

ЭКСТРАКЦИЯ НЕОДИМА И ПАЛЛАДИЯ ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ
ТИАКАЛИКС[4]- И КАЛИКС[4]АРЕНАМИ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД© 2019 г. В. Г. Торгов¹, *, С. В. Ткачев¹, Т. В. Ус¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия*e-mail: torgov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 05.07.2018 г.

После доработки 11.09.2018 г.

Принята к публикации 21.09.2018 г.

Проведено сопоставление отдельной и совместной экстракции неодима и палладия из азотнокислых растворов бифункциональным фосфорилированным тиакаликс[4]ареном (ТКФО) и моделирующими его монофункциональными фосфорилированным каликсареном (КФО), тиакаликсареном (ТКА) и их смесями для оценки взаимного влияния S-, PO-донорных центров экстрагентов. При этом только для ТКФО обнаружено снижение D_{Nd} : менее 0.1 по сравнению с 1.6 для КФО. Методом ЯМР на ядрах $^{31}P\{^1H\}$ и $^{13}C\{^1H\}$ показано, что уменьшение экстракции неодима ТКФО аналогично ингибированию каталитической активности ферментов (ТКФО) в присутствии эффекторов (РЗЭ) для процессов фосфорилирование–дефосфорилирование. При их координации к аллостерическому $SN_2P(O)R_2$ -центру наблюдается высокая величина химсдвига (4 м.д.) сигнала $^{13}CH_2$ -спейсера и образование продуктов гидролиза ТКФО (*n*-метилтиакаликс[4]арена и, возможно, дибутилгидроксиофосфината). Результаты по экстракции смесями ТКА с КФО представляют интерес для упрощенного (Пурекс) и разрабатываемого (Карбэкс) процессов применительно к совместному извлечению неодима и палладия из азотнокислых растворов и их разделению из карбонатных растворов после реэкстракции неодима.

Ключевые слова: неодим, PO-тиакаликс[4]арены, экстракция, дефосфорилирование

DOI: 10.1134/S0044457X19040196

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные ациклические R_nX и R_nXO ($X = N, S, P$) экстрагенты широко исследованы применительно к высокоактивным отходам (ВАО): нитратно-нитритным растворам переработки ядерного топлива [1] и солянокислым средам гидрохлорирования концентратов платиноидов [2]. Переход к N, S, PO-функционализированным каликс[*n*]аренам приводит к существенному возрастанию коэффициентов распределения (D) радиоактивных [3] и осколочных благородных [4, 5] металлов вследствие хелатообразования с двумя донорными центрами соседних фрагментов каликс[4]аренфосфиноксидов (КФО) или тиаэфиров. Для расширения возможностей разделения металлов используют молекулы бифункциональных каликс[*n*]аренов, содержащих в противоположных ободах PO- и S-донорные центры для отличающихся по комплексообразующей способности металлов групп А и Б. Такие экстрагенты ранее практически не применялись, вероятно, в связи с их малой доступностью. Наиболее синтетически доступны фосфорилированные в верхнем ободу тиакаликсарены (ТКА), содержащие

пространственно разделенные S- и PO-донорные центры (ТКФО). Они позволяют совместить процессы извлечения из азотнокислых рафинатов ВАО актинидов-лантанидов (группа А) и осколочного палладия (группа Б). Такой подход был опробован в [6] для модельной пары европий–палладий при их совместной экстракции ТКФО из азотнокислых растворов и реэкстракции европия из группового экстракта. При количественном извлечении ионов палладия S-центрами нижнего обода молекул было обнаружено существенное снижение экстракции европия верхним ободом ТКФО по сравнению с КФО. Ранее был изучен ТКА в конформации “1,3-альтернат”, функционализированный эфирными [7] или краун-эфирными [8] атомами кислорода в верхнем и атомами азота пиридина в нижнем ободах. При совместном присутствии серебра и щелочных металлов экстракция серебра в нижний обод индуцирует [9] конформационные изменения, что снижает извлечение в верхний обод Li^+ , Na^+ , K^+ и повышает экстракцию Cs^+ . Эти “отрицательный и положительный” аллостерические эффекты объясняются соответствием размеров “гостя” и

