

ISSN 0033-8311

Том 66, Номер 3

Май — Июнь 2024



РАДИОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 3, 2024

Пероксид водорода в химии f -элементов <i>В. П. Шилов, А. М. Федосеев, Б. Ф. Мясоедов</i>	207
Структура и ИК спектроскопическое исследование трис(моноиодацетато)уранилата натрия <i>В. Н. Серезжкин, М. С. Григорьев, Д. С. Митина, В. Ю. Лосев, Л. Б. Серезжкина</i>	223
Комплексы нитрата нептуния(VI) с производными мочевины и терпиридина <i>И. А. Чарушникова, М. С. Григорьев, А. М. Федосеев</i>	232
Диспропорционирование плутония(V) в растворах ЭДТА <i>А. М. Федосеев, В. П. Шилов</i>	241
Термическая устойчивость облученного анионита ВП-1АП <i>В. В. Калистратова, Е. В. Белова, В. В. Милютин, Е. Р. Назин</i>	246
Извлечение трикарбонатного комплекса уранила глинистыми материалами из водных растворов <i>Е. П. Красавина, К. В. Мартынов, К. Г. Арзуманова, А. А. Бессонов, А. В. Гордеев, А. Ю. Бомчук, В. О. Жаркова, С. А. Кулюхин</i>	253
Сорбционное извлечение цезия из щелочных высокоактивных отходов ФГУП «ПО «МАЯК» <i>К. А. Феоктистов, Д. В. Маркова, П. В. Козлов, С. М. Шайдуллин, В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, М. В. Тутов, А. М. Егорин</i>	263
Разработка методики нейтронно-активационного анализа для изучения элементного состава атеросклеротических бляшек <i>Е. А. Данилова, Н. С. Осинская, Б. И. Курбанов, С. К. Худойназаров, С. Х. Хусниддинова</i>	271
Получение ^{105}Rh с использованием ускорителей электронов и новый способ его выделения из облученных мишеней <i>А. Г. Казаков, Ю. С. Бабеня, Т. Ю. Екатова, С. Е. Винокуров, Е. Ю. Хворостинин, С. С. Бельшев, А. А. Кузнецов, В. В. Ханкин, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов</i>	276
Особенности сорбционного взаимодействия $[^3\text{H}]$ гиалуроновой кислоты с гидроксипатитом <i>Г. А. Бадун, А. В. Северин, Е. А. Зайцева</i>	284
Пути активации изотопного обмена дофамина с D_2O <i>В. П. Шевченко, И. Ю. Нагаев, Н. Ф. Мясоедов</i>	293
Исследование процесса активации изотопного обмена между $\text{Woc-Trp-Pro-Pro-Trp}$, Trp-Pro-Pro-Trp и дейтериевой водой <i>В. П. Шевченко, К. В. Шевченко, И. Ю. Нагаев, Л. А. Андреева</i>	298

CONTENTS

Vol. 66, № 3, 2024

Hydrogen Peroxide in the Chemistry of <i>f</i> -Elements <i>V.P. Shilov, A.M. Fedoseev B.F. Myasoedov</i>	207
Structure and IR Spectroscopic Study of Sodium Tris(moniodacetato)uranylate <i>V.N. Serezhkin, M.S. Grigoriev, D.S. Mitina, V. Yu. Losev, L.B. Serezhkina</i>	223
Neptunium(VI) Nitrate Complexes with Urea and Terpyridine Derivatives <i>I.A. Charushnikova, Mikhail S. Grigoriev, A.M. Fedoseev</i>	232
Disproportionation of Plutonium(V) in EDTA Solutions <i>A.M. Fedoseev, V.P. Shilov</i>	241
Thermal Stability of Irradiated VP-1AP Anion Exchange Resin <i>V.V. Kalistratova, E.V. Belova, V.V. Milyutin, E.R. Nazin</i>	246
Extraction of Uranyl Tricarbonate Complex by Clay Materials from Aqueous Solutions <i>E.P. Krasavina, K.V. Martynov, K.G. Arzumanova, A.A. Bessonov, A.V. Gordeev, A. Yu. Bomchuk, V.O. Zharkova, S.A. Kulyukhin</i>	253
Sorption Recovery of Cesium from High Level Alkaline Waste from Mayak Production Association <i>K.A. Feoktistov, D.V. Markova, P.V. Kozlov, S.M. Shaydullin, V.V. Milyutin, N.A. Nekrasova, M.V. Tutov, A.M. Egorin</i>	263
Development of a Neutron Activation Analysis Method for Studying the Elemental Composition of Atherosclerotic Plaques <i>E.A. Danilova, N.S. Osinskaya, B.I. Kurbanov, S.K. Khudoinazarov, S.H. Khusniddinova</i>	271
Production of ^{105}Rh Using Electron Accelerators and a New Method for Its Separation from Irradiated Targets <i>A.G. Kazakov, Y.S. Babenya, T.Y. Ekatoeva, S.E. Vinokurov, E.Y. Hovorostinin, S.S. Belyshev, A.A. Kuznetsov, V.V. Khankin, S.E. Vinokurov, B.F. Myasoedov</i>	276
Features of the Sorption Interaction of ^3H Hyaluronic Acid with Hydroxyapatite <i>G.A. Badun, A.V. Severin, E.A. Zaitseva</i>	284
Pathways for Activating Isotope Exchange of Popamine with D_2O <i>V.P. Shevchenko, I. Yu. Nagaev, N.F. Myasoedov</i>	293
Study of the Activation Process of Isotope Exchange between Boc-Trp-Pro-Pro-Trp, Trp-Pro-Pro-Trp and Deuterated Water <i>V.P. Shevchenko, K.V. Shevchenko, I. Yu. Nagaev, L.A. Andreeva</i>	298

УДК 661.491 + 546.65 + 546.791 + 546.798

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА В ХИМИИ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев**, Б. Ф. Мясоєдов***

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, строение 4.

*e-mail: ShilovV@ipc.rssi.ru,

**e-mail: A. Fedosseev@gmail.com,

***e-mail: Bfmyas@mail.ru

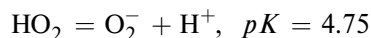
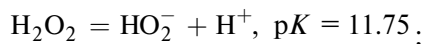
Получена 22.01.2024; после доработки 01.04.2024; принята к публикации 08.04.2024

Рассмотрены свойства H_2O_2 и его реакции с ионами лантанидов и актинидов. Приведены значения потенциалов пар с участием H_2O_2 в кислых и щелочных растворах. В зависимости от окислительно-го потенциала иона *f*-элемента и pH H_2O_2 проявляет окислительные или восстановительные свойства. Проанализированы кинетика и механизмы реакций H_2O_2 с II–IV валентными лантанидами и с III–VI (и VII)–валентными актинидами в кислых, карбонатных и щелочных средах. III–VI-валентные ионы образуют пероксидные комплексы. Пероксо-группа занимает либо одно координационное место – (OON), либо два – (OO). U(VI) Np(IV) связывают до 3 пероксо-групп. Реакции окисления или восстановления протекают внутримолекулярно. В случае Yb^{2+} , Sm^{2+} , U^{3+} , Ce^{4+} (в растворе кислоты), Pr(IV) и Am(IV) (в слабокислой среде) бимолекулярные константы скорости составляют 10^5 – $n \times 10^6$ л/(моль·с), что превышает скорость лигандного обмена в координационной сфере иона *f*-элемента. Поэтому перенос заряда происходит внешнесферно. Координационные сферы оксалата Ce(IV), Tb(IV) с $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, Np(VI) с NO_3^- замедляют перенос заряда между H_2O_2 и ионом *f*-элемента. Следует отметить, что H_2O_2 , возникающий при радиолизе водных растворов, находится в возбужденном состоянии и более активен, чем H_2O_2 , внесенный извне. Представляют определенный интерес реакции H_2O_2 с ионами *f*-элементов в сильно комплексообразующих или неводных (органических) средах, а также структурные исследования твердых соединений пероксидов *f*-элементов

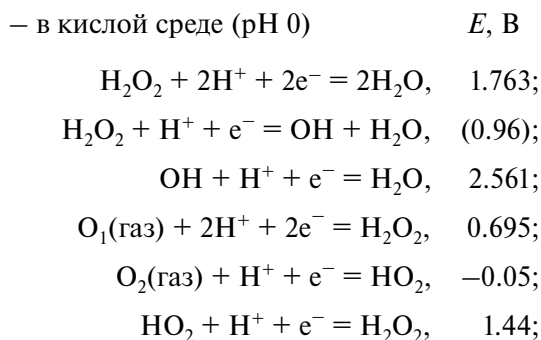
Ключевые слова: пероксид водорода, водные растворы, лантаниды, актиниды, окислительно-восстановительные реакции, кинетика, механизмы реакций.

DOI: 10.31857/S0033831124030017

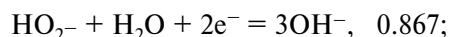
Пероксид водорода образуется при α , β и γ -радиолизе водных растворов, содержащих радионуклиды, под действием внешнего электронного, рентгеновского, γ - и ультразвукового облучения, при взаимодействии с водой сильных окислителей, например, озона, фтора, персульфат-ионов и т.д. Его присутствие нужно учитывать при переработке отработавшего ядерного топлива, в аналитической практике и научно-исследовательской работе. Пероксид водорода используется как реагент для стабилизации ионов *f*-элементов в соответствующей степени окисления. В данном обзоре рассмотрено взаимодействие H_2O_2 с ионами *f*-элементов в разных средах. В зависимости от pH пероксид водорода может существовать в виде H_2O_2 или HO_2^- . При восстановлении H_2O_2 до H_2O возникает радикал OH/O^- , при окислении до O_2 образуется радикал HO_2/O_2^- . Константы равновесия

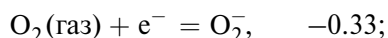
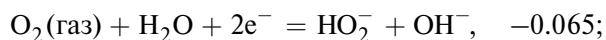
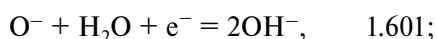
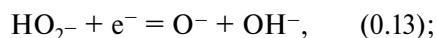


Стандартный окислительный потенциал реакций и полуреакций с участием пероксида водорода [1]:



– в щелочной среде (pH 13.996):

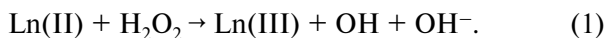




Пероксид водорода по отношению к ионам лантанидов и актинидов проявляет и окислительные и восстановительные свойства, что зависит от величины pH раствора и окислительно-восстановительного потенциала пары лантанида или актинида в этом растворе.

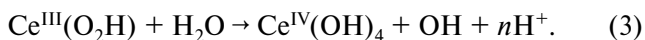
ЛАНТАНИДЫ

Окисление Eu(II), Sm(II), Yb(II). Методом импульсного радиолиза определена бимолекулярная константа скорости k для реакции (1) в растворах с pH 6 [2]



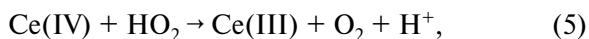
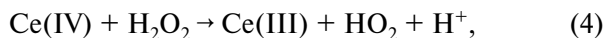
В случае Eu, Yb и Sm k составляет $<10^4$, 9.1×10^6 и 6.7×10^7 л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно. Радикал OH с высокой скоростью окисляет ионы Ln(II) [2].

Окисление Ce(III). При добавлении H₂O₂ к водному раствору соли Ce(III) образуется красно-оранжевый пероксид Ce(OH)₃OOH. Реакция весьма чувствительная и применяется для открытия церия. При избытке H₂O₂ образуются бледно окрашенные пероксидные производные вплоть до Ce(OOH)₄ [3]. Наиболее вероятно, идут реакции



H₂O₂ в карбонатном растворе образует комплексы с Ce(III) и Ce(IV) [4]. Это следует из того факта, что в спектре поглощения 0.1 ммоль/л Ce(IV) в растворе 1.5 моль/л K₂CO₃ имеется широкая полоса с максимумом при 310 нм. Максимум исчезает после добавления H₂O₂ до 8 ммоль/л. Похожий спектр поглощения наблюдается в карбонатном растворе 0.1 ммоль/л Ce(III) + 15 ммоль/л H₂O₂. С течением времени спектры обоих растворов меняются и через 3 дня становятся почти идентичными спектру карбонатного комплекса Ce(IV). В карбонатно-пероксидном комплексе Ce(III) возникает Ce(IV), который в свою очередь с избытком H₂O₂ образует пероксидный комплекс. Со временем пероксидная группа разлагается.

Восстановление Ce(IV) и Pr(IV). Методом импульсного радиолиза [2, 5] изучены реакции



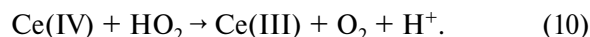
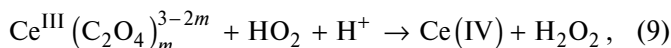
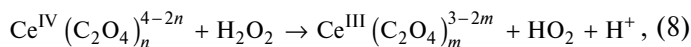
В растворе 0.15–0.4 моль/л HClO₄ $k_4 = 7.6 \times 10^5$ л/(моль·с) [5], в растворе 0.4 моль/л H₂SO₄ $k_5 = 2.7 \times 10^6$, $k_6 = 2.1 \times 10^5$ л/(моль·с) [2]. Восстановление Pr(IV) протекает по уравнению, аналогичному уравнению (4), в растворе с pH 4 $k = 8 \times 10^7$ л/(моль·с) [2].

При озонировании Ce(III) в растворе азотной кислоты сначала накапливается Ce(IV), но с течением времени Ce(IV) убывает [6]. Такой характер процесса объясняется тем, что параллельно с окислением Ce(III) происходит взаимодействие возникающего при озонировании радикала OH с HNO₃, образование пероксиазотистой кислоты и гидролиз последней до H₂O₂ и HNO₃ [7].

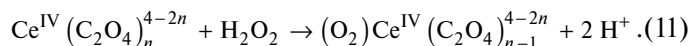
Взаимодействие Ce(IV) с H₂O₂ в растворах оксалата аммония (pH 3.0–5.5) изучено в работе [8]. В разбавленных растворах Ce(IV) и температуре ниже 50°C скорость реакции Ce(IV) с H₂O₂ передается уравнением

$$-d[\text{Ce(IV)}]/dt = 2k[\text{Ce(IV)}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Ce(IV)}]_0. \quad (7)$$

Такой вид уравнения (7) объясняется протеканием реакций



Константа скорости k_8 значительно меньше константы скорости k_4 в растворе HClO₄. Связано это с тем, что формальный потенциал пары Ce(IV)/(III) в растворе оксалата снижен по сравнению с потенциалом в хлорной кислоте. Уменьшение концентрации оксалата ускоряет реакцию, так как снижается закомплексованность Ce(IV) и увеличивается окислительный потенциал Ce(IV). Рост pH при постоянном содержании оксалата увеличивает скорость. Зависимость lgk от pH близка к 2 в растворе с pH > 4.0. Это указывает на образование оксалатно-пероксидного комплекса



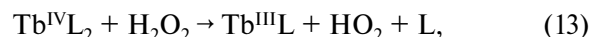
Так как зависимость скорости от [Ce(IV)] квадратичная, то и зависимость от pH квадратичная.

