 22** (Рисунок 11). Наличие карбонильных групп заметно снижает степень извлечения золота (соединения **18**, **19** и **20**), хотя не наблюдается зависимости степени извлечения Au(III) от количества карбонильных групп.

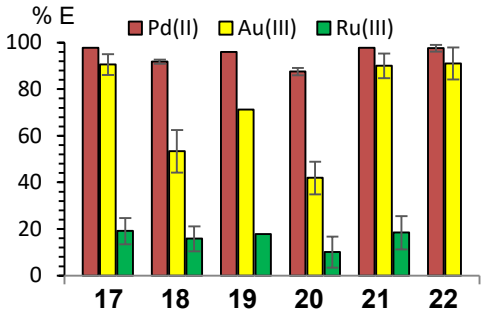

Рис 11. – Степень экстракции (% E) Ru(III), Pd(II), Au(III) соединениями **17**–**22** в $CHCl_3$

В ***части 11*** представлен расчет констант экстракции Pd ($Kex_{(Pd)}$) для всех типов лигандов на основе полученных экспериментальных данных об его извлечении. В зависимости от строения терпенсодержащие лиганды способны к комплексообразованию с разным количеством молекул $PdCl_2$. Для лигандов **7-12, 17-20** соотношение металл : лиганд может быть только 1 : 1 и $Kex_{(Pd)}$ равняется 2-4. Для лигандов **2-5** $Kex_{(Pd)}$ равняется (1,2-1,8) × 10^3 при соотношение металл : лиганд 2 : 1. Для лигандов **13-14** $Kex_{(Pd)}$ равняется (2,5-2,8) × 10^8 при соотношение металл : лиганд 4 : 1.

В **четвертой главе** описана экстракция благородных металлов в системе жидкость – твердое в описанных ранее условиях.

На рисунке 12 представлены результаты извлечения благородных металлов углеродными сорбентами с импрегнированным лигандом **4** в зависимости от носителя, концентрации лиганда и времени экстракции. Такая экстракционная система (лиганд на неполярном носителе) остается селективной и эффективной по отношению к Pd(II) и Au(III) среди остальных ионов металлов. Процентное извлечение Pd(II) и Au(III) возрастает при увеличении времени экстракции во всех случаях за исключением извлечения Au(III) 1,5 % хелатором **4** на Полисорбе-4.

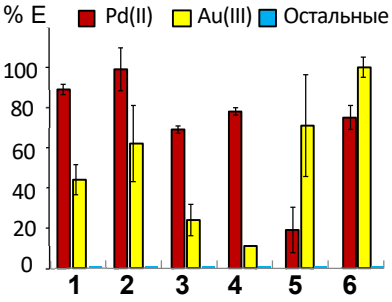

Рис 12. – Результаты извлечения благородных металлов углеродными сорбентами с импрегнированным лигандом **4**
1 – 0,4 % **4** на П-4 (10 мин);
2 – 0,4 % **4** на П-4 (30 мин);
3 – 1,5 % **4** на П-4 (10 мин);
4 – 1,5 % **4** на П-4 (30 мин);
5 – 4,5 % **4** на С-1562 (10 мин);
6 – 4,5 % **4** на С-1562 (30 мин).

Эффективность извлечения Pd(II) и Au(III) доходит до количественных значений или близких к количественным (> 99 %) за 30 мин (вместо 10 мин в случае жидкостно-жидкостной экстракции) с использованием Полисорба-4 и Сибунита-1562. Снижение эффективности извлечения Pd(II) и Au(III) с увеличением концентрации хелатора **4** на Полисорбе-4 можно объяснить тем, что была известна концентрация хелатора **4**, полученная взвешиванием сорбента «до» и «после» нанесения хелатора, но не была известна упаковка молекул хелатора на твердом носителе.

Пятая глава посвящена разработке методики извлечения Pd из реальных объектов – Pd-содержащих катализаторов доокисления на основе γ-Al_2O_3 и Pd/C. Данная часть работы направлена на практическое использование терпенсодержащих лигандов с изученными ранее экстракционными свойствами для непосредственной переработки катализаторов Pd/γ-Al_2O_3, Pd/C с целью извлечения Pd.

Отработанный Pd-содержащий катализатор доокисления на основе γ-Al_2O_3. При помощи метода СЭМ-ЭДС показано, что Pd распределяется в гранулах неравномерно, и его оценочное содержание от 0,01 до 0,05 %. Методика извлечения Pd из данного катализатора состояла в следующем: гранулы катализатора были измельчены с использованием мельницы до мелкого белого порошка, точную навеску (от 100 до 300 мг) порошка растворяли в 5 мл царской водки ($HCl : HNO_3 = 3 : 1$) при нагревании на электроплитке с закрытой спиралью, кипятили до «влажных солей», полученный раствор количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, доводя до метки после остывания бидистиллированной водой, полученный раствор фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в нем содержание Pd методом МП-АЭС, к данному раствору прибавляли 5 мл раствора экстрагента **3** или **4** в хлороформе и проводили экстракцию в подобранных ранее условиях, после окончания экстракции и расслоения фаз брали на анализ 5 мл водной фазы и определяли в ней содержание Pd методом МП-АЭС.