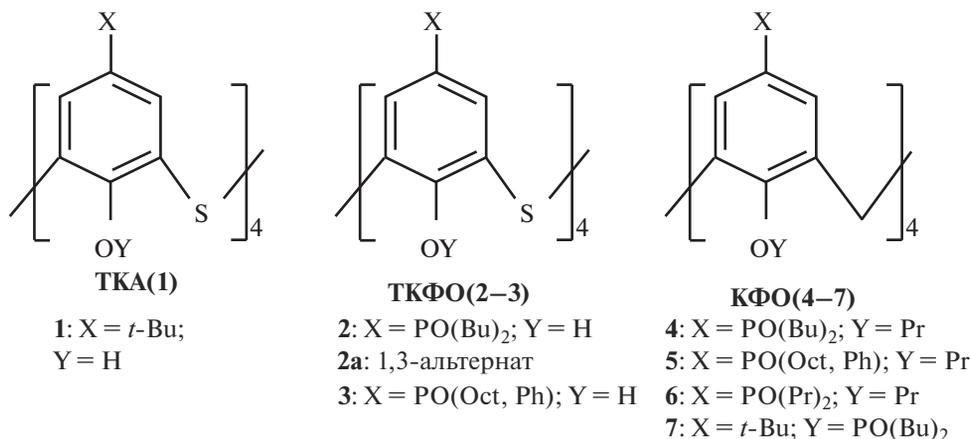


Рис. 1. Исследованные экстрагенты.

“хозяина”. Экстракционные свойства ТКФО(2, 3) в конформации “конус” с пространственно разделенными РО- и S-центрами (рис. 1) практически не изучены. Судя по данным [6], для европия и палладия эти экстрагенты могут проявлять аллостерические свойства, отличные от свойств фосфорилированных ТКА в конформации “1,3-альтернат”, в которых мостиковые атомы серы не являются активными центрами.

Цель работы – сопоставление отдельной и совместной экстракции неодима и палладия бифункциональным ТКФО в конформации “конус”, моделирующими его монофункциональными ТКА и КФО (рис. 1) и их смесями для оценки взаимного влияния металлов и донорных центров экстрагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстрагенты и разбавители. Исследованные экстрагенты были специально синтезированы и охарактеризованы. Фрагменты донорных центров монофункциональных S- и РО-экстрагентов ТКА(1) и КФО(4–7) моделируют бифункционализированные тиокаликсарены ТКФО (2, 3) (рис. 1). В качестве разбавителя для экстракции использовали *m*-нитробензотрифторид (НБТФ) фирмы Rodia, для ЯМР исследований применяли 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) “х. ч.”. Растворы экстрагентов в разбавителях (1–20 ммоль/л) готовили по точным навескам. Наименьшей растворимостью в НБТФ (1–2 ммоль/л) обладает тиокаликс[4]арен (1).

Методика работы. Растворы для экстракции получали смешением аликвотных частей растворов синтезированного комплекса $K_2[Pd(NO_2)_4]$ или нитрата неодима с азотной кислотой и выдерживанием их в течение недели для достижения равновесного состояния палладия в нитратно-нитритных растворах. Содержание металлов в 0.3 М HNO₃

изменяли в диапазоне 1–10 ммоль/л, что близко к их содержанию в ВАО. Для проведения исследований необходимо установить наличие (или отсутствие) взаимного влияния донорных (S- и РО-) центров в ТКФО и металлов при совместной экстракции палладия и неодима. Поэтому были получены данные по совместной и отдельной экстракции палладия и неодима для одинаковых концентраций экстрагентов во всех изученных системах (ТКА, КФО, их смеси и ТКФО). Равные объемы водной и органической фаз интенсивно перемешивали в течение 30–60 мин при комнатной температуре. Аликвотную часть экстракта отбирали для промывки водными растворами или для реэкстракции неодима 2 М раствором Na₂CO₃ с pH 11.0. При экстракции наблюдалась нестабильность отдельных систем на основе ТКФО для концентраций неодима выше 1–6 и 0.02–0.3 ммоль/л в водной и органической фазе соответственно. Содержание металлов в азотнокислых растворах определяли ИСП АЭС (iCap-6500) и ААС (Hitachi Z-8000) методами в воздушно-ацетиленовом пламени (содержание >0.1 мкг/мл) или графитовом атомизаторе (содержание >0.001 мкг/мл).

ЯМР исследования. Спектры ЯМР ³¹P{¹H} и ¹³C{¹H} сняты на спектрометре Avance 500 фирмы Bruker на частотах 202.5 и 125.8 МГц соответственно. Химсдвиги определяли методом замещения относительно 85%-ных растворов H₃PO₄ и тетраметилсилана в хлороформе [10]. Для упрощения вида спектров при их регистрации подавляли спин-спиновое взаимодействие с протонами в режиме “обратной развязки с выключением”, что обеспечивало получение спектров с корректным соотношением интенсивностей. На рис. 2 схематически представлен фрагмент молекулы ТКФО(2) и дана маркировка сигналов атомов углерода при их отнесении (табл. 1, рис. 3).