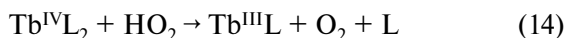
Для растворов, где возможно осаждение оксалата Ce(III), скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Ce(IV)}]/dt = 2k[\text{Ce(IV)}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]/(S + [\text{Ce(IV)}]), \quad (12)$$

где S – растворимость оксалата Ce(III).

Восстановление Tb^{IV}K_n(P₂W₁₇O₆₁)₂ⁿ⁻¹⁶. Взаимодействие Tb(IV), стабилизированного гетерополианионами P₂W₁₇O₆₁¹⁰⁻ изучено в работе [9]. Скорость реакции





пропорциональна первой степени каждого реагента

$$-d[\text{Tb}(\text{IV})]/dt = 2k_{13}[\text{Tb}(\text{IV})][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (15)$$

Бимолекулярная константа скорости (при pH 2.25) $2k_{13} = 1.54 \times 10^2$ или $k_{13} = 77$ л/(моль·с). Формальный потенциал пары $\text{Tb}^{\text{IV}}\text{L}_2/\text{Tb}^{\text{III}}\text{L}$ составляет 2 В [10], формальный потенциал пары $\text{Ce}(\text{IV})/(\text{III})$ в растворе хлорной кислоты близок к стандартному ($E^0 = 1.74$ В [1]). Но константы скорости различаются на 4 порядка. В случае Ce^{4+} перенос заряда происходит на небольшое расстояние, в случае $\text{Tb}(\text{IV})$ заряд перемещается через лиганд.

АКТИНИДЫ

Торий

Пероксид тория. В обзоре [11] отмечается, что при действии H_2O_2 на растворы сульфата тория образуется два вида осадков. Из концентрированных растворов H_2SO_4 выпадает $\text{Th}(\text{OO})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, другое соединение образуется в слабых растворах с переменным содержанием сульфата и с 3.0–3.8 атомами пероксидного кислорода на атом тория. По данным спектроскопии КР, в первом соединении два атома тория связаны пероксидной группой и двумя мостиковыми сульфатными группами. Из нитратных растворов осаждается соединение с мостиковой молекулой пероксида между атомами тория и «свободной» нитрат-группой. Из раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, мочевины и 30%-ного пероксида водорода получен осадок $\text{Th}(\text{OH})_3\text{OOH}$, который при 120°C разлагается на ThO_2 и воду.

Уран

Окисление U(III), U(IV) и U(V) в водных кислых растворах. Кинетика реакции (16) рассматривается в работе [12]



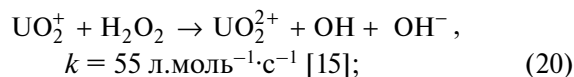
По оценке, бимолекулярная константа $k_{16} = 2 \times 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Авторы работы [12] считают, что образование промежуточного пероксидного комплекса за счет замещения воды в координационной сфере невозможно из-за низкой скорости лигандного обмена (3×10^6 л·моль⁻¹·с⁻¹).

Для реакции $\text{U}(\text{IV}) + \text{H}_2\text{O}_2$ в растворе 2 моль/л HClO_4 бимолекулярная константа скорости $k = 0.93$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [13], в растворе 0.4 моль/л H_2SO_4 $k = 0.41$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [14].

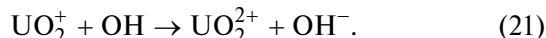
При окислении $\text{U}(\text{IV})$ пероксидом водорода в растворе, насыщенном бензолом, появляется фенол [14], что свидетельствует о протекании реакций



В отсутствие бензола идут реакции



$$k = 55 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1} \text{ [15];}$$

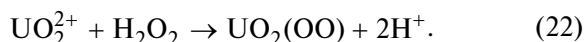


Вполне вероятно, что U^{4+} и UO_2^{2+} образуют с H_2O_2 пероксидные комплексы.

Реакция (17) ускоряется ионом $\text{Fe}(\text{II})$, но ингибируется ионом $\text{Cu}(\text{II})$ [16].

Комплексы $\text{UO}_2^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$. При добавлении пероксида водорода к раствору уранила в разбавленной кислоте выпадает осадок состава $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Попытка дегидратировать пероксид уранила приводит к одновременной потере воды и кислорода. Из данных другой работы следует, что при действии пероксида водорода на нитрат уранила получается соединение $(\text{UO}_2)_2\text{UO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [17].

Уранил-ион в слабых кислотах образует с H_2O_2 комплекс состава 1 : 1 [18]



Скорость реакции была измерена в работе [19] (табл. 1).

При избытке H_2O_2 образуется комплекс $\text{UO}_2(\text{O}_2)_3^{4-}$, растворимый в щелочной среде и выдерживающий нагревание до $98-100^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Но в присутствии 5 ммоль/л солей меди (II) комплекс разлагается до гидроксида уранила, который выпадает в осадок. С ним соосаждаются $\text{Np}(\text{VI}, \text{V})$ и $\text{Pu}(\text{IV-VI})$, что было использовано для извлечения Np и Pu из щелочных сред [20, 21].

Для соединения $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ установлена структура [22] — гексагональная бипирамида с «ильными» кислородами на вершинах и тремя пероксидными лигандами в экваториальной плоскости, связанными с ураном «боком» (side-on).

В обзоре [22] отмечается, что уран(VI) образует ряд пероксидных комплексов в растворе и в твердом виде. Одно из твердых соединений — редкий минерал штудиит $\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$. Он возникает в результате α -радиолиза UO_2 . В штудиите пероксидная группа

Таблица 1. Константа скорости реакции (22) при 25°C

$[\text{U}(\text{VI})],$ моль·л ⁻¹	$[\text{H}_2\text{O}_2],$ моль·л ⁻¹	pH	$k,$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
$5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-3}$	5.2	$(5.86 \pm 0.05) \times 10^3$ ^b
2.5×10^{-4}	2.5×10^{-3}	5.2	$(1.31 \pm 0.16) \times 10^4$ ^c
1.0×10^{-4}	2×10^{-5} ^a	5.2	1.39×10^4 ^d

^a импульсный радиолиз, ^{b, c} остановленная струя, ^d импульсный радиолиз.

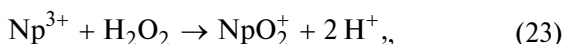
соединяет два иона урана(VI) и образует гексагональную бипирамиду вместе с двумя молекулами воды.

Из щелочных пероксидных растворов U(VI) в течение примерно 7 сут осаждаются наносферы пероксида U(VI). Их молекулярные единицы состоят из 24, 28 или 32 многогранников пероксида урана [23].

Нептуний

Окисление и комплексообразование нептуния

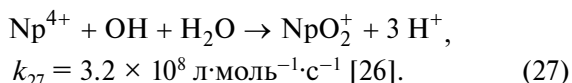
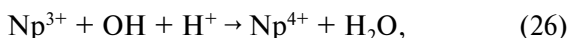
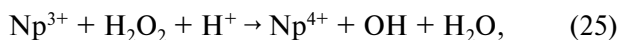
Окисление Np(III). В работе [24] отмечается, что добавление H_2O_2 к раствору Np(IV) приводит к возникновению пероксидного комплекса Np(IV), а к смеси Np(III) + Np(IV) в 1 и 0.1 моль/л $HClO_4$ — к накоплению Np(V) (от 14 до 78%). Авторы считают, что имеют место реакции



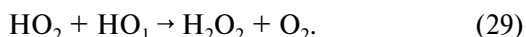
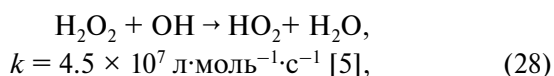
бимолекулярная константа скорости $k_{23} = 35\text{--}38 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при 25°C , и



Однако в работе [25] предложен иной механизм реакции окисления Np(III):



Идут также реакции



Пероксид Np(IV). В 0.08–5 моль/л HNO_3 нептуний(IV) в присутствии 1.8–6.5 моль/л H_2O_2 образует пероксидный комплекс, выпадающий в осадок [27]. Минимум растворимости приходится на 1.5–2 моль/л HNO_3 . В диапазоне 3–5 моль/л кислоты растворимость (мг/л) определяется уравнением $S = 9.83[H^+]^4/[H_2O_2]^2$, концентрации H^+ и H_2O_2 в моль/л.

Из раствора с концентрацией HNO_3 1 моль/л выпадает модификация состава пероксогруппа: $Np = 2.9$, из раствора $[HNO_3] > 3$ моль/л получен пероксид, сходный с гексагональным пероксидом плутония, с отношением пероксогруппа: $Np = 3.3$ [28].

Окисление Np(IV). В работе [29] изучена кинетика окисления 4.3–8.6 ммоль/л Np(IV) 4–10-кратным количеством H_2O_2 в растворе 1–6 моль/л $HClO_4$ и 1–4 моль/л $HClO_4 + NaClO_4$. Скорость реакции описывается уравнением

$$-d[Np(IV)]/dt = k_{30}[Np(IV)][H_2O_2], \quad (30)$$

где $k_{30} = (1.67 \pm 0.28) \times 10^{-4} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при $[HClO_4] = 1$ моль/л и $20\text{--}22^\circ\text{C}$. Увеличение ионной силы I до 2 моль/л ускоряет реакцию в 1.4 раза, дальнейший рост I до 5 моль/л замедляется в ~ 2 раза. Повышение концентрации $HClO_4$ до 2, 4 и 6 моль/л значительно тормозит процесс.

Расчет по данным табл. 2 работы [29] показывает, что в интервале 1–4 моль/л $HClO_4$ скорость зависит от $[HClO_4]^{-1.66}$, в интервале 4–6 моль/л зависимость более резкая. Пересчет экспериментальных данных, сопряженных с концентрацией $HClO_4$, выраженной в моль/л, на активность ионов H^+ позволяет представить результаты в координатах $\lg(H^+) - \lg k$. Экспериментальные точки лежат на прямой, имеющей наклон -0.9 . Np(IV) образует пероксидный комплекс (I) состава 1 : 1 с отщеплением иона H^+



$$\beta_1 = [Np(HO_2)^{3+}][H^+]/([Np^{4+}][H_2O_2]). \quad (32)$$

В растворе 1 моль/л $HClO_4$ $\beta_1 = 22 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$. При концентрации Np(IV) и H_2O_2 на уровне $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ моль/л доля комплекса невелика.

Стехиометрия реакции изучена в растворе 1 моль/л $HClO_4$, содержащем 4.7–8.8 ммоль/л Np(IV) и 22.8–45.8 ммоль/л H_2O_2 . На окисление 1 ммоль Np(IV) расходуется 0.8–1.1 ммоль H_2O_2 .

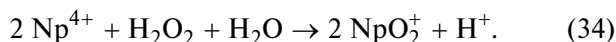
Механизм процесса включает реакции (31) и (33), а также (27)–(29)



Если учесть константы скорости реакций OH с Np(IV) и с H_2O_2 , а также средние концентрации реагентов между началом и концом реакции, приведенные в табл. 1 работы [29], то стехиометрия реакции должна приближаться к 1.

Наиболее вероятно, торможение вызвано тем, что в 1 моль/л $HClO_4$ активность иона H^+ $a = \gamma \nu = 0.87$, в 6 моль/л $HClO_4$ $a = 98$. Изменение a , или (H^+) , на два порядка повышает потенциал NpO_2^+/Np^{4+} на 0.5 В. Это приводит к уменьшению скорости реакции (33).

В растворах $HNO_3 + NaNO_3$ ($I = 1.0$ моль/л) в интервале $[H^+] = 0.02\text{--}0.985$ моль/л и $t = 10\text{--}40^\circ\text{C}$ 1.0–2.5 ммоль/л Np(IV) окисляется сравнимым количеством H_2O_2 [30]

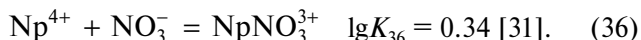


Скорость реакции подчиняется уравнению

$$-d[Np(IV)]/dt = k_{35}[Np(IV)][H_2O_2]^{0.7}[H^+]^{-0.1}, \quad (35)$$

где $k_{35} = (7.57 \pm 0.43) \times 10^{-2} \text{ л}^{0.6}\cdot\text{моль}^{-0.6}\cdot\text{с}^{-1}$ при 10°C и $I = 1.0$. Это значительно выше, чем в растворе $HClO_4$. Энергия активации составляет 38 кДж/моль.

Следует отметить, что в растворе 1 моль/л HNO_3 или $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$ нептуний(IV) существует в форме Np^{4+} и NpNO_3^{3+} . Для равновесия



Таким образом, в азотнокислом растворе нептуний(IV) находится в форме NpNO_3^{3+} (70%) и Np^{4+} (30%). Ионы NpNO_3^{3+} частично гидролизуются до $\text{NO}_3\text{NpOH}^{2+}$ и NpOH^{3+} . Эти ионы образуют пероксидные комплексы с H_2O_2 . Для простоты рассмотрим реакцию (37)



$$\beta_1 = [\text{NO}_3\text{Np}(\text{HO}_2)^{2+}][\text{H}^+]/([\text{NO}_3\text{Np}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2]). \quad (38)$$

По оценке $\beta_1 = 115$ л/моль [30].

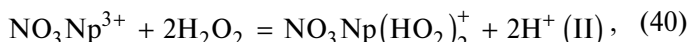
Окисление $\text{Np}(\text{IV})$ происходит в результате реакций (39) и (27)



Рассмотрим влияние $[\text{H}_2\text{O}_2]$ на константу скорости 1-го порядка k' для реакции окисления $\text{Np}(\text{IV})$ (10^{-4} моль/л) при $[\text{H}^+] = 0.02$ моль/л и 10°C [30].