Кроме того, было выполнено определение содержания Pd в исследуемом катализаторе независимым методом с использованием атомно-абсорбционного спектрометра AA 280 FS фирмы Varian.

Показано, что Pd полностью извлекается из отфильтрованного раствора после разложения как соединением **3**, так и соединением **4**. Найденное содержание Pd составило 0,029 % для отработанного Pd/γ-Al_2O_3. Важно отметить, что двухсоткратный избыток алюминия относительно палладия не мешает извлечению последнего.

Палладий на угле. Методика извлечения Pd из данного катализатора состояла в следующем: точную навеску порошка (от 100 до 200 мг) помещали в фарфоровый тигель и проводили отжиг угля в муфельной

печи при температуре 1000 °С до постоянного веса, параллельно с пустым тиглем для контроля холостого опыта, полученную золу в тигле растворяли в 5 мл царской водки (HCl : HNO_3 = 3 : 1) при нагревании на электроплитке с закрытой спиралью, кипятили до «влажных солей», полученный раствор количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, доводя до метки после остывания бидистиллированной водой, полученный раствор фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в нем содержание Pd методом МП-АЭС, К данному раствору прибавляли 5 мл раствора лиганда **4** в хлороформе и проводили экстракцию в подобранных ранее условиях. После окончания экстракции и расслоения фаз брали на анализ 5 мл водной фазы и определяли в ней содержание Pd методом МП-АЭС. Содержание Pd в Pd/C составило 2,40 %, что соответствует стандартному диапазону содержания Pd в данной каталитической системе (1–8 %).

Результаты экстракции Pd из отработанных катализаторов (Pd/γ-Al_2O_3, Pd/C) представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты экстракции Pd из отработанных катализаторов (Pd/γ-Al_2O_3, Pd/C).

Катализатор	**Навески, мг (исходные)**	**С (Pd) в растворе, мг/л***	**Навески, мг (взятые для экстракции)**	**С (Pd) в растворе, мг/л****	**Разбавление**	**% Pd в катализаторе**	
						МП-АЭС	**ААС**
Pd/γ-Al_2O_3	100,0 195,3 287,4	1,11 2,37 3,45	170,7 208,0 280,3	0,01 0,02 0,01	25	0,029 ± 0,003	0,0210 ± 0,0010
Pd/C	98,4 208,1 211,1	104,38 197,8 203,78	98,4 208.1 211,1	0,25 0,36 0,05	25	2,48 ± 0,37	-
*Концентрация «до» экстракции **Концентрация «после» экстракции							

Основные результаты и выводы

1. Обнаружено, что полигетероатомные терпенсодержащие производные бис(альфа аминооксимов), аза-окса-терпеновых макроциклов, D_2-симметричных макроциклов, дипинодиазафлуоренов способны к селективному и эффективному извлечению ионов Pd(II), Au(III), иногда Pt(IV) и Ru(III), из смеси ионов благородных, щелочных и 3d-переходных металлов. Причем процентное извлечение Pd(II) и Au(III) в некоторых случаях доходит до количественного (>99 %) или близко к нему.

Кроме того, D_2-симметричный лимоненсодержащий лиганд обладает исключительной селективностью к Au(III).

2. На примере бис(альфа-аминооксима) с дифенилметановым линкером и фрагментом 3-карена были подобраны оптимальные экстракционные параметры (время экстракции, концентрация лиганда, pH, соотношение фаз, разбавитель) для экстракции Pd(II) и Au(III) в системе жидкость – жидкость.

3. В результате выполненного моделирования квантовохимическими методами (DFT) структуры моно- и биядерных комплексов Pd(II) и Au(III) с исследованными лигандами, а также их протонированных форм, найдены самые стабильные конформации, а для них - расчётные значения разности энергии сольватации для водной и органической фазы (хлороформ), позволившие объяснить полученные экспериментальные данные.

4. Показана возможность применения терпенсодержащих лигандов ряда бис(альфа аминооксимов), а именно – бис(альфа-аминооксима) с фрагментом альфа-пинена, для перехода от селективной экстракции Pd(II) и Au(III) в системе жидкость – жидкость к системе жидкость – твердое с использованием неполярных углеродных носителей (Сибунит-1562 и Полисорб-4). При этом схожее с экстракцией в системе жидкость – жидкость процентное извлечение Pd(II) и Au(III) достигается в течение 30 минут.