Для съемки ЯМР использовали образцы растворов в ДХЭ: экстрагента (10.0 ммоль/л), экстракта неодима и органической фазы после трехкратной промывки экстракта водным раствором (рН 4.0). Экстракт неодима был получен обработкой 10.0 ммоль/л раствора ТКФО(2) в ДХЭ равным объемом 0.14 М раствора нитрата неодима в 0.3 М HNO_3 . Содержание неодима в экстракте и органической фазе составляло соответственно 3.0 и 1.8 ммоль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Раздельная экстракция неодима и палладия из азотнокислых растворов

Характер влияния строения каликс[4]арен-фосфиноксидов на экстракцию неодима и европия одинаков. Величины D_{Nd} для КФО(4, 6) с “расходящейся” ориентацией РО-групп верхнего обода существенно выше таковых для КФО(7) со “сходящейся” ориентацией РО-групп нижнего обода [11]. При этом донорная способность фосфорильных атомов кислорода в КФО (4, 7) одинакова (энергии связи $\text{O}1s$ -уровней атомов кислорода 530.3–530.4 эВ) (табл. 2). Величины отношений коэффициентов распределения РЗЭ для верхнего и нижнего ободов КФО, равные 10 для европия и 50 для неодима, указывают на локализацию РЗЭ преимущественно в верхнем ободке КФО. Поэтому эффективность извлечения РЗЭ из азотнокислых растворов связана в основном с размерами ободов в молекулах КФО. С другой стороны, согласно [12], для европия О-фосфорилирование ТКА в нижнем ободке, напротив, повышает D_{Eu} до сопоставимых величины D_{Eu} для КФО(4) с РО-группой в верхнем ободке, вероятно, вследствие хелатообразования РЗЭ с S- и РО-центрами ТКФО. Стехиометрия экстракции РЗЭ и палладия РО-каликс[4]аренами в виде моноядерных комплексов $[\text{MA}_{3-n}(\text{LN}_{4-n})_m]$, где $\text{A} = \text{NO}_3^-$, $n = 0-1$, $m = 1-2$, одинакова. Сопоставимые и невысокие величины D этих металлов недостаточны для их совместного извлечения из азотнокислых растворов.

Переход к ТКФО(2) (табл. 2) сопровождается снижением $D_{\text{РЗЭ}}$ на порядок по сравнению с КФО(4, 6) и не коррелирует с увеличением размеров макроцикла ТКФО(2) и донорной способностью атома кислорода РО-группы верхнего обода. Для палладия, напротив, D_{Pd} возрастает вследствие координации мостиковых атомов серы ТКФО(2). Из азотнокислых растворов палладий полностью извлекается всеми ТКА-содержащими экстрагентами (ТКА, смеси ТКА + КФО). При насыщении экстрагента образуются полиядерные формы $[(\text{PdA}_2)_n\text{LN}_4]$ ($\text{A} = \text{NO}_3^-$, $n = 1-4$),

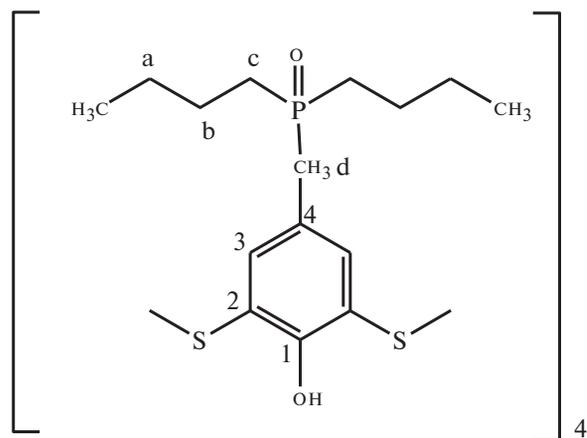


Рис. 2. Схематическое представление фрагмента молекулы ТКФО(2) и маркировка атомов во фрагменте при отнесении сигналов в табл. 1.

состав которых зависит от исходной концентрации палладия.

Совместная экстракция неодима и палладия

Экстракция смесями ТКА(1) с КФО(4). Коэффициенты распределения металлов из 0.3 М HNO_3 при совместном присутствии палладия и неодима (европия) для ТКА(1), КФО(4, 6, 7) и их смесей в пределах погрешностей эксперимента совпадают с величинами D для индивидуальных растворов металлов (табл. 2 и 3). Оптимальной для совместного извлечения неодима (60–62%), европия (80–85%) [6] и палладия (>99%) является смесь ТКА(1) (1 ммоль/л) с КФО(4) (10 ммоль/л) в НБТФ. При одинаковых концентрациях ТКА(1) ($D_{\text{Pd}} = 20$) в случае смеси с КФО наблюдается возрастание D_{Pd} до 100–200. По аналогии с каликс[4]арентиаэфирами это, возможно, связа-