$[\text{H}_2\text{O}_2]$, ммоль/л	3.0	5.0	7.5	10.0
k' , мин $^{-1}$	0.107	0.170	0.210	0.248

Видно, что при росте $[\text{H}_2\text{O}_2]$ от 3.0 до 5.0 ммоль/л, т.е. в 1.67 раза, k' увеличивается в 1.59 раза. Наблюдается почти прямолинейная зависимость. Дальнейший рост $[\text{H}_2\text{O}_2]$ уменьшает эту зависимость, что связано с образованием второго пероксидного комплекса $\text{Np}(\text{IV})$ — пероксида (II), в котором $[\text{Np}] : [\text{O}_2] = 1 : 2$



$$\beta_2 = \left[\text{NO}_3\text{Np}(\text{HO}_2)_2^+ \right] [\text{H}^+]^2 / \left([\text{NO}_3\text{Np}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \right). \quad (41)$$

В этом комплексе реакция окисления $\text{Np}(\text{IV})$ происходит медленнее, чем в комплексе (I). Подобное явление, т.е. уменьшение скорости окислительно-восстановительной реакции с ростом числа лигандов, наблюдали в случае оксалатов $\text{Ce}(\text{IV})$ [32].

Кинетическое уравнение в азотнокислом растворе имеет вид

$$\begin{aligned} -d[\text{Np}(\text{IV})]/dt &= k_1[\text{I}] + k_2[\text{II}] = \\ &= k_1\beta_1[\text{Np}(\text{IV})][\text{H}_2\text{O}_2] + k_2\beta_2[\text{Np}(\text{IV})][\text{H}_2\text{O}_2]^2. \end{aligned} \quad (42)$$

В растворе 1 моль/л NaHCO_3 , содержащем по 1 ммоль/л $\text{Np}(\text{IV})$ и H_2O_2 , при 19°C происходит медленное окисление $\text{Np}(\text{IV})$ [33]. Через 20 ч весь $\text{Np}(\text{IV})$ был окислен, накопилось 0.2 ммоль/л $\text{Np}(\text{VI})$ и выпал осадок, представляющий собой соединение $\text{Np}(\text{V})$, что было определено после растворения осадка в 2 моль/л HCl . В растворах 0.5 моль/л $\text{NaHCO}_3 + 0.5$ моль/л Na_2CO_3 или в 1 моль/л Na_2CO_3 , содержащих 1 ммоль/л $\text{Np}(\text{IV}) + 0.5$ ммоль/л H_2O_2 , при 19°C за 200 мин нептуний(IV) был окислен наполовину, за

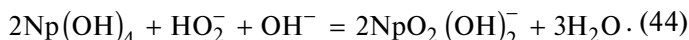
20 ч практически полностью. В изученных условиях протекает реакция



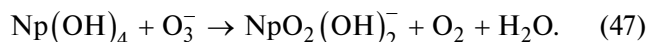
Анализ спектров поглощения показывает, что $\text{Np}(\text{IV})$ в 1 моль/л Na_2CO_3 образует с H_2O_2 пероксидно-карбонатный комплекс. Константа устойчивости комплекса 25–30. В этом комплексе $\text{Np}(\text{IV})$ исчезает по реакции 1-го порядка. При содержании $\text{Np}(\text{IV})$ 1 ммоль/л константа скорости 1-го порядка k' пропорциональна $[\text{H}_2\text{O}_2]$ в диапазоне 2.5–11 ммоль/л, но дальнейшее увеличение $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ведет к уменьшению k' . Наиболее вероятно, что образуется комплекс с двумя пероксидными группами, который окисляется медленнее, чем комплекс с одной пероксидной группой. Бимолекулярная константа $k = k'/[\text{H}_2\text{O}_2]$ в растворах, содержащих до 11 моль/л H_2O_2 , увеличивается при переходе от 1 моль/л NaHCO_3 до 1 моль/л Na_2CO_3 и уменьшается при дальнейшем росте $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$.

В растворах 0.5–16 моль/л NaOH при барботировании Ag свежееосажденный $\text{Np}(\text{OH})_4$ под действием H_2O_2 в течение нескольких минут окисляется до $\text{Np}(\text{V})$, который с избытком H_2O_2 образует окрашенный в коричневый цвет комплекс, переходящий в раствор [34]. Спектр поглощения раствора аналогичен спектру поглощения пероксидного комплекса $\text{Np}(\text{V})$ [35, 36]. Скорость окисления снижается с ростом концентрации NaOH . Повышение $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ускоряет процесс. Устойчивость комплекса зависит от $[\text{H}_2\text{O}_2]$ и температуры.

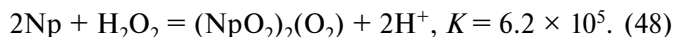
Стехиометрия реакции передается уравнением



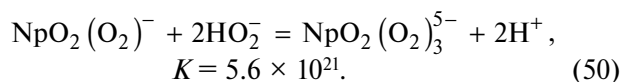
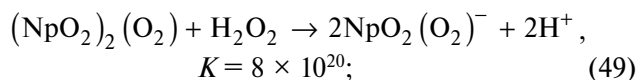
Протекают реакции



Пероксид $\text{Np}(\text{V})$. При нейтрализации смеси $\text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_2$ в растворе HClO_4 до pH 3.5 выпадает осадок пероксида $\text{Np}(\text{V})$ [35]. Осадок растворяется в 1 моль/л NaOH , окрашивая раствор. В работе [37] показано, что в слабокислой среде имеет место равновесие

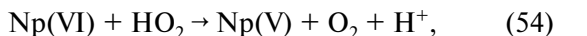
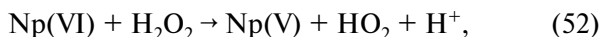
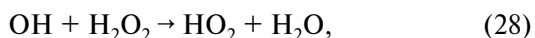
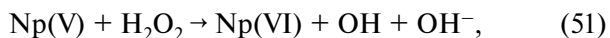


Избыток H_2O_2 и подщелачивание переводят осадок в раствор

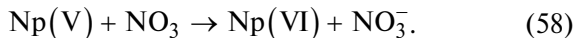
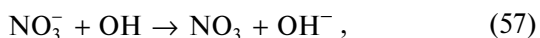
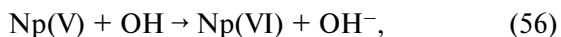


Из щелочных пероксидных растворов Np(V) выпадают наносферы пероксида Np(V) . Молекулярная единица содержит 24 иона Np(V) , связанных пероксидными группами [23].

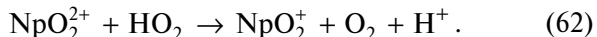
Окисление Np(V) в растворе азотной кислоты. Формальный потенциал пары Np(VI)/(V) в растворе 1 моль/л HClO_4 близок к стандартному, который равен 1.236 В [1], и H_2O_2 не может окислить Np(V) . Но в 6–8 моль/л HNO_3 из-за образования нитратных комплексов Np(VI) потенциал снижается, и такая возможность появляется. В работе [38] показано, что в растворе 7.5 моль/л HNO_3 , содержащем 0.69 ммоль/л Np(V) и 5 ммоль/л H_2O_2 , при 20°C происходит накопление Np(VI) и одновременно Np(IV) . Примерно через 4 мин достигается максимальная концентрация Np(VI) и затем наблюдается его убыль. Авторы считают, что в растворе идут следующие реакции (ионы нептуния в виде нитратных комплексов):



Нужно отметить, что имеют место реакции



XeO_3 является сильным окислителем, подобным озону. Однако при комнатной температуре XeO_3 не реагирует с Np(V) . При добавлении H_2O_2 к раствору 0.1–1.0 моль/л HClO_4 , содержащему Np(V) и XeO_3 , происходило медленное окисление Np(V) [39, 37]. $\Delta[\text{Np(V)}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.3\text{--}0.4$. Наиболее вероятно, протекали реакции (59)–(62) и (56)



XeO_2 распадается на O_2 и Xe .

Окисление Np(V) в бикарбонатной среде. В растворах 0.75–1.0 моль/л NaHCO_3 пероксид водорода окисляет Np(V) до Np(VI) [40]. Кинетические кривые окисления имеют сложный вид. В некоторых случаях присутствует индукционный период длительностью до десятков минут. Индукционный период длительности сокращается и скорость накопления Np(VI) растет с увеличением $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ при неизменном значении $[\text{Np(V)}]_0$.

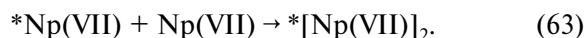
Индукционный период не наблюдается, если в растворе изначально присутствовал Np(VI) . Снижение концентрации NaHCO_3 или добавление Na_2CO_3 меняет характер процесса. В растворах 0.01–0.5 моль/л NaHCO_3 , 0.5 моль/л $\text{NaHCO}_3 + 0.5$ моль/л Na_2CO_3 и 1 моль/л Na_2CO_3 H_2O_2 полностью восстанавливает Np(VI) до Np(V) .

Накопление Np(VI) в растворах NaHCO_3 удается объяснить, предположив, что Np(VI) участвует в превращениях: сначала в реакции Np(VI) с H_2O_2 возникает ион $^*\text{Np(V)}$. Далее он взаимодействует с молекулой H_2O_2 , образуя карбонатно-пероксидный комплекс. В его столкновении с невозбужденным ионом Np(V) происходит перенос электронов от обоих ионов Np(V) к лиганду O_2^{2-} и появляются два иона Np(VI) .

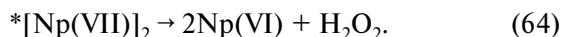
В растворе всегда существует небольшой процент ионов Np(V) , имеющих скорость выше средней, то есть кинетическая энергия у них выше средней. Такие ионы являются возбужденными, подобно тем ионам, что возникают в реакции $\text{Np(VI)} + \text{H}_2\text{O}_2$. Их мало, поэтому появляется индукционный период.

Восстановление нептуния

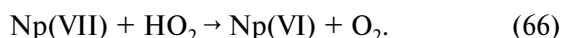
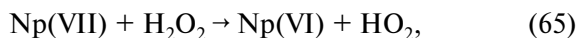
Восстановление Np(VII) в кислом растворе. В работе [41] рассматривается механизм восстановления Np(VII) водой через образование пероксида водорода. Предполагается, что термически активированный ион Np(VII) , т.е. возбужденный $^*\text{Np(VII)}$, имеющий энергию выше средней энергии ионов в растворе, образует с невозбужденным ионом димер, так называемый эксимер



Димер распадается:



Далее



Восстановление Np(VII) в растворах с pH 8.7–13.7.

Реакция (65) исследована в растворах Np(VII) , насыщенных N_2O , методом импульсного радиолиза [42]. В результате прохождения через раствор импульса электронов возникал H_2O_2

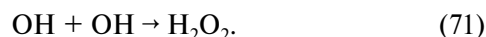
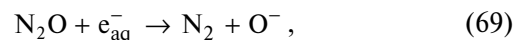
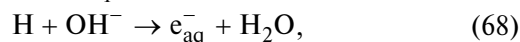
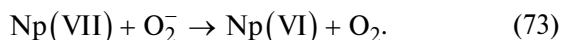
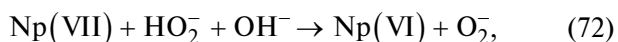


Таблица 2. Константы скорости реакции (65)

[LiOH], моль/л	pH	k_1 , с ⁻¹	$k_{65} \times 10^{-3}$, л/(моль·с)
—	8.7	3.1	40
—	10.0	5.4	62
—	12.4	0.23	2.4
0.1	(12.86)	5.4×10^{-2}	0.6
1.0	(13.7)	3.6×10^{-2}	0.4

Реакция (65) протекает по закону скорости первого порядка. В табл. 2 даны константы скорости первого порядка k_1 и бимолекулярные константы k_{65} . Константа скорости k_{65} уменьшается с ростом pH, что связано со снижением окислительного потенциала пары Np(VII)/(VI) . Np(VII) в растворах, близким к щелочным, существует в виде $\text{NpO}_4(\text{OH})_2^{3-}$ [2]. Реакция (65) протекает внешнесферно.

В щелочной среде реакция Np(VII) с H_2O_2 изучена в работе [43]. Добавление H_2O_2 к раствору NaOH , содержащему Np(VII) , весьма быстро уменьшает оптическое поглощение при 412 нм, относящееся к Np(VII) . Протекают реакции

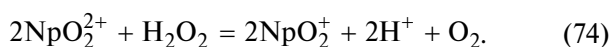


Вероятно, идут реакции Ni с Np(VI) , но возникающий Np(V) быстро реагирует с Np(VII) . Стехиометрия реакции близка к 2.

По убыли Np(VII) была оценена константа скорости первого порядка и из неё рассчитано значение $2k_{72}$. В растворе 8.5 моль/л NaOH $2k_{72} = 2.8 \times 10^2$ л/(моль·с), или $k_{72} = 1.4 \times 10^2$ л/(моль·с). В 1 моль/л LiOH $k_{72} = 4 \times 10^2$ л/(моль·с) [42].

Реакция (73) изучена в аэрированных или насыщенных O_2 растворах с pH 8.8–13.7 (1 моль/л LiOH), содержащих формиат натрия, методом импульсного радиолиза [42]. Формиат-ионы трансформировали радикалы OH (O^-) в O_2^- . Константа скорости $k_{73} \times 10^{-3}$ изменяется от 140 до 1.03 л/(моль·с). Более высокое значение k_{73} по сравнению с k_{72} вызвано более низким потенциалом пары O_2/O_2^- .

Восстановление Np(VI) в водных перхлоратных средах. Взаимодействие Np(VI) с H_2O_2 в растворе $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ ($I = 3$ моль/л) изучено в работе [44]. Стехиометрия реакции отвечает уравнению

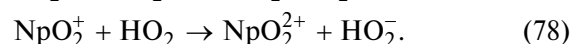
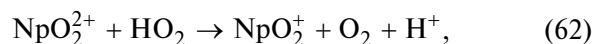
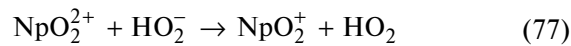
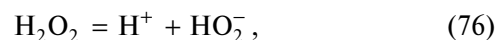


Скорость восстановления передается выражением

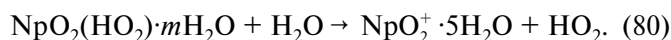
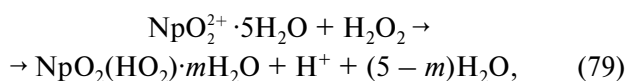
$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k[\text{Np(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^{-1} \times (1 + k'[\text{Np(V)}][\text{Np(VI)}]^{-1})^{-1}, \quad (75)$$

где $k = (1.97 \pm 0.07) \text{ с}^{-1}$ и $k' = 2.16$ при 5°C . Кажущаяся энергия активации ($5\text{--}25^\circ\text{C}$) 51.9 ± 4.6 кДж/моль.