5. Бис(альфа-аминооксимы) с дифенилметановым линкером и фрагментами 3-карена и альфа-пинена успешно применены для извлечения Pd из отработанных катализаторов на основе γ-Al_2O_3 и углерода. Количественного извлечения палладия удалось достичь в обоих случаях, в том числе при двухсоткратном избытке алюминия относительно Pd.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Zubricheva D. V, Bizyaev S. N., Tikhova V. D., Tkachev A. V. New reagents for selective extraction of Pd(II) and Au(III) from acidic media // New J. Chem. – 2023. – V. 47. – N 33. – P. 15543–15552. DOI: 10.1039/D3NJ02061D

2. Tkachev A. V., Agafontsev A. M., Zubricheva D. V., Bagryanskaya I. Y., Tikhova V. D. Chiral hybrid aza-oxa-terpene-based macrocycles as selective extractants for Pd(II) and Au(III) // Tetrahedron. – 2024. – V. 156. – AN 133921. DOI: 10.1016/j.tet.2024.133921

3. Bizyaev S. N., Gatilov Y. V., Zubricheva D. V., Tikhova V. D., Tkachev A. V. A New Type of Terpene-Based D2-Symmetric Macrocycles, Capable of Selectively Extracting Au, Pd and Pt from Complex Mixtures // ChemistrySelect. – 2022. – V. 7. – AN e202201263. DOI: 10.1002/slct.202201263

4. Зубричева Д. В., Васильев Е. С., Бизяев С. Н., Тихова В. Д., Ткачев А. В. Дипинодиазафлуорены как реагенты для селективной экстракции палладия,

золота и рутения // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2023. – Т. 510. – № 1. – С. 35–39. DOI: 10.31857/S2686953522600362

5. Зубричева Д. В., Бизяев С. Н., Петракова С. Ю., Тихова В. Д., Ткачев А. В. Аминооксимы терпенового ряда на твердых носителях как селективные экстрагенты золота и палладия // Химия в интересах устойчивого развития. – 2024. – Т. 32. – № 4. – С. 495–501. DOI: 10.15372/KhUR2024581

6. Zubricheva D.V., Tikhova V.D., Tkachev A.V. «Use of quantum chemical calculations in the extraction of noble metals» // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists "MENDELEEV 2024", 02-06 September 2024. - Россия, Санкт-Перербург, 2024, Book of Abstr., P.802.

7. Зубричева Д.В., Тихова В.Д., Ткачев А.В. «Исследование селективности экстракции переходных металлов новыми полигетероатомными терпенсодержащими лигандами методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой» // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии, 24-30 сентября 2023 г., - Россия, с. Ольгинка Краснодарский край, Сборник тезисов, С. 122.

8. Зубричева Д.В., Тихова В.Д., Ткачев А.В. «Применение новых терпенсодержащих лигандов различных классов для селективной экстракции металлов» // IV Съезд аналитиков России, 26-30 сентября 2022 г. - Россия, Москва, Сборник тезисов, С. 101.

9. Зубричева Д.В., Тихова В.Д., Ткачев А.В. «Исследование селективности экстракции благородных металлов новыми D_2- симметричными терпеновыми производными ряда 1,12,14,25-тетраокса- 2,5,8,11,15,18,21,24- октаазациклогексакоза-2,10,15,23-тетраена» // СТОС-2022, 20-26 марта 2022 г. - Россия, Шерегеш, Сборник тезисов, С. 75.

Благодарности

Автор данного исследования выражает искреннюю благодарность сотрудникам Лаборатории терпеновых соединений и Лаборатории фоторезистивных материалов, синтезировавших и предоставивших вещества для исследований (к.х.н., с.н.с. ЛФМ Агафонцев Александр Михайлович, к.х.н., н.с. ЛТС НИОХ СО РАН Бизяев Сергей Николаевич, к.х.н., н.с. ЛТС НИОХ СО РАН Васильев Евгений Сергеевич), а также сотрудникам Лаборатории микроанализа, выполнившим элементный анализ (ведущий инженер Дерябина Юлия Михайловна, техник 1 категории Лазарева Надежда Викторовна). Также хочется поблагодарить к.х.н., с.н.с. ЦСИ НИОХ СО РАН Нефедова Андрея Алексеевича, выполнившего масс-спектрометрические эксперименты. Особую благодарность автор выражает научному руководителю к.х.н., зав. ЛМА НИОХ СО РАН Тиховой Вере Дмитриевне и научному консультанту д.х.н., зав. ЛТС НИОХ СО РАН Ткачеву Алексей Васильевичу за постановку задачи, помощь при выполнении работы, бесценные замечания и наставления. Огромную признательность за поддержку и помощь в ходе всего выполнения работы автор выражает своей подруге м.н.с. ЛМА НИОХ СО РАН Петраковой Светлане Юрьевне.

ЗУБРИЧЕВА Дарья Владиславовна

НОВЫЕ ПОЛИГЕТЕРОАТОМНЫЕ ТЕРПЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