Таблица 1. Параметры спектра ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ раствора ТКФО(2) в дихлорэтаноле и предполагаемые отнесения сигналов

Химсдвиг, м.д.	Константа $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$, Гц	Площадь относительно сигнала группы $-\text{CH}_3$	Отнесение на рис. 3
13.3	—	2.0	$-\text{CH}_3$
23.7	2.4	2.0	a
24.0	14.1	2.0	b
27.2	65.8	2.1	c
34.4	59.7	0.8	d
120.2	—	2.1	2
126.5	7.0	0.9	4
140.2	—	2	3
156.3	—	1.1	1

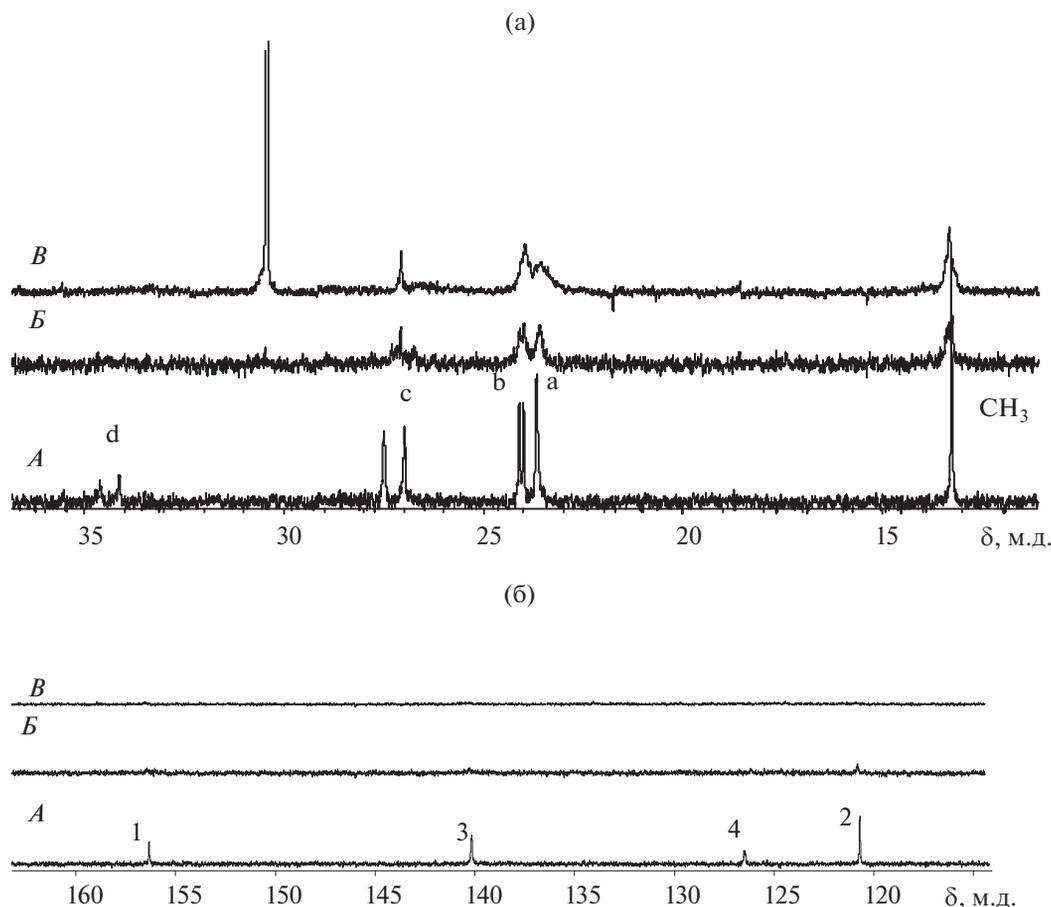


Рис. 3. Спектры ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ алифатического (а) и ароматического (б) фрагментов ТКФО(2): А – исходный раствор ТКФО(2) в дихлорэтане; Б – органическая фаза после промывки экстракта неодима; В – экстракт нитрата неодима в ТКФО(2).

но с ускоряющим действием добавок КФО на извлечение инертных форм родия и палладия из нитратно-нитритных растворов [13]. Для лабильных комплексов неодима аналогичный эффект для смесей не наблюдается. Сравнение результатов по отдельной и совместной экстракции палладия и неодима показывает, что для обоих экстрагентов, металлов и их смесей не наблюдается взаимного влияния, а извлечение металлов аддитивно с суммой величин для компонентов смеси. Поэтому смеси экстрагентов пригодны для совместного извлечения РЗЭ и палладия с отделением неодима и европия [6] при карбонатной промывке экстракта (85–100%) с потерей менее 1% палладия (табл. 3).