Авторы работы [44] предлагают следующий механизм реакции (74):



Реакции (76) и (77) вызывают сомнения. Для реакции (76) $pK = 11.58$ при 30°C [45]. С учётом pK бимолекулярная константа скорости реакции (77) должна быть на уровне 10^{12} л·моль⁻¹·с⁻¹, что нереально. Подобно U(VI) нептуний(VI) может образовывать пероксид



Реакция Np(VI) с H_2O_2 была изучена в работе [46]. В растворе, содержащем 1.0×10^{-3} моль/л Np(VI) и 2×10^{-5} моль/л H_2O_2 (генерированного методом импульсного радиолиза), при $I = 0.005$ и pH 5 скорость образования Np(V) описывалась законом второго порядка с бимолекулярной константой $k = (5.89 \pm 0.05) \times 10^5$ л/(моль·с), что совпадает с данными работы [44] при pH 5.

Восстановление Np(VI) в растворе азотной кислоты [38]. После добавления H_2O_2 (до 4 ммоль/л) к раствору 0.73 ммоль/л Np(VI) в 7.5 моль/л HNO_3 при 20°C концентрация Np(VI) уменьшается с заметной скоростью. Одновременно нарастает содержание Np(V) и Np(IV) . При этом концентрация Np(V) через 4 мин достигает максимума, затем медленно снижается. $[\text{Np(VI)}]$ продолжает падать, $[\text{Np(IV)}]$ — расти.

Скорость реакции восстановления Np(VI) описывается уравнением

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k[\text{Np(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (81)$$

Константа скорости k следующим образом зависит от $[\text{HNO}_3]$.

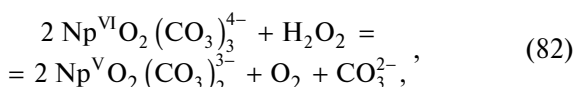
$[\text{HNO}_3]$, моль·л ⁻¹	8.4	7.9	7.5	6.9	6.3	6.0
$k_{52} \times 10^3$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	177	165	155	145	98	70

Снижение $[\text{HNO}_3]$ уменьшает k_{52} . Это свидетельствует о том, что пероксидный комплекс Np(VI) не образуется. По сравнению с раствором хлорной кислоты в азотной кислоте константа скорости k в десятки раз меньше. Это вызвано тем, что не возникает пероксидный комплекс и снижается формальный потенциал пары Np(VI)/(V) из-за образования нитратных комплексов Np(VI) . Рост k_{52} с увеличением $[\text{HNO}_3]$ от 6 до 8.4 моль/л связан с повышением доли нитратных комплексов Np(V) , а Np(VI) образует

комплекс $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ уже в 6 моль/л HNO_3 . Это приводит к росту потенциала пары Np(VI)/(V) и константы скорости k . Процессы, протекающие в растворе, описываются уравнениями (51)–(58) и (28).

По-видимому, в растворах <1 моль/л HNO_3 характер взаимодействия Np(VI) с H_2O_2 не будет отличаться от такового в разбавленной HClO_4 .

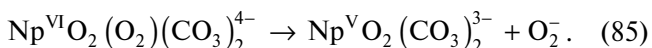
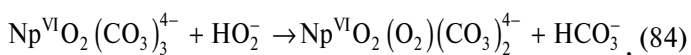
Восстановление Np(VI) в карбонатном растворе [46]. В растворе 0.02–1.88 моль/л Na_2CO_3 протекает реакция



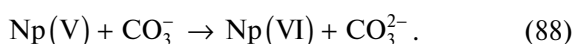
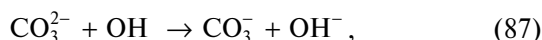
так как $m = \Delta[\text{Np(VI)}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$. В растворе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3$ m уменьшается из-за побочных реакций. При начальных концентрациях Np(VI) и H_2O_2 1 ммоль/л уравнение скорости имеет вид

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k_{83}[\text{Np(VI)}], \quad (83)$$

$k_{83} = 1.73 \text{ с}^{-1}$ при 20°C . Это свидетельствует о возникновении пероксидно-карбонатного комплекса Np(VI) с последующим внутримолекулярным переносом заряда



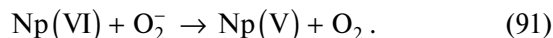
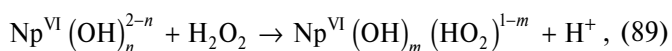
Предварительно внесенный Np(V) уменьшает скорость, участвуя в побочных реакциях



При увеличении $[\text{H}_2\text{O}_2]$ до 5 ммоль/л течение реакции следует закону скорости 1-го порядка до исчезновения 60% Np(VI) , далее замедленная реакция протекает также по закону скорости 1-го порядка. Вызвано это образованием второго пероксидного комплекса.

Рост $[\text{Np(VI)}]$ от 0.1 до 2 ммоль/л замедляет реакцию, что связано с увеличением скорости возникновения Np(V) и побочной реакцией с его участием.

Восстановление Np(VI) в растворах с $\text{pH} > 9$. Реакция Np(VI) с H_2O_2 исследована в растворах, содержащих 0.2 ммоль/л Np(V) , 0.1–0.2 ммоль H_2O_2 и насыщенных N_2O , методом импульсного радиолиза [42]. После импульса электронов уменьшение светопоглощения, связанного с Np(VI) , происходит по закону скорости 1-го порядка. Вызвано оно реакциями (56) и



Скорость реакции передается уравнением, подобным уравнению (81).

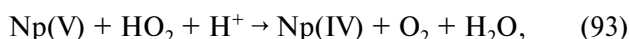
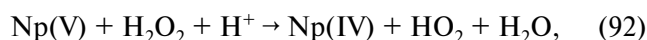
В растворах, содержащих по 0.2 ммоль/л Np(V) и H_2O_2 , с ростом pH от 9.2 до 13.7 (1 моль/л LiOH) k изменяется от 5×10^4 до 140 л/(моль·с).

Восстановление Np(VI) в щелочных растворах. Взаимодействие Np(VI) с H_2O_2 в растворах 1–8.5 моль/л NaOH изучено спектрофотометрическим методом [43]. Найдено, что Np(VI) и H_2O_2 образуют комплексы 1 : 1 и 1 : 2. В последующем происходит внутримолекулярное восстановление. Раствор окрашивается в коричневый цвет. Спектры растворов похожи на спектр комплекса Np(V) с H_2O_2 .

Реакция (91) изучена в аэрированных растворах, содержащих 0.1 ммоль/л Np(VI) и 0.1 моль/л формиата натрия. С ростом pH от 9.19 до 13.7 k_{91} изменялась от 1.4×10^5 до 80 л/(моль·с) [42].

Образование пероксида Np(V) при гамма-радиолизе щелочных растворов Np(VI) обнаружено в работах [47, 48].

Восстановление Np(V) в азотной кислоте. Формальный потенциал пары Np(V)/(IV) зависит от концентраций H^+ и анионов А. В крепкой азотной кислоте за счет роста $[\text{H}^+]$ и образования нитратных комплексов Np(IV) потенциал увеличивается настолько, что H_2O_2 может восстанавливать Np(V) . Эта реакция была изучена в работе [38]. При смешивании растворов Np(V) и H_2O_2 происходит накопление Np(VI) и одновременно восстановление Np(V) . Накопление Np(IV) следует закону скорости первого порядка по $[\text{Np(V)}]$ и по $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Имеют место реакции (51)–(58) и



Восстановление Np(V) в растворах $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [49]. В тех случаях, когда не образуется осадок оксалата Np(IV) , скорость реакции Np(V) с H_2O_2 следует уравнению

$$-dC/dt = 2k_{92}C^2[\text{H}_2\text{O}_2]/(C + a(C_0 - C)), \quad (95)$$

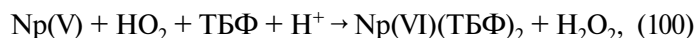
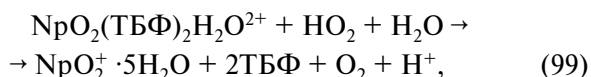
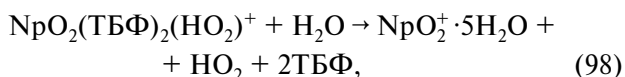
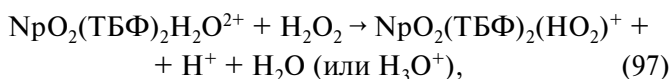
здесь $C = [\text{Np(V)}]$, $a = k_{92}/k_{93}$. В растворе протекают реакции, подобные реакциям (92)–(94). В растворе 4 моль/л HNO_3 и 0.025–0.25 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Np(V) полностью переходит в Np(IV) . В растворе 2 моль/л HNO_3 восстановление наблюдается при $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] > 0.075$ моль/л.

Восстановление Np(VI) в растворе ТБФ [50]. Реакция Np(VI) с H_2O_2 исследована в растворах ТБФ, содержащих 0.16–2.0 моль/л H_2O , 18.7–225 ммоль/л HClO_4 , 2.02–20.2 ммоль/л H_2O_2 и 0.7–2.1 ммоль/л Np(VI) , при 25°C . Стехиометрический коэффициент

(7 определений) близок к 2, т.е. реакция описывается уравнением 74 (65). В растворе с избытком ТБФ реакция следует закону скорости 1 порядка, но по мере накопления Np(V) замедляется. Влияние компонентов раствора передается уравнением скорости реакции

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = 2k[\text{Np(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2]^{0.6}[\text{H}_2\text{O}]^{0.6}[\text{HClO}_4]^{-0.6}, \quad (96)$$

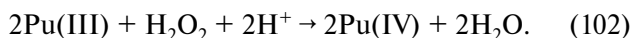
где $2k = 1.3 \times 10^{-2} \text{ (л/моль)}^{0.6} \cdot \text{с}^{-1}$. Это значительно ниже, чем в водном растворе. В растворе ТБФ Np(VI) образует комплекс с 2 молекулами ТБФ, у Np(V) комплекса нет, формальный потенциал пары $\text{Np(VI)}/(\text{V})$ уменьшен по сравнению с водным раствором, что приводит к снижению скорости. В растворе ТБФ имеют место реакции



Плутоний

Окисление Pu(III) до Pu(IV) пероксидом водорода в 1 моль/л H_2SO_4 при 20–25°C протекает быстро. 10^{-2} моль/л Pu(III) почти полностью окисляется посредством 0.2–0.5 моль/л H_2O_2 за 1–2 мин [51]. Образование сульфатных комплексов снижает потенциал пары $\text{Pu(IV)}/(\text{III})$ по сравнению со стандартным потенциалом и благоприятствует окислению. В растворе 0.5 моль/л HCl степень окисления Pu(III) весьма низкая.

Более детально реакция окисления изучена в работе [52]. В растворе 1.2 моль/л HClO_4 за 4 ч окисление Pu(III) было незначительным. Далее исследование проводилось в смеси хлорной и серной кислоты. Реакция окисления Pu(III) пероксидом водорода передается уравнением



По мере протекания этой реакции начинается восстановление Pu(IV) .

В условиях протекания реакции (102) скорость описывается уравнением

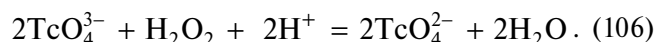
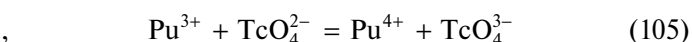
$$-d[\text{Pu(III)}]/dt = k_{103}[\text{Pu(III)}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (103)$$

Предполагается возникновение нестабильного комплекса Pu(III) с H_2O_2 , который распадается с образованием Pu(IV) .

Окисление Pu(III) пероксидом водорода протекает с умеренной скоростью в 0.5–3.5 моль/л HNO_3 [53]. В азотнокислом растворе технеций(VI) ускоряет окисление Pu(III) [53]. Скорость реакции в растворе хлорной и азотной кислоты описывается уравнением

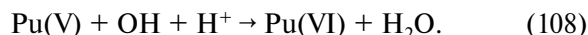
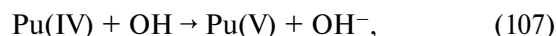
$$-d[\text{Pu(III)}]/dt = k_{104}[\text{Pu(III)}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{Tc(VI)}]^{1.4}[\text{H}^+]^3. \quad (104)$$

Наблюдается резкое ускорение реакции с ростом $[\text{NO}_3^-]$. Авторы работы [53] предлагают следующий механизм процесса:



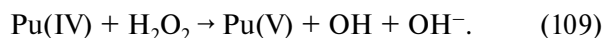
Окисление Pu(IV) пероксидом водорода в растворе 1 моль/л HNO_3 протекало с умеренной скоростью в присутствии Fe(III) при 50°C [52].

XeO_3 не взаимодействует с Pu(IV) , хотя переводит Pu(III) в Pu(IV) . В растворе 3.9 моль/л HClO_4 , содержащем 3 ммоль/л Pu(IV) и 3.8 ммоль/л XeO_3 , добавление 0.5–1.5 ммоль/л H_2O_2 вызывает накопление Pu(VI) . Период половинного превращения равен 190 мин (22°C). К концу процесса $\Delta[\text{Pu(VI)}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ [55]. В растворе идут реакции (59)–(61) и (107), (108)



Окисление Pu(IV) в растворах с pH 1–14. Когда к осадку гидроксида Pu(IV) в растворе 0.01 моль/л HClO_4 , содержащему 0.05 моль/л H_2O_2 , добавляли $\text{Fe(NO}_3)_3$ до 0.01 моль/л, происходило выделение газа, осадок растворялся. Концентрация плутония составляла 3.1 ммоль/л, Pu(V) 80%, Pu(VI) 20% (pH 2.02) [51]. При действии 0.2 моль/л NaHO_2 на индикаторные количества Pu(IV) в растворе 0.8 моль/л NaOH при 90°C за 60 мин окислилось 33% плутония [51].

В слабокислом растворе (pH выше 1) под действием α -излучения гидроксид Pu(IV) медленно переходит в Pu(V) [55]. После прохождения альфа-частицы через раствор протекает реакция (67). Помимо реакций с гидратированным электроном и радикалом ОН плутоний(IV) реагирует с пероксидом водорода – реакции (109) и (107)



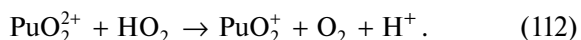
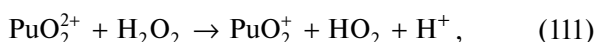
Под действием α -излучения гидроксид Pu(IV) окисляется в нейтральном растворе до Pu(V) [56]. Переход плутония в раствор в виде Pu(V) при хранении Pu(IV) в растворах 1–15 моль/л NaOH отмечен в работе [57].

Заметное окисление свежеприготовленного $\text{Pu}(\text{OH})_4$ пероксидом водорода наблюдается в растворе 4 моль/л NaOH . Через 30 мин после смешения реагентов в растворе обнаружено 0.1 ммоль/л плутония. В растворе 12 моль/л NaOH , содержащем 0.01 моль/л суспензии $\text{Pu}(\text{OH})_4$ и 0.05 моль/л H_2O_2 , через 8 мин раствор окрашивается в коричневый цвет [34]. Спектр поглощения идентичен спектру поглощения пероксидного комплекса $\text{Pu}(\text{V})$ [58]. Добавление солей меди, кобальта, железа ускоряет окисление

Восстановление 2.96 ммоль/л $\text{Pu}(\text{VI})$ пероксидом водорода (3.56 ммоль/л) в растворе 0.5 моль/л HCl при 25°C описано в обзоре [51]. Сразу накапливается $\text{Pu}(\text{V})$. Его максимальная концентрация 48% к 10 ч, далее снижается. $\text{Pu}(\text{III})$ появляется через 7 ч, $\text{Pu}(\text{IV})$ через 17–18 ч. Спустя 50 ч осталось 11–12% $\text{Pu}(\text{VI})$, около 50% $\text{Pu}(\text{IV})$, 40% $\text{Pu}(\text{III})$. Скорость убыли $\text{Pu}(\text{VI})$

$$-d[\text{PuO}_2^{2+}]/dt = k[\text{PuO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2], \quad (110)$$

где $k_{110} = 8.33 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В растворе протекает реакция



$\text{Pu}(\text{V})$ диспропорционирует на $\text{Pu}(\text{VI})$ и $\text{Pu}(\text{IV})$. Последний быстро реагирует с $\text{Pu}(\text{V})$, образуя $\text{Pu}(\text{VI})$ и $\text{Pu}(\text{III})$. Все участники связываются с H_2O_2 в комплексы. $\text{Pu}(\text{IV})$ имеет два пероксидных комплекса. Первый состоит из 2 ионов Pu^{4+} , соединенных пероксидным мостиком. Его раствор имеет коричневый цвет. Второй комплекс окрашен в красный цвет и представляет первый комплекс с присоединенной дополнительной группой HOO^- .

Рост pH приводит к ускорению восстановления $\text{Pu}(\text{VI})$.

Реакция (111) изучена в растворах HClO_4 , HNO_3 и H_2SO_4 [60]. Скорость реакции

$$-d[\text{Pu}(\text{VI})]/dt = k_{111}[\text{Pu}(\text{VI})][\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}^+], \quad (113)$$

где $k_{111} = 6.33 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в растворе 1 моль/л HClO_4 при $22 \pm 2^\circ\text{C}$. При увеличении ионной силы скорость реакции возрастает. Энергия активации реакции в растворе 0.5 моль/л HClO_4 $E = 50 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ ($22\text{--}56^\circ\text{C}$).

В среде HNO_3 , как и в растворе HClO_4 , восстановление $\text{Pu}(\text{VI})$ до $\text{Pu}(\text{V})$ происходит в согласии с уравнением (113), причем $k_{113} = 12.5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Увеличение k по сравнению с раствором HClO_4 вызвано возникновением более прочного комплекса $\text{Pu}(\text{VI})$ с H_2O_2 в растворе HNO_3 , подобно случаю с $\text{Np}(\text{IV})$.

В растворе H_2SO_4 скорость восстановления $\text{Pu}(\text{VI})$ до $\text{Pu}(\text{V})$ подчиняется уравнению (113). При $I = 1.22 \pm 2^\circ\text{C}$ и $[\text{HS}] = 0.18 \text{ моль/л}$ $k_{111} = 6.17 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

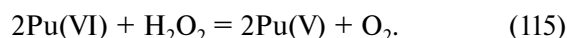
Автор работы [59] считает, что кроме реакций (111), (112) имеет место реакция



Необходимо отметить, что H_2O_2 , возникающий при радиолизе воды в шпорах и треках, находится в возбужденном состоянии и реагирует с $\text{Pu}(\text{VI})$ с более высокой скоростью, чем H_2O_2 , внесенный извне [60].

Восстановление плутония(IV–VI)

Восстановление $\text{Pu}(\text{VI})$ в растворе 0.005–0.1 моль/л NaHCO_3 изучено методом остановленной струи [62]. Стехиометрия реакции передается уравнением



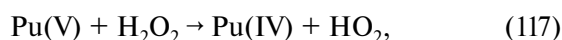
Возникает пероксидный комплекс $\text{Pu}(\text{VI})$, бимолекулярная константа скорости образования равна $(6.9 \pm 0.8) \times 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Оптическое поглощение, связанное с комплексом $\text{Pu}(\text{VI})$, убывает по закону скорости, близкому к первому порядку. Для раствора 0.11 ммоль/л $\text{Pu}(\text{VI})$ и 11.2 ммоль/л H_2O_2 константа скорости 1-го порядка изменяется от 1.12 до 24.2 с^{-1} при уменьшении $[\text{NaHCO}_3]$ от 0.05 до 0.005 моль/л. В растворе протекают реакции (111), (112) и ряд других.

Восстановление $\text{Pu}(\text{VI})$ до $\text{Pu}(\text{IV})$ в растворе 0.33 моль/л Na_2CO_3 протекает быстро при комнатной температуре. Мгновенный переход 0.5 ммоль/л $\text{Pu}(\text{VI})$ в $\text{Pu}(\text{IV})$ происходит под действием 0.01 моль/л H_2O_2 в 45%-нлм растворе K_2CO_3 [52].

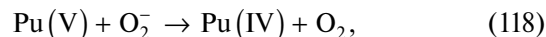
Восстановление $\text{Pu}(\text{V})$ пероксидом водорода изучено в растворе 1 моль/л NaCl в диапазоне pH 7.9–10.8 при 19°C . Кинетика реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Pu}(\text{V})]/dt = k_{116}[\text{Pu}(\text{V})][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^{-1}, \quad (116)$$

где $k_{116} = 6 \times 10^{-11} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ [63]. В растворе протекает реакция



HO_2 депротонируется. Не исключено, что реагирует с $\text{Pu}(\text{V})$



но скорее всего диспропорционируют, образуя H_2O_2 и 2OH^- .

Восстановление $\text{Pu}(\text{V})$ под действием собственного α -излучения исследовано в растворах с ионной силой $I = 1.0 \text{ моль/л}$ (LiClO_4) и pH 1.9–5.2 [55]. По прямолинейным участкам кривых убыли $\text{Pu}(\text{V})$ находили константу скорости нулевого порядка k , затем вычисляли выход восстановления $\text{Pu}(\text{V})$, G , по соотношению

$$G[-\text{Pu}(\text{V})] = k \times 100 T_{1/2} / (0.693 E_\alpha), \quad (119)$$

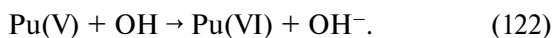
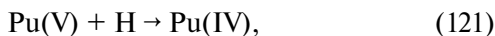
где $T_{1/2} = 2.436 \times 10^4 \text{ лет} = 8.806 \times 10^6 \text{ сут}$, $E_\alpha = 5.15 \text{ МэВ}$ [2]. В табл. 3 даны результаты работы [55].



Таблица 3. Зависимость выходов восстановления Pu(V) от pH

pH _{начальный}	[Pu(V)], ммоль/л	$k \times 10^2$, сутки ⁻¹	G, ион/100 эВ	G, мкмоль/Дж
1.9	34	-1.45	3.59	0.371
2.0	10	-1.3	3.21	0.332
5.2	10	-1.1	2.71	0.280

В растворе идут реакции (117), (118), (120)–(122) и (111), (112).



Выходы продуктов α -радиолиза воды [2]

Частица	+ H	OH	H ₂ O ₂	HO ₂	H ₂
G, мкмоль/Дж	0.057	0.036	0.135	0.021	0.145

Отсюда $G[-\text{Pu(V)}] = G(+\text{H}) + 2G(\text{H}_2\text{O}_2) + G(\text{HO}_2) - G(\text{OH}) = 0.312$ мкмоль/Дж. Опытные значения $G[\text{Pu(V)}]$ близки к расчетной величине. Нужно учесть, при высоком содержании Pu(V) взаимодействует в шпорах с предшественниками H₂, что увеличивает $G[-\text{Pu(V)}]$.

В растворе с pH 5.2 скорость убыли Pu(V) $V = k[\text{Pu(V)}] = 0.011 \times 10^{-2}$ моль·л⁻¹·сут⁻¹ = 1.27×10^{-9} моль·л⁻¹·с⁻¹. С использованием уравнения (116) оценим текущую концентрацию H₂O₂: $V = 6 \times 10^{-11} \cdot 0.01[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.27 \times 10^{-9}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, т.е. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.3 \times 10^{-2}$ моль/л. Скорость образования H₂O₂ $V = d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = G(\text{H}_2\text{O}_2) \times 0.693E\alpha[\text{Pu(V)}]/100T_{1/2}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, здесь $G[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.3$ ион/100 эВ, $T_{1/2}$ в секундах. В результате расчета $V = 0.6 \times 10^{-9}$ моль·л⁻¹·с⁻¹. Действующая концентрация H₂O₂ ниже 10^{-9} моль·л⁻¹. Отсюда следует, что k должна быть больше, чем 6×10^{11} . Такое возможно в случае возникновения H₂O₂ в возбужденном состоянии. Подобное было отмечено в случае α -радиолиза Pu(VI) [60].

Восстановление Pu(IV) пероксидом водорода изучено в работе [63]. В растворе 1.5 моль/л HClO₄, содержащем 7 ммоль/л Pu⁴⁺ и 2.8 ммоль/л H₂O₂, возникает коричневый пероксидный комплекс



После завершения разложения комплекса $[\text{Pu(III)}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$, т.е. прошла реакция



Скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{C}]/dt = k[\text{C}][\text{H}^+], \quad (125)$$

C – комплекс, $k = (1.4 \pm 0.14) \times 10^{-4}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Кинетика образования коричневого комплекса рассмотрена в работе [64].

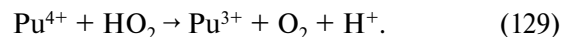
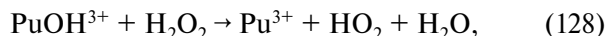
Реакция Pu(IV) с H₂O₂ в растворе HNO₃ изучена в работе [65]. Опыты проводили при ионной силе $I = 2$ (HNO₃ + NaNO₃ или HNO₃ + HClO₄), $[\text{Pu}^{4+}] = 1$ ммоль/л. Стехиометрия – на 1 моль H₂O₂ приходится 2.03 ± 0.15 моль Pu(IV). При $[\text{Pu(IV)}] = 0.44$ – 1.4 ммоль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3$ – 15 ммоль/л и $[\text{NO}_3^-] = \text{const}$ скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = k_{126}[\text{Pu(IV)}][\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}^+], \quad (126)$$

где $k_{126} = (10.1 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ с⁻¹, $I = 2$, 25°C. Влияние [N] описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = k_{127}[\text{Pu(IV)}][\text{H}_2\text{O}_2]/([\text{H}^+][\text{N}]). \quad (127)$$

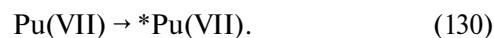
Здесь $k_{127} = 0.20 \pm 0.02$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Кинетическим данным соответствуют реакции



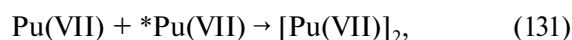
В работе [65] не рассмотрена возможность образования комплекса Pu(IV) с H₂O₂ в растворе HNO₃.

Реакции в сильнощелочных средах

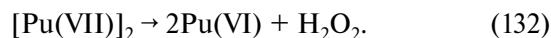
Восстановление Pu(VII) в растворах КОН в отсутствие и в присутствии примесей исследовано в работе [66]. Отмечается, что порядок скорости реакции по $[\text{Pu(VII)}]$ близок к 1.2–1.3, а по $[\text{OH}^-]$ равен –1. В работе [41] показано, что одноэлектронное окисление иона OH⁻ или H₂O ионом Pu(VII) термодинамически невозможно. Предлагается схема реакций [68]. Ион Pu(VII) активируется термическим путем



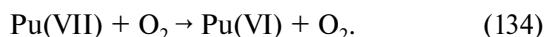
Далее возбужденная частица образует с невозбужденной частицей димер (эксимер)



который распадается с отщеплением двух ионов Pu(VI) и H₂O₂

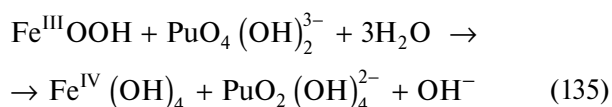


H₂O₂ депротонируется, реакция (76), и участвует в реакциях с Pu(VII) и Pu(VI)

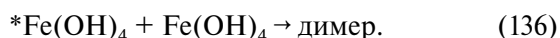


Константа скорости реакции (133) оценивается величиной $(4-5) \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [68].