Экстракция фосфорилированным тиакаликсареном. В отличие от каликс[4]аренфосфиноксидов, увеличение размеров верхнего обода при переходе от КФО к ТКФО для неодима, как и для европия, не приводит к ожидаемому повышению D_{Nd} . Напротив, величины D_{Nd} и D_{Eu} снижаются с 1.4–1.7 (неодим) и 4.2–5.6 (европий) для КФО(4) до 0.1–0.5 для ТКФО(2). Как и для смесей экстра-

гентов, D_{Pd} возрастают в случае ТКФО(2) с 1.7 до 220–340 (табл. 3). При совместной экстракции палладия и РЗЭ из азотнокислых растворов КФО(4) разделения металлов не происходит. Для ТКФО(2) вследствие ингибирования извлечения РЗЭ достигается отделение палладия от РЗЭ с коэффициентом разделения $(1.5\text{--}2.2) \times 10^3$. В отличие от КФО возрастание кислотных свойств ОН-группы ТКФО повышает извлечение РЗЭ и других металлов [14, 15] из слабокислых и щелочных растворов. Поэтому при карбонатной реэкстракции из экстракта ТКФО(2) в рафинат переходит только 20–35% европия и неодима (для КФО(4)–100%) и менее 1% палладия. Таким образом, в зависимости от условий в экстракте ТКФО(2) может образовываться набор комплексных форм неодима и европия. Из азотнокислых растворов извлекаются координационные комплексы $[\text{MA}_3\text{LH}_4]_m$, где $m = 1, 2$. Из слабокислых и щелочных растворов за счет депротонирования LH_4 накапливаются смешанные формы $[\text{MA}_{3-n}(\text{LH}_{4-n})_m]$, где $A = \text{NO}_3^-$, $n = 1\text{--}3$, $m = 1$. С учетом этих данных

Таблица 2. Раздельная экстракция неодима и палладия растворами ТКА, КФО, их смесями и ТКФО в НБТФ (концентрация металлов 1.0 ммоль/л; экстрагентов – 10.0 ммоль/л)

Экстрагент	Положение РФЭС, эВ [6]			Неодим	Палладий
	O1s	P2p _{3/2}	S2p _{1/2}	D (R, %)	D (R, %)
ТКА(1)	–	–	163.4	<0.01 (<1.0)	>20* (>95.0)
ТКФО(2)	530.6	132.0	163.5	<0.1 (<10.0)	>200 (>99.0)
ТКФО(2а)	–	–	–	<0.1 (<10.0)	–
ТКФО(3)	530.7	132.0	163.4	<0.02 (<2.0)	1.7 (62.0)
КФО(4)	530.3	–	–	1.6 (62.0)	2.4
КФО(4) + ТКА(1)	–	–	–	1.4 (58.0)	>200 (>99.0)
КФО(5)	–	–	–	0.08 (7.5)	0.12 (11.0)
КФО(6)	530.4	131.8	–	1.8 (64.0)	2.4 (71.0)
КФО(6) + ТКА(1)	–	–	–	1.7 (63.0)	>20* (>95.0)
КФО(7)	530.4	131.8	–	0.03 (3.0)	2.6 (72.0)
КФО(7) + ТКА(1)	–	–	–	0.03 (3.0)	–

* Концентрация ТКА – 1.0 ммоль/л.

Таблица 3. Поведение неодима и палладия при совместной экстракции из 0.3 М HNO₃ 10.0 ммоль/л растворами фосфорилированных каликс- и тиакаликсаренами в НБТФ и при карбонатной промывке экстрактов

Экстрагент	Nd (0.5 ммоль/л)		Pd (0.5 ммоль/л)		Nd (1 ммоль/л)		Pd (1 ммоль/л)	
	R _{экс} , % (D)	R _{пр} , %	R _{экс} , % (D)	R _{пр} , %	R _{экс} , % (D)	R _{пр} , %	R _{экс} , % (D)	R _{пр} , %
КФО(4)	62 (1.6)	85	57 (1.3)	94	59 (1.4)	73	62 (1.7)	89
КФО(4)*	83 (5.6)	100	71 (2.4)	96	81 (4.2)	91	63 (1.7)	90
КФО(4) + ТКА(1)	62 (1.6)	80	>99 (>100)	0.9	58 (1.4)	75	>99 (200)	0.5
КФО(4) + ТКА(1)*	–	–	–	–	82 (4.4)	100	99.4(160)	1.4
ТКФО(2)	<10 (<0.1)	–	–	–	<10 (<0.1)	20	99.8 (340)	0.2
ТКФО(2)*	20 (0.25)	35	>99 (250)	0.6	20 (0.25)	32	>99 (220)	0.5

* Данные для европия [6].