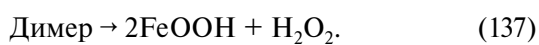
Ускоряют восстановление Pu(VII) микроколичества Fe(III), Cu(II), Ni(II) и нанокочичество Co(III) [66]. Механизм катализа рассмотрен в работе [68]. Гидроксид Fe(III) малорастворим в щелочных средах и образует коллоидные растворы. При контакте иона Pu(VII) с поверхностью коллоидной частицы протекает реакция



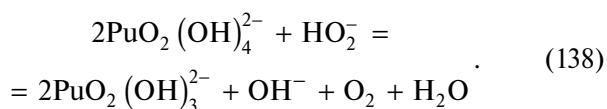
Некоторые молекулы Fe(OH)₄ возбуждаются термически или иным путем, например, в результате столкновения *Pu(VII) с поверхностью коллоидной частицы. Возбужденная молекула Fe(IV) образует с невозбужденной соседней молекулой подобие димера



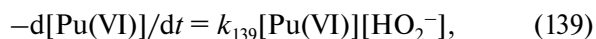
Димер распадается с освобождением H₂O₂



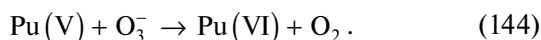
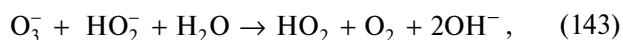
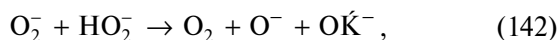
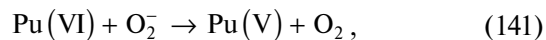
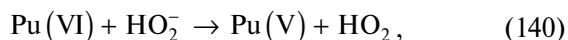
Реакция Pu(VI) с H₂O₂ в растворах щелочей исследована в работе [69]. Стехиометрия реакции при 23°C колеблется от 1.6 до 2, приближаясь к 2 с ростом [Pu(VI)]₀/[H₂O₂] и мало изменяясь при понижении температуры до 10°C. С учетом форм существования Pu(VI) и Pu(V) в щелочном растворе имеет место реакция



Параллельно происходит разложение H₂O₂. Скорость реакции описывается уравнением

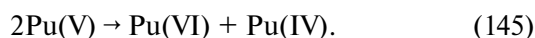


здесь k_{139} — константа скорости реакции (138). В растворе 2–4 моль/л NaOH при 23°C по оценке k составляет $2.5 \times 10^2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Вероятный механизм процесса включает стадии



При добавлении H₂O₂ к выдержанному 4 сут раствору 2 моль/л NaOH, содержащему 1 ммоль/л Pu(VI), скорость восстановления Pu(VI) была ниже, k составляла 5 л/(моль·с). Возможно, это вызвано полимеризацией Pu(VI).

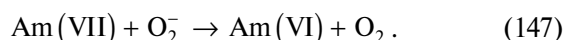
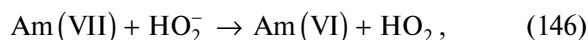
При гамма-радиолизе Pu(VI) в растворах 1.3–6.9 моль/л NaOH образуется тонкодисперсная взвесь и затем осадок гидроксида Pu(IV) [70]. Кроме реакций (67), (46), (140)–(144) и Pu(VI) с e_{aq} протекает реакция



Америций

Окисление Am(III) до Am(IV) пероксидом водорода в среде KOH изучено в работе [72]. Смесь гидроксида Am(III) с H₂O₂ и раствором 10 моль/л KOH либо выдерживали день при обычной температуре, либо нагревали до 90°C. Черный осадок гидроксида Am(IV) отделяли и растворяли в 13 моль/л NH₄F. Спектр раствора показал наличие Am(IV).

Восстановление Am(VII) в щелочной среде протекает подобно восстановлению Pu(VII), т.е. возникает димер, который распадается на H₂O₂ и два иона Am(VI). H₂O₂ реагирует с Am(VII)

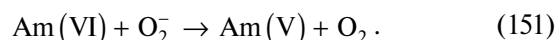
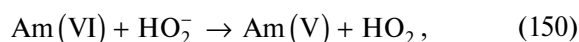


По оценке [68], $k_{146} = (1-4) \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

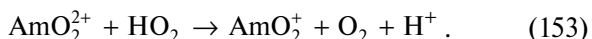
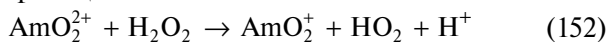
Am(VII) получают в растворе 4 моль/л NaOH при 0°C в результате пропускания смеси O₂–O₃ (50 мг O₃/л). Концентрация Am(VII) достигает 40–60% исходной. Предполагалось, что если повысить содержание O₃ в газовой фазе и в растворе, то увеличится выход Am(VII) [73]. Озон намораживали в ловушке, охлаждаемой жидким N₂. При оттаивании получалась газовая смесь с высоким процентом O₃. Смесь барботировали через щелочной раствор Am(VI). Желтый вначале раствор обесцвечивался, происходило восстановление Am(VI). Шли реакции (148), (149) и депротонирование HO₂



участвует в ряде реакций, в том числе окисляет Am(VI). При большой концентрации O₃ образовавшиеся Ни реагируют и с O₃, и с Am(VI)



Восстановление Am(VI) с пероксидом водорода в кислой среде было исследовано в работе [74]. Протекают реакции

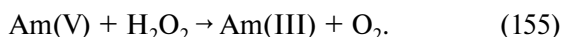


При $I = 1$ моль/л и 25°C в интервале $[\text{H}^+] = 0.01\text{--}0.98$ моль/л скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Am(VI)}]/dt = k_{154}[\text{Am(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2], \quad (154)$$

где $\lg k = (4.592 \pm 0.007) - (0.12 \pm 0.01) \lg[\text{H}^+]$ и при $[\text{H}^+] = 0.98$ моль/л $k = (3.83 \pm 0.52) \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

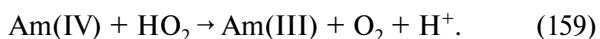
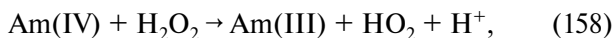
Восстановление Am(V). В слабокислых растворах протекает реакция



Скорость реакции (155) в растворе 0.1 моль/л HClO_4 подчиняется уравнению

$$-d[\text{Am(V)}]/dt = k_{156}[\text{Am(V)}][\text{H}_2\text{O}_2], \quad (156)$$

где $k_{156} = (4.11 \pm 0.42) \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 25°C . Энергия активации составляет 55.2 кДж/моль ($25\text{--}35^\circ\text{C}$) [74]. В обзоре [75] отмечается, что скорость восстановления Am(V) пропорциональна $[\text{HClO}_4]^{-1}$ и зависит от $[\text{Am}^{3+}]/[\text{AmO}_2^+]$ и $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{AmO}_2^+]_0$. Наиболее вероятно, процесс включает стадии (157)–(159) и (29)



В работе [60] показано, что H_2O_2 , возникающий в треках при α -радиолизе, находится в возбужденном состоянии и реагирует с Am(V) быстрее внесенного в раствор H_2O_2 , обеспечивая нулевой порядок по $[\text{Am(V)}]$ на начальном участке при α -радиолизе Am(V) в кислой среде.

Восстановление Am(V) пероксидом водорода ускоряется в присутствии мелкодисперсной платины, нанесенной на силикагель [76].

Восстановление Am(IV). В работе [77] методом импульсного радиолиза была измерена константа скорости реакции (158). Облучали раствор 6 ммоль/л Am(III) при pH 4, насыщенный N_2O и содержащий 1.27 ммоль/л H_2O_2 . Am(IV) исчезает в реакции первого порядка, $k_{158} = 1.4 \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Константы скорости реакции (159) измерены в аэрированных растворах [77]. Видно, что они зависят от pH. Из-за гидролиза Am^{4+} снижается потенциал пары Am(IV)/(III) и, как следствие, уменьшается скорость реакции.

pH	1	2	3.2	4.4
$k_{159} \times 10^{-7}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	6.4	5.8	5.0	2.7

Растворы H_3PO_4 стабилизируют Am(IV), полученный электрохимическим окислением Am(III) на Pt [78–81]. В растворе 2 моль/л H_3PO_4 за 2 ч Am(III) окисляется до Am(VI), в 4–6 моль/л H_3PO_4 образуется смесь Am(IV) и Am(VI), в 10–15 моль/л H_3PO_4 накапливается Am(IV) [80]. В растворах 3–8 моль/л H_3PO_4 Am(IV) большей частью диспропорционирует, в 10–15 моль/л восстанавливается [81]. Убыль описывается уравнением скорости 1-го порядка. В 12 моль/л H_3PO_4 скорость восстановления увеличивается ($\tau_{1/2}$ изменяется от 23 ч до 5 мин) с уменьшением $[\text{Am(IV)}]$ от 2.73 до 0.0357 ммоль/л [79]. Происходящее явление объясняется тем, что при анодном окислении Am(III) происходит также окисление фосфат-ионов, образуется пероксидифосфат. Его гидролиз приводит к появлению H_2O_2 . Количество образующегося H_2O_2 в разных растворах примерно одинаковое, быстро восстанавливается примерно одинаковое количество Am(IV). Но доля восстановленного Am(IV) в единицу времени увеличивается с уменьшением $[\text{Am(IV)}]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены свойства H_2O_2 и его реакции с ионами лантанидов и актинидов. Приведены значения потенциалов пар с участием H_2O_2 в кислых и щелочных растворах. В зависимости от окислительного потенциала иона *f*-элемента и pH H_2O_2 проявляет окислительные или восстановительные свойства. Проанализированы кинетика и механизмы реакций H_2O_2 с лантанидами(II–IV) и с актинидами(III–VII) в кислых, карбонатных и щелочных средах. Ионы *f*-элементов(III–VI) образуют пероксидные комплексы. Пероксогруппа занимает либо 1 координационное место (OON), либо 2 (OO). U(VI) и Np(IV) связывают до 3 пероксогрупп. Реакции окисления или восстановления протекают внутримолекулярно. В случае Yb^{2+} , Sm^{2+} , U^{3+} , Ce^{4+} (в растворе кислоты), Pr(IV) и Am(IV) (в слабокислой среде) бимолекулярные константы скорости составляют $10^5\text{--}n \times 10^6 \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с})$, что превышает скорость замещения пероксогруппами молекулы воды в координационной сфере иона *f*-элемента. Поэтому перенос заряда происходит внешнесферно. Координационные сферы оксалата Ce(IV), Tb(IV) с $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, Np(VI) с NO_3^- замедляют перенос заряда между H_2O_2 и ионом *f*-элемента.

Пероксид водорода, возникающий при радиолизе водных растворов, находится некоторое время в возбужденном состоянии, поэтому реагирует активнее, чем H_2O_2 , внесенный извне.

Представляют определенный интерес реакции H_2O_2 с ионами *f*-элементов в сильно комплексообразующих или неводных (органических) средах. Ждут структурных исследований пероксидные комплексы в растворе и твердые соединения пероксидов *f*-элементов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bratsch S.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18. N1. P. 1–21.
2. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиолит водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. 240 с.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия. 1967. Т. 2. С. 244.
4. Шилов В.П., Юсов А.Б., Перминов В.П. // ХВЭ. 1996. Т. 41. № 8. С. 1266–1271.
5. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
6. Чеповой В.И., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19. № 4. С. 478–482.
7. Шилов В.П. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 4. С. 299–301.
8. Матюха В.А., Милов В.Б., Крот Н.Н., Перминов П.С. // ЖНХ. 1967. Т. 12. № 12. С. 3331–3336.
9. Шилов В.П. // Координац. химия. 1981. Т. 7. № 11. С. 1654–1658.
10. *Shilov V.P., Fedoseev A.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N11. P. 2511–2515.
11. *Wickleder M.S., Fourest B., Dorhout P.K.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Springer, 2010. Vol. 1. P. 52–160.
12. *Golub D., Cohen H., Meyerstein D.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985. N4. P. 641–644.
13. *Baker B.F., Newton T.W.* // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65. N10. P. 1897–1899.
14. *Bhattacharyya P.K., Saini R.D.* // Radiat. Phys. Chem. 1979. Vol. 13. N1/2. P. 57–63.
15. *Elliot A.J., Radamshi S., Pica J.* // Can. J. Chem. 1986. Vol. 64. P. 314.
16. Ананьев А.В., Шилов В.П. // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 2. С. 97–107.
17. Гекстра Г., Кац Дж. // Актиниды / Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца: Пер. с англ. под ред. А.В. Николаева. М.: ИЛ, 1955. С. 111–162.
18. Гуревич А.М., Преображенская Л.Д., Комаров Е.В. // ЖНХ. 1957. Т. 2. № 10. С. 2307–2315.
19. *Sullivan J.C., Gordon S., Cohen D., Mulac W., Schmidt K.H.* // J. Phys. Chem. 1976. Vol. 80. N15. P. 1684.
20. Бессонов А.А., Чарушникова И.А., Шилов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 1. С. 66–69.
21. Бессонов А.А., Никонов М.В., Шилов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 1. С. 70–71.
22. *Grenthe I., Drozdowski J., Fujino T., Buck E.C., Albrecht-Schmitt T.E., Wolf S.F.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Springer, 2006. Vol. 1. P. 253.
23. *Burns P.C., Kubatko K.-A., Signton G., Fryer B.I., Gagnon J.E., Antonio M.R., Soderholm L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44. P. 2135–2139.
24. *Bergener C.S., Sullivan J.C.* // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9. N11. P. 2604–2605.
25. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 3. С. 209–220.
26. Шилов В.П., Федосеев А.М., Пикаев А.К. // Изв. АН СССР. 1982. № 4. С. 940–942.
27. *Dukas E.K., Burney G.A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. Vol. 24. N7. P. 899–902.
28. Фейхи Д. // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова, Н.Н. Крота. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 461–518.
29. Ротманов К.В., Андрейчук Н.Н. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 6. С. 512–517.
30. Колтунов В.С., Куликов И.А., Марченко В.И., Милованова А.С. // Радиохимия. 1980. Т. 22. № 6. С. 833–839.
31. *Yoshida Z., Johnson S.G., Kimura T., Krsul J.R.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 2. P. 699–812.
32. Перминов П.С., Федоров С.Г., Матюха В.А., Милов В.В., Крот Н.Н. // ЖНХ. 1968. Т. 13. С. 473–478.
33. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 3. С. 232–235.
34. Шилов В.П., Астафурова Л.Н., Гарнов А.Ю., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 3. С. 231–233.
35. *Musicas C.* // J. Radiochem. Radioanal. Lett. 1970. Vol. 4. N6. P. 347–354.
36. Новиков Ю.П., Иванова С.А., Безрогова Е.В., Немодрук А.А. // ЖАХ. 1972. Т. 27. № 8. С. 1512–1516.
37. *Musicas C.* // J. Chim. Phys. Phys. – Chim. Biol. 1974. Vol. 71. N2. P. 197–202.
38. Крот Н.Н., Шуйская Л.Г. // Радиохимия. 1971. Т. 13. № 1. С. 79–83.
39. Шилов В.П. // Радиохимия. 1979. Т. 21. № 3. С. 449–450.
40. Шилов В.П., Юсов А.Б., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 6. С. 512–516.
41. Шилов В.П. // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 10. С. 1915–1917.
42. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // ХВЭ. 1996. Т. 30. № 4. С. 255–258.
43. Шилов В.П., Гоголев А.В., Пикаев А.К. // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 4. С. 311–315.
44. *Zielen A.J., Sullivan J.C., Cohen D., Hindman J.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. N21. P. 5632–5635.
45. Справочник химика. М.; Л., 1964. Т. 3. С. 109.
46. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2010. Т. 52. № 3. С. 234–237.

47. *Gogolev A.V., Shilov V.P., Pikaev A.K.* // *Mendeleev Commun.* 1996. P. 127.
48. *Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К.* // *ХВЭ.* 1998. Т. 32. № 2. С. 101–105.
49. *Малкова Н.Н., Матюха В.А., Афонасьева Т.В., Крот Н.Н.* // *Радиохимия.* 1986. Т. 28. № 3. С. 328–334.
50. *Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н.* // *Радиохимия.* 1992. Т. 34. № 1. С. 120–125.
51. *Конник Р.* // *Актиниды* / Под ред. Г. Сиборга, Дж. Каца: Пер. с англ. под ред. А.В. Николаева. М.: ИЛ, 1955. С. 188–252.
52. *Ghosh-Mazumdar A.S., Vandyanathan S.* // *Radiochim. Acta.* 1973. Vol. 19. № 4. P. 165.
53. *Суслов Ю.П., Рамазанов Л.М., Боровинский В.А.* // *Радиохимия.* 1981. Т. 23. № 5. С. 721–726.
54. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М.* // *Радиохимия.* 2018. Т. 60. № 3. С. 211–212.
55. *Newton T.W., Hobart D.E., Palmer P.D.* // *Radiochim. Acta.* 1986. Vol. 39. N3. P. 139.
56. *Bondietti E.A., Trabalka J.R.* // *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1980. Vol. 42. N3. P. 169–176.
57. *Delegard C.H.* // *Radiochim. Acta.* 1987. Vol. 41. N1. P. 11–21.
58. *Musicas C.* // *J. Radiochem. Radioanal. Lett.* 1971. Vol. 7. N5–6. P. 375–379.
59. *Lesigne B.* // *Rapp. CEA.* 1967. N3168. P. 34.
60. *Шилов В.П., Федосеев А.М., Гоголев А.В.* // *Радиохимия.* 2012. Т. 54. № 5. С. 419–421.
61. *Nash K., Noom M.E., Fried S.* // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1980. Vol. 16. N1. P. 33–35.
62. *Newton T.W.* // *Advances in Plutonium Chemistry 1967–2000.* La Grande Park, Illinois, USA: Am. Nucl. Soc., 2002. Ch. 3. P. 24.
63. *Ghosh-Mazumdar A.S., Natarajan P.R., Vandyanathan S.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32. N10. P. 3363–3367.
64. *Ekstrom A., McLaren A.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. Vol. 34. N3. P. 1009–1016.
65. *Колтунов В.С., Куликов И.А., Керманова Н.М., Никушова Л.К.* // *Радиохимия.* 1981. Т. 23. № 3. С. 462–465.
66. *Комков Ю.А., Крот Н.Н.* // *Радиохимия.* 1970. Т. 12. № 2. С. 227–232.
67. *Ананьев А.В., Шилов В.П.* // *Радиохимия.* 2008. Т. 50. № 2. С. 110–111.
68. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Пикаев А.К.* // *ХВЭ.* 1998. Т. 32. № 5. С. 395–396.
69. *Шилов В.П., Буданцева Н.А.* // *Радиохимия.* 1998. Т. 40. № 6. С. 546–549.
70. *Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К.* // *ХВЭ.* 1997. Т. 31. № 1. С. 129–132.
71. *Buijs K., Louwrier K.P.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. Vol. 28. N10. P. 2463–2464.
72. *Шилов В.П., Николаевский В.Б., Крот Н.Н.* // *Радиохимия.* 1995. Т. 37. № 1. С. 32.
73. *Woods M., Cain A., Sullivan J.C.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. Vol. 36. N11. P. 2605–2607.
74. *Зайцев А.А., Косяков В.Н., Рыков А.Г., Соболев Ю.П., Яковлев Г.Н.* // *Радиохимия.* 1960. Т. 2. № 3. С. 348–350.
75. *Шульц У., Пеннеман Р.* // *Химия актиноидов* / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Мир, 1997. Т. 2. С. 407–488.
76. *Тананаев И.Г., Шилов В.П., Крот Н.Н.* // *Радиохимия.* 1986. Т. 28, № 1. С. 92–94.
77. *Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И.* // *ДАН СССР.* 1977. Т. 232. № 2. С. 387–390.
78. *Yanir E., Givon M., Marcus Y.* // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1969. Vol. 5. N5. P. 369–372.
79. *Мясоедов Б.Ф., Лебедев И.А., Михайлов В.М.* // *ДАН СССР.* 1973. Т. 211. № 6. С. 1351–1353.
80. *Myasoevov B.F., Milyukova M.S., Lebedev I.A., Litvina M.N., Frenkel V. Ya.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. Vol. 37. N6. P. 1475–1478.
81. *Лебедев И.А., Милукова М.С., Френкель В.Я., Литвина М.Н., Мясоедов Б.Ф., Михайлов В.М.* // *Радиохимия.* 1976. Т. 18. № 4. С. 652–658.

Hydrogen Peroxide in the Chemistry of *f*-Elements

V. P. Shilov*, A. M. Fedoseev**, and B. F. Myasoedov***

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, kopr. 4, Moscow, 119071 Russia
e-mail: *ShilovV@ipc.rssi.ru, **A.Fedosseev@gmail.com, ***Bfmyas@mail.ru*

Received January 22, 2024; revised April 1, 2024; accepted April 8, 2024

The properties of H_2O_2 and its reactions with lanthanide and actinide ions are considered. The potential values of pairs involving H_2O_2 in acidic and alkaline solutions are given. Depending on the oxidative potential of the *f*-element ion and pH, H_2O_2 exhibits oxidizing or reducing properties. The kinetics and mechanisms of reactions of H_2O_2 with lanthanides(II–IV) and with actinides(III–VII) in acidic, carbonate, and alkaline media have been analyzed. Ions of *f*-elements(III–VI) form peroxide complexes. The peroxo group occupies either one (OOH) or two (OO) coordination sites. U(VI), Np(IV) binds up to 3 peroxo groups. Oxidation or reduction reactions occur intramolecularly. In the case of Yb^{2+} , Sm^{2+} , U^{3+} , Ce^{4+} (in an acid solution), Pr(IV) and Am(IV) (in a weakly acidic medium), the bimolecular rate constants are $10^5 - n \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol s})$, which exceeds the rate of ligand exchange in the coordination sphere of the *f*-element ion. Therefore, charge transfer occurs in the outer sphere. Coordination spheres of Ce(IV) oxalate, Tb(IV) with $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, and Np(VI) with Nslow down the charge transfer between H_2O_2 and the *f*-element ion. H_2O_2 arising during the radiolysis of aqueous solutions is in an excited state and is more active than H_2O_2 introduced from the outside. Of particular interest are the reactions of H_2O_2 with ions of *f*-elements in strongly complexing or nonaqueous (organic) media, as well as structural studies of solid compounds of peroxides of *f*-elements.

Keywords: hydrogen peroxide, aqueous solutions, lanthanides, actinides, redox reactions, kinetics, reaction mechanisms

УДК 548.31

СТРУКТУРА И ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТРИС(МОНОИОДАЦЕТАТО)УРАНИЛАТА НАТРИЯ© 2024 г. В. Н. Сережкин^а, М. С. Григорьев^б, Д. С. Митина^а,
В. Ю. Лосев^а, Л. Б. Сережкина^{а,*}^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Получена 11.02.2024, после доработки 01.04.2024, принята к публикации 08.04.2024

Проведены синтез, рентгеноструктурное и ИК спектроскопическое исследование кристаллов $\text{NaUO}_2(\text{mia})_3$ (I), где mia – моноиодацетат-ион CH_2ICOO^- . Уранилсодержащим комплексам $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ в структуре отвечает кристаллохимическая формула $\text{A}(\text{B}^{\text{OI}})_3$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{\text{OI}} = \text{mia}$. С помощью координационных последовательностей проведен анализ особенностей 3D каркаса, реализующегося в структуре кристаллов I и содержащего по 8 кристаллографически неэквивалентных атомов U и Na. Проведены полуэмпирический расчет и сопоставление рассчитанных и экспериментальных частот колебаний в ИК спектре I.

Ключевые слова: уранил, иодацетаты, комплексы, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирхле, ИК спектры.

DOI: 10.31857/S0033831124030021

На примере комплексов уранила с иодсодержащими анионами некоторых ароматических [1, 2] или алифатических [3, 4] карбоновых кислот было установлено, что галогенные связи $\text{U}=\text{O}\cdots\text{I}-\text{C}$ играют важную роль в организации супрамолекулярной структуры соединений $\text{U}(\text{VI})$. Однако при этом не обсуждалось влияние замещения атомов водорода карбоксилат-ионов атомами иода на симметрию и свойства образующихся кристаллов. Как известно, первым карбоксилатсодержащим соединением уранила, для которого была установлена структура кристаллов, явился триацетатуранилат натрия [5]. Именно поэтому основной целью данной работы явилось исследование строения и некоторых свойств впервые полученного $\text{NaUO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3$ (I), в каждом ацетат-ионе которого один атом водорода метильной группы замещен атомом иода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I. К 10 мл водного раствора моноиодуксусной кислоты (0.781 г, 4.2 ммоль) добавляли оксид урана(VI) (0.200 г, 0.7 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Затем приливали 5 мл водного раствора гидроксида натрия (0.056 г, 1.4 ммоль). Полученный раствор (pH 2) оставляли для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной

температуре. Через 6–8 дней выделялись желтые пластинчатые кристаллы. Для определения содержания урана в полученных кристаллах использовали гравиметрический анализ [6], основанный на осаждении из водного раствора пероксида уранила с его дальнейшим прокаливанием при 800°C, весовой форма U_3O_8 .

Найдено, %: U 28.2.

Для $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$ вычислено, %: U 28.1. Выход около 67%.

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Каппа Apex II. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [7]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [8]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97 [9]) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018/3 [10] по F^2 по всем данным. Атомы U, I и Na уточняли анизотропно, O и C – изотропно. Один из атомов I разупорядочен по двум позициям. Атомы H введены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности для кристаллов приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов координационных полиэдров (КП) части атомов U и Na указаны в табл. 2 и 3. Координационные числа (КЧ) атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [11]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 2332197.

ИК спектры записаны на ИК Фурье спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области 500–4000 см⁻¹. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы **I** относятся к пространственной группе $P2_1$ моноклинной сингонии, в которой любые

атомы могут располагаться только по общим двукратным позициям $2(a)$ с точечной симметрией C_1 . В структуре содержится восемь кристаллографически независимых атомов U(VI). По данным метода пересекающихся сфер [11], все они имеют КЧ 8 и образуют КП UO_8 в виде гексагональных бипирамид (рис. 1). На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода практически линейных и равноплечных ионов UO_2^{2+} , для которых $d(U=O)$ лежат в области 1.744–1.798 Å (в среднем 1.77(2) Å). В качестве примера в табл. 2 указаны характеристики КП атомов U1 и U2. В экваториальной плоскости всех бипирамид находятся атомы кислорода трех бидентатно-циклических моноиодацетат-ионов CH_2ICOO^- (mia). По отношению к атомам U(VI) все 24 кристаллографически неэквивалентных аниона mia имеют одинаковый тип координации $B^{01}-4$, поэтому одноядерным урансодержащим комплексам $[UO_2(mia)_3]^-$ соответствует кристаллохимическая формула $A(B^{01})_3$, где $A = U$, $B^{01} = mia$ [12]. Экваториальные связи U–O

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $Na[UO_2(CH_2ICOO)_3]$

Параметр	Значение
Сингония, пространственная группа, Z	Моноклинная, $P2_1$, 16
a , Å	13.581(2)
b , Å	17.853(3)
c , Å	28.009(5)
β , град	101.437(6)
V , Å ³	6656.3(19)
D_x , г/см ³	3.384
μ , мм ⁻¹	15.369
$F(000)$	5888
T , К	100(2)
Излучение, λ , Å	MoK $_{\alpha}$, 0.71073
Размер образца, мм	0.08 × 0.06 × 0.06
θ_{max} , град	27.499
Область h, k, l	–17 < h < 17 –23 < k < 22 –36 < l < 35
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	85159/29034 0.1114/18610
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	819
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)]$
Факторы недостоверности:	
wR_2 по N_1	0.1224
R_1 по N_2	0.0630
S	0.973
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, э/Å ³	2.707/–2.015

Таблица 2. Основные длины связей d и валентные углы ω полиэдров UO_8 в структуре $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \% *$	Угол	$\omega, \text{град}$
Гексагональная бипирамида U1O_8				
U1–O1	1.753(17)	21.98	O1 U1 O2	179.4(10)
U1–O2	1.779(17)	21.69	O22 U1 O21	53.0(6)
U1–O18	2.45(2)	9.65	O18 U1 O19	67.3(7)
U1–O22	2.459(19)	9.46	O21 U1 O20	67.0(6)
U1–O21	2.46(2)	9.45	O19 U1 O20	52.9(7)
U1–O19	2.47(2)	9.32	O18 U1 O17	53.6(6)
U1–O20	2.470(19)	9.38	O22 U1 O17	66.3(7)
U1–O17	2.49(2)	9.08		
Гексагональная бипирамида U2O_8				
U2–O3	1.764(19)	22.00	O4 U2 O3	179.3(9)
U2–O4	1.777(19)	21.83	O27 U2 O28	53.0(6)
U2–O23	2.467(19)	9.64	O23 U2 O24	52.7(6)
U2–O25	2.471(17)	9.63	O25 U2 O24	68.4(6)
U2–O27	2.476(18)	9.49	O25 U2 O26	52.3(6)
U2–O28	2.496(18)	9.32	O27 U2 O26	66.7(6)
U2–O24	2.50(2)	9.20	O23 U2 O28	68.1(6)
U2–O26	2.509(19)	8.90		

*Здесь и далее Ω — телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

Таблица 3. Основные характеристики связей в полиэдрах NaO_6 и NaO_5I в структуре $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%$	Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%$
Na1			Na2		
Na1–O22	2.31(2)	18.26	Na2–O37	2.28(2)	18.52
Na1–O25	2.38(2)	16.36	Na2–O21	2.30(2)	17.85
Na1–O17	2.39(2)	17.56	Na2–O20	2.33(2)	18.33
Na1–O48	2.42(2)	16.33	Na2–O30	2.35(2)	18.75
Na1–O24	2.54(2)	14.18	Na2–O36	2.78(3)	11.84
Na1–O49	2.65(2)	14.89	Na2–I7	3.196(11)	9.08

в полиэдрах UO_8 лежат в диапазоне 2.437–2.558 $\text{\AA}$, среднее – 2.48(3) $\text{\AA}$ (табл. 2). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана(VI) в **I** находится в диапазоне 9.34–9.61 $\text{\AA}^3$ (в среднем 9.5(1) $\text{\AA}^3$) и в пределах 2σ согласуется со средней величиной 9.2(2) $\text{\AA}^3$ для атомов U(VI) в КП UO_n ($n = 5-8$) [13].