ниже интерпретируются спектры ЯМР ¹³C{¹H} и ³¹P{¹H} ТКФО(2), экстрактов неодима в ТКФО(2) и органической фазы после промывки экстракта водой.

О возможном механизме ингибирования извлечения неодима. Снижение экстракции РЗЭ фосфорилированными ТКА более чем на порядок не связано с существенным уменьшением донорных свойств атомов кислорода в ТКФО(2) по сравнению с КФО(4). По данным РФЭС, для обоих экстрагентов величины энергий связи O1s фосфорильных атомов кислорода одинаковы (табл. 2). Полученные результаты не могут быть также объяснены с точки зрения образования псевдомacroциклов в обоих ободах, как это имеет место в случае “1,3-альтерната” ТКА при аллостерическом разделении серебра и щелочных металлов за счет различий в размерах ионов металлов. Координация серебра к атому азота приводит к изменению конформации бифункциональных калексаренов, что проявляется в сильном смещении сигнала протона группы –ОСН₂Ру, ближайшего к зоне координации серебра [7, 8].

Более обоснованной для экстракции ТКФО(2) в конформации “конус” является аналогия с ин-

гибированием каталитической активности ферментов в присутствии эффекторов (аллостерическая регуляция), в частности для процессов фосфорилирование–дефосфорилирование [16, 17]. В молекулах ТКФО активным центром (АЦ) для связывания ионов палладия являются мостиковые атомы серы. Для РЗЭ группа –СН₂–Р(О)R₂ верхнего обода ТКФО(2) (фермент E) выступает также в качестве активного и аллостерического центра (АЛЦ), который пространственно отделен от АЦ для палладия. Катион неодима (ингибитор I), являющийся структурным аналогом субстрата (S), кооперативно взаимодействует с ТКФО для образования комплекса EI и регулирует процесс фосфорилирование–дефосфорилирование [16, 17]. При этом реакция обратимого ингибирования может протекать как без образования (E + I → EI), так и с образованием (E + S → ES → E + P) метаболических продуктов реакции (P) [16]. Комплексообразование нитратов РЗЭ с АЛЦ в верхнем ободе индуцирует конформационные изменения в ТКФО. Вероятно, поэтому значения D_{Nd} для экстрагента в конформациях “конус” ТКФО(2) и “1,3 альтернат” ТКФО(2а) близки и на порядок ниже таковых для КФО(4) (табл. 2).

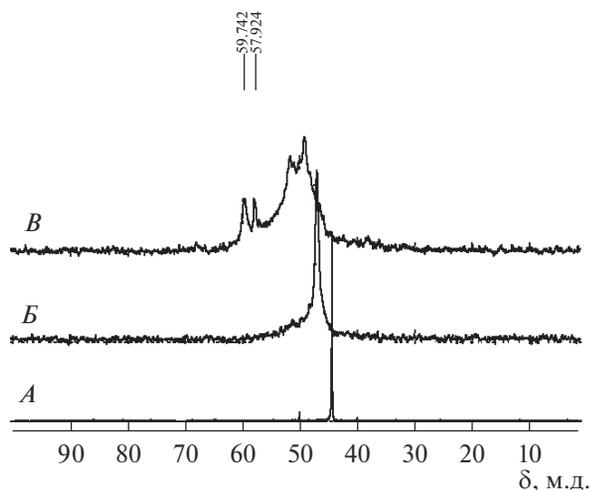


Рис. 4. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ТКФО(2): А – исходный раствор ТКФО(2) в дихлорэтане; Б – органическая фаза после промывки экстракта; В – экстракт нитрата неодима в ТКФО(2).

Методом ЯМР на ядрах $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ исследовано изменение конформации ТКФО(2) при экстракции неодима за счет модификации спейсера ($-\text{CH}_2\text{PO}$) в верхнем ободе ТКФО(2).

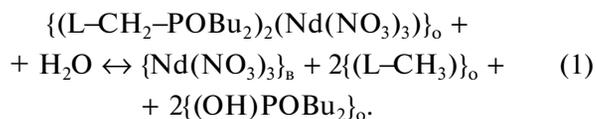
ЯМР характеристика процесса ингибирования извлечения неодима

ЯМР спектры ТКФО(2) в дихлорэтане. Спектры $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ алифатического и ароматического фрагментов молекулы ТКФО(2) хорошо соответствуют представленной формуле (рис. 2). Алифатическая часть спектров характеризуется наличием 4-х сигналов атомов углерода алкильных радикалов (рис. 3а), химсдвиги которых возрастают по мере сближения атомов $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ симбатно с константами их спин-спиновой взаимодействия (табл. 1). Сигнал $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -спейсера (d на рис. 3а) имеет наибольший химический сдвиг. Ароматическая часть спектров (рис. 3б) также содержит 4 сигнала. Эти результаты, как и присутствие единственного сигнала (44.4 м.д.) в спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ на рис. 4, свидетельствуют о чистоте исходного экстрагента (выше 97%), одинаковой симметрии атомов фосфора и высокой симметрии всей молекулы ТКФО(2).

ЯМР спектры экстракта неодима. Образование комплексов, подобных фермент-субстратным, при экстракции парамагнитного катиона Nd^{3+} (общая концентрация 3.0 ммоль/л) проявляется в трансформации одиночной линии фосфора в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (рис. 4) полушириной 15 Гц в сигнал с полушириной до 1500 Гц, состоящий из нескольких компонент. Такой спектр согласуется с присутствием в экстракте свободных молекул

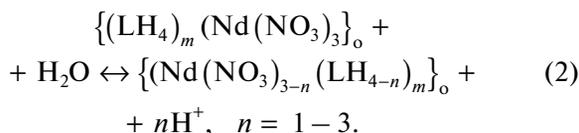
ТКФО(2) и набора комплексов неодима координационного $[(\text{M}(\text{NO}_3)_3\text{LH}_4)_m]$ (сигналы 59.82 и 57.92 м.д.) и смешанного $\{[\text{M}(\text{NO}_3)_{3-n}\text{LH}_{4-n}]_m\}$ (сигналы 47.03 и 44.42 м.д.) типа с различной симметрией атомов фосфора. Уширение сигнала может быть обусловлено как влиянием парамагнитного катиона, так и химическим обменом между различными формами комплексов. Кроме того, в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ экстракта не наблюдаются сигналы 120.2–156.3 м.д. 4-х атомов углерода ароматической системы макроцикла из-за депротонирования ОН-групп нижнего обода ТКФО(2) парамагнитными катионами Nd^{3+} (табл. 1).

Отличительной особенностью спектра ЯМР $^{13}\text{CH}_2\{^1\text{H}\}$ -спейсера является присутствие сигнала (30 м.д.), химический сдвиг которого при координации к неодиму (в отличие от алкильных атомов углерода) смещается в сторону сильного поля на 4 м.д. Высокие величины химсдвига сигнала $^{13}\text{CH}_2$ -спейсера и его интенсивности наблюдаются для ближайшего к неодиму атома углерода РО-аллостерического центра. Это, как и в случае координации серебра к атому азота “1,3-альтерната” [7, 8], связано с изменением конформации макроцикла вблизи центра координации. Сигналы атомов углерода бутильных групп, присоединенных к атому фосфора, уширяются, исчезают расщепления сигналов углерода на фосфоре (рис. 3а). Это также свидетельствует о координации РО-группы ТКФО к парамагнитному Nd^{3+} в комплексах $[(\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{LH}_4)_m)]$ ($m = 1-2$), между которыми происходит химический обмен. Присоединение к неодиму РО-групп индуцирует конформационные изменения вблизи центра координации ТКФО(2), которые катализируют реакцию гидролиза фермент-субстратного комплекса.



Одним из возможных продуктов дефосфорилирования является *n*-метилтиакаликс[4]арен, присутствие которого в ЯМР спектре экстракта подтверждается появлением двоякого сигнала метильной группы.

ЯМР спектры промытого экстракта. При обработке экстракта водными растворами (рН 4–5) координационные комплексы $[\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{LH}_4)_m]$ разрушаются с переходом неодима в рафинат (40%) и накоплением в органической фазе по схеме (2) смешанных комплексов (60%) за счет замещения нитрат-ионов на депротонированные ОН-группы нижнего обода [18]:



Поэтому в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ органической фазы отсутствует дублет сигналов (59.82 и 57.92 м. д.), принадлежащих координационным формам комплексов на рис. 4, и частично восстанавливается сигнал свободного ТКФО(2). Сигнал в спектре фосфора в основном становится одиночным с заметным широким пьедесталом в основании, но остается уширенным 150 Гц и смещенным в слабое поле на 3 м. д. (центр сигнала экстракта смещается в слабое поле на 7 м. д.). Это связано с присутствием в органической фазе смешанных форм комплексов неодима, и поэтому сигналы атомов углерода ароматической системы отсутствуют (рис. 3б). При промывке экстракта исходная высокая симметрия молекулы ТКФО полностью не восстанавливается. Наблюдаются двоякий сигнал метильной группы и смешанный сигнал $\alpha\text{-CH}_2$ -группы (с), который походит на наложение сигнала экстракта и свободного экстрагента. Кроме того, в результате отделения координационных форм комплексов неодима при промывке водой в спектре атома углерода отсутствует смещенный сигнал d (рис. 2) атома углерода спейсера CH_2 -группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присутствие двух донорных центров в противоположных ободах тиакаликсаренов, вызывающее увеличение размеров полости и конформационной мобильности макроцикла, обуславливает возможность появления для функционализированных ТКА аллостерических эффектов [19]. Полученные результаты по совместной экстракции палладия и неодима (европия) из азотнокислых растворов показывают, что РО-группа ТКФО(2) является регулирующим центром процессов дефосфорилирования, ингибирования экстракции РЗЭ и ускорения экстракции палладия. Совокупность особенностей спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ экстрактов неодима подтверждает изменение конформации молекулы ТКФО(2) в зоне координации РО-группы к неодиму и образование продуктов дефосфорилирования. Обнаруженный аллостерический эффект для тиакаликсаренов в конформации “конус” в литературе не описан и требует специальных исследований кинетики гидролиза ТКФО.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны чл.-корр. В.И. Кальченко и к. х. н. А.Б. Драпайло (Институт органической химии НАН Украины) за предоставленные образцы тиакаликсаренов и к. х. н. М.Г. Демидовой за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coppin G.R., Khankhasayev M.Kh.* Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Wastes Managements. Dordrecht, Netherlands: Academ. Publ., 1999. P. 135.
2. *Меретуков М.А., Орлов А.М.* Металлургия благородных металлов (зарубежный опыт). М.: Металлургия, 1991. 415 с.
3. *Dozol J.F., Schwing-Weill M.J., Arnaud-Neu F. et al.* // Extraction and selective separation of long-lived nuclides by functionalized macrocycles. EUR 19605 EN, 2000. P. 1422.
4. *Torgov V., Kostin G., Korda T. et al.* // Solv. Extract. Ion Exchange. 2003. V. 23. № 6. P. 781. doi 10.1080/07366290500294970
5. *Torgov V.G., Kostin G.A., Korda T.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 7. P. 1437. [Торгов В.Г., Костин Г.А., Корда Т.М. и др. // Изв. АН. 2012. № 7. С. 1422.]
6. *Torgov V.G., Us T.V., Lavrukina S.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 845. doi 10.1134/S0036023617060249 [Торгов В.Г., Ус Т.В., Лаврухина С.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 868.]
7. *Yamato T., Casas C.P., Mark R.J. et al.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2006. V. 55. № 1–2. P. 31. doi 10.1007/s10847-005-9014-9
8. *Casas C.P., Rahman S., Begum N., Xi Z., Yamato T.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2008. V. 60. № 1–2. P. 173. doi 10.1007/s10847-007-9367-3
9. *Лен Ж.М.* Супрамолекулярная химия (концепции и перспективы). Новосибирск: Наука, 1998. 333 с.
10. IUPAC Recommendation 2001 // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 11. P. 1795.
11. *Smirnov I.V., Karavan M.D., Efremova T.I. et al.* // Radiochemistry. 2007. № 5. P. 482. doi 10.1134/S1066362207050074 [Смирнов И.В., Караван М.Д., Ефремова Т.И. и др. // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 5. С. 423.]
12. *Kharchenko S., Drapailo A., Shishkina S. et al.* // Supramol. Chem. 2014. V. 26. № 10–12. P. 864. http://dx.doi.org/10.1080/10610278.2014.890198.
13. *Torgov V.G., Tatarchuk V.V., Druzhinina I.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 2. P. 141. doi 10.1134/S0036023614020193 [Торгов В.Г., Татарчук В.В., Дружинина И.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 274.]
14. *Shokova E.A., Kovalev V.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2003. V. 39. № 1. P. 1 [Шокова Э.А., Ковалев В.В. // Журн. органической химии. 2003. Т. 39. № 1. С. 13.]
15. *Morohashi N., Narumi F., Iki N. et al.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5291. doi 10.1021/cr050565j
16. *Северин Е.С.* Биохимия. М.: Гэостар-Мед, 2003. 779 с.
17. *Кнорре Д.Г., Мызина С.Д.* Биологическая химия. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2012. 456 с.
18. *Kikuchi T., Goto I., Suzuki K. et al.* // Prog. Nucl. Energy. 2005. V. 47. № 1–4. P. 397. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2005.05.039.
19. *Evtugyn G.A., Stoikova E.G., Shamagsumova P.V.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. № 12. P. 1071. [Евтюгин Г.А., Стойкова Е.Г., Шамагсумова П.В. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 12. С. 1164.]