Из двух показанных атомов иода верхний (I3) входит в состав иона $\text{m}ia$, который координирован к атомам U и Na только двумя атомами кислорода и реализует бидентатный тип координации $\text{B}^{21}-4$. Ион $\text{m}ia$, который содержит нижний атом (I7), проявляет по отношению к атомам U и Na тридентатный тип координации $\text{T}^{12}-45$ (IO_2), где в соответствии с [14] в круглых скобках указана природа всех

донорных атомов лиганда, а число 45 указывает, что при координации возникают 4- и 5-членный циклы.

Восемь кристаллографически неэквивалентных ионов натрия в **I** имеют КЧ 6 и образуют искаженные октаэдры NaO_6 или NaO_5I (в случае Na2 и Na7), все атомы кислорода которых входят в состав ионов $\text{m}ia$ и координированы катионами уранила (рис. 1). В качестве примера в табл. 3 указаны характеристики КП атомов Na1 и Na2. Поскольку связи Na–I (3.20–3.23 $\text{\AA}$) существенно длиннее, чем связи Na–O (2.26–2.78 $\text{\AA}$), то объем ПВД шести атомов Na, координированных только атомами O, изменяется от 13.5 до 16.0 $\text{\AA}^3$ (среднее 14.7(9) $\text{\AA}^3$) и значительно меньше, чем в случае двух КП NaO_5I (17.7–18.1 $\text{\AA}^3$).

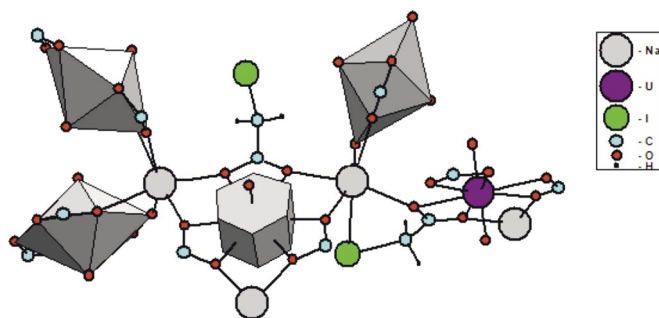


Рис. 1. Фрагмент 3D структуры **I**, включающий пять ионов уранила, три иона Na^+ и 15 анионов m^{ia} . Для центрального атома U(VI) показан ПВД, имеющий форму гексагональной призмы, а для остальных изображены эквивалентные КП UO_8 в виде гексагональной бипирамиды. Для двух ионов m^{ia} комплексов $[\text{UO}_2(\text{m}^{\text{ia}})_3]^-$ показаны все атомы, включая атомы иода и группы CH_2 , а для остальных для упрощения рисунка указаны только атомы карбоксильных групп OCO . Любой комплекс $[\text{UO}_2(\text{m}^{\text{ia}})_3]^-$ за счет атомов кислорода трех ионов m^{ia} связывает три иона Na^+ (например, комплекс, для которого изображен ПВД атома урана). Каждый ион Na^+ образует искаженный октаэдр NaO_6 (показан слева) или NaO_5I (справа). Атомы кислорода октаэдров NaO_6 принадлежат шести разным ионам m^{ia} . В октаэдрах NaO_5I атомы кислорода принадлежат пяти разным ионам m^{ia} , один из которых образует также дополнительную связь Na—I (табл. 3).

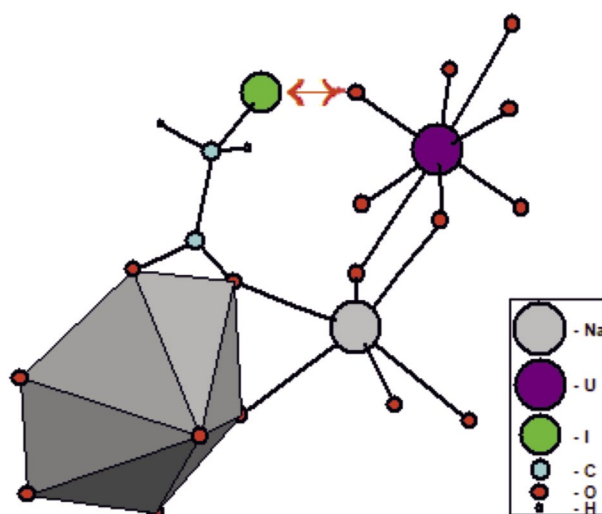


Рис. 2. Фрагмент структуры **I**, демонстрирующий внутримолекулярный контакт $\text{I}\cdots\text{O}$, которому соответствует грань ПВД седьмого ранга, проходящая через центр показанной двусторонней стрелки перпендикулярно оси ее распространения. Ранг грани (РГ) указывает минимальное число химических связей, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань.

Отметим, что по данным трех независимых определений структуры кристаллов $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (**II**) [5, 15, 16], зарегистрированных в базе [17] с кодами NAUACE, NAUACE01 и NAUACE02, они содержат только по одному независимому атому U и Na , которые образуют КП UO_8 и NaO_6 соответственно в виде гексагональной бипирамиды и октаэдра. Объемы ПВД атомов U и Na в **II** в среднем равны $9.32(9)$ и $14.4(3) \text{ \AA}^3$, что хорошо согласуется с аналогичными данными для **I**.

В структуре **I**, как и в **II**, каждый комплекс $[\text{UO}_2(\text{m}^{\text{ia}})_3]^-$ связан с тремя ионами Na^+ , тогда как каждый ион натрия связан с тремя соседними урансодержащими комплексами (рис. 1). В итоге возникает 3D каркас, специфику которого можно охарактеризовать координационными последовательностями $\{C_p^N\}$ [18], указывающими число (C_p) атомов металла A , которые связаны с базисным атомом всеми мостиковыми лигандами первой ($N = 1$), второй ($N = 2$) и последующих координационных сфер. Согласно полученным данным, для пяти первых координационных сфер в более простой структуре **II**, которая содержит всего один кристаллографический сорт атомов U , $\{C_p^5 = 6, 24, 48, 86, 138\}$. В то же время в 3D каркасе структуры **I**, имеющем восемь кристаллографически разных атомов U , реализуется три разных топологических типа атомов с разными наборами $\{C_p^5\}$. Так, для атомов U1 и U5 $\{C_p^5 = 6,$

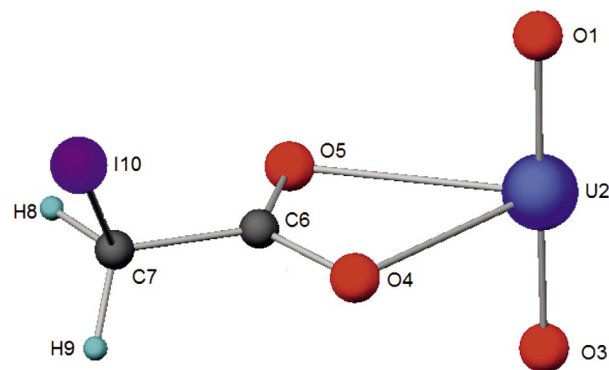


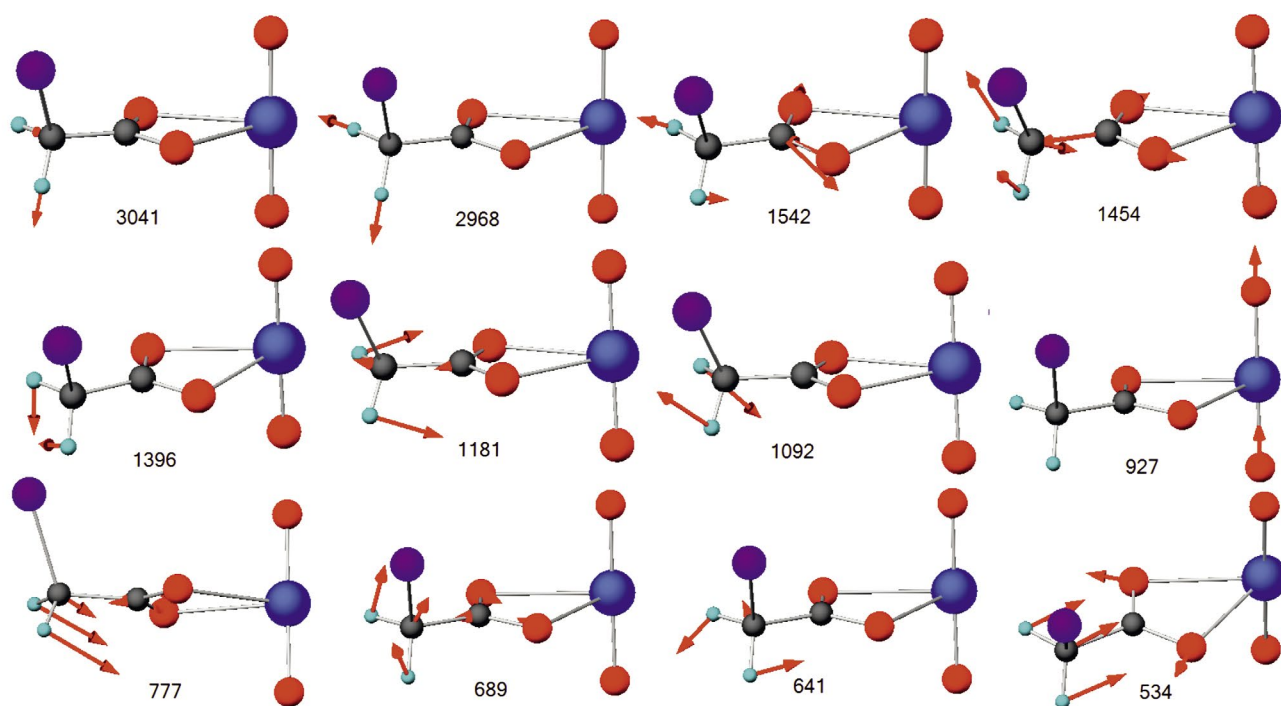
Рис. 3. Нумерация атомов в группировке, выбранной для расчета ИК спектра.

$20, 44, 80, 132\}$, для U2 и U8 $\{C_p^5 = 6, 16, 44, 76, 128\}$, а для $\text{U3}, \text{U4}, \text{U6}$ и U7 $\{C_p^5 = 6, 17, 45, 78, 127\}$.

Если обсуждаемый каркас характеризовать с помощью наборов $\{C_p^5\}$ для атомов Na , то оказывается, что для каркасной кубической структуры $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, которая имеет один кристаллографический сорт атомов Na , набор $\{C_p^5\}$ совпадает с установленным для атомов U . В то же время для моноклинной структуры **I**, содержащей восемь кристаллографически разных атомов Na , ситуация существенно отличается. Атомы Na , подобно атомам U , также разбиваются на три топологически неэквивалентные совокупности, каждой из которых отвечает уникальный набор $\{C_p^5\}$. Так, для $\text{Na1}, \text{Na3}, \text{Na4}$ и Na6 $\{C_p^5 = 6, 19, 45, 81, 131\}$, для Na2 и Na7

Таблица 4. Рассчитанные частоты ν_p , интенсивности $(D/\text{\AA})^2$, распределение потенциальной энергии колебаний (РПЭ,%), экспериментальные частоты ν_s и их отнесение

$\nu_s, \text{см}^{-1}$	$\nu_p, \text{см}^{-1}$	$(D/\text{\AA})^2$	РПЭ (нумерация атомов указана на рис. 5)	Отнесение
526 сл.	534.1	0.10	(O4–C6–O5) 43%, (C7–C6) 29%	$\delta(\text{CO}_2)_{\text{sciss}}$
620 сл.	641.1	0.26	(C6–C7–H9) 37%, (C6–C7–H8) 37%	$\delta(\text{C–HC})_{\text{rock}}$
688 с.	689.4	0.2	(C7–I10) 62%, (O4–C6–O5) 10%	$\nu(\text{C–I}), \delta(\text{CO}_2)_{\text{sciss}}$
781 сл.	777.3	0.01	(C7–C6) 30%, (O5–C6) 19%, (C7–I10) 15%	$\nu(\text{C–C}), \nu(\text{C–O})$
925 с.	927.4	0.28	(O3–U2) 50%, (O1–U2) 49%	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
1092 сл.	1092.2	0.03	(H8–C7–I10) 41%, (H9–C7–I10) 39%	$\delta(\text{CHI})_{\text{twist}}, \delta(\text{CHI})_{\text{rock}}$
1171 ср.	1181.4	0.09	(H8–C7–H9) 22%, (C6–C7–H9) 17%, (C6–C7–H8) 14%, (O5–C6) 13%	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{twist}}, \delta(\text{CH}_2)_{\text{rock}}$
1400 ср.	1396.1	0.41	(H8–C7–H9) 55%, (H8–C7–I10) 13%, (H9–C7–I10) 13%	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{sciss}}, \delta(\text{I–C–H})$
1445 с.	1454.9	1.33	(O4–C6–O5) 42%, (C7–C6) 34%	$\nu_s(\text{COO}), \nu_s(\text{C–C}),$ $\delta(\text{CO}_2)_{\text{sciss}}$
1545 с.	1542.7	1.01	(O4–C6) 59%, (O5–C6) 35%	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
2974 сл.	2968.4	0.2	(C7–H9) 50%, (C7–H8) 49%	$\nu_s(\text{C–H})$
3043 сл.	3041.5	0.33	(C7–H8) 50%, (C7–H9) 49%	$\nu_{\text{as}}(\text{C–H})$

**Рис. 4.** Векторы смещения атомов для рассчитанных колебаний. Приведенные числа указывают значения частот ν_p .

$\{C_p^5 = 6, 18, 46, 82, 128\}$, а для Na5 и Na8 $\{C_p^5 = 6, 16, 48, 76, 136\}$. Как видно, все обнаруженные наборы $\{C_p^5\}$ для атомов U и Na в реализующемся каркасе структуры **I** различаются. Это является следствием ряда причин, важнейшей из которых является специфика кристаллоструктурной роли атомов металла.

Так, если химически идентичные, но кристаллографически разные атомы играют одинаковую роль в организации 3D каркаса, то они могут оказаться топологически эквивалентными в структуре вещества, что проявляется в совпадении их наборов $\{C_p^5\}$. Наглядным примером такого рода могут служить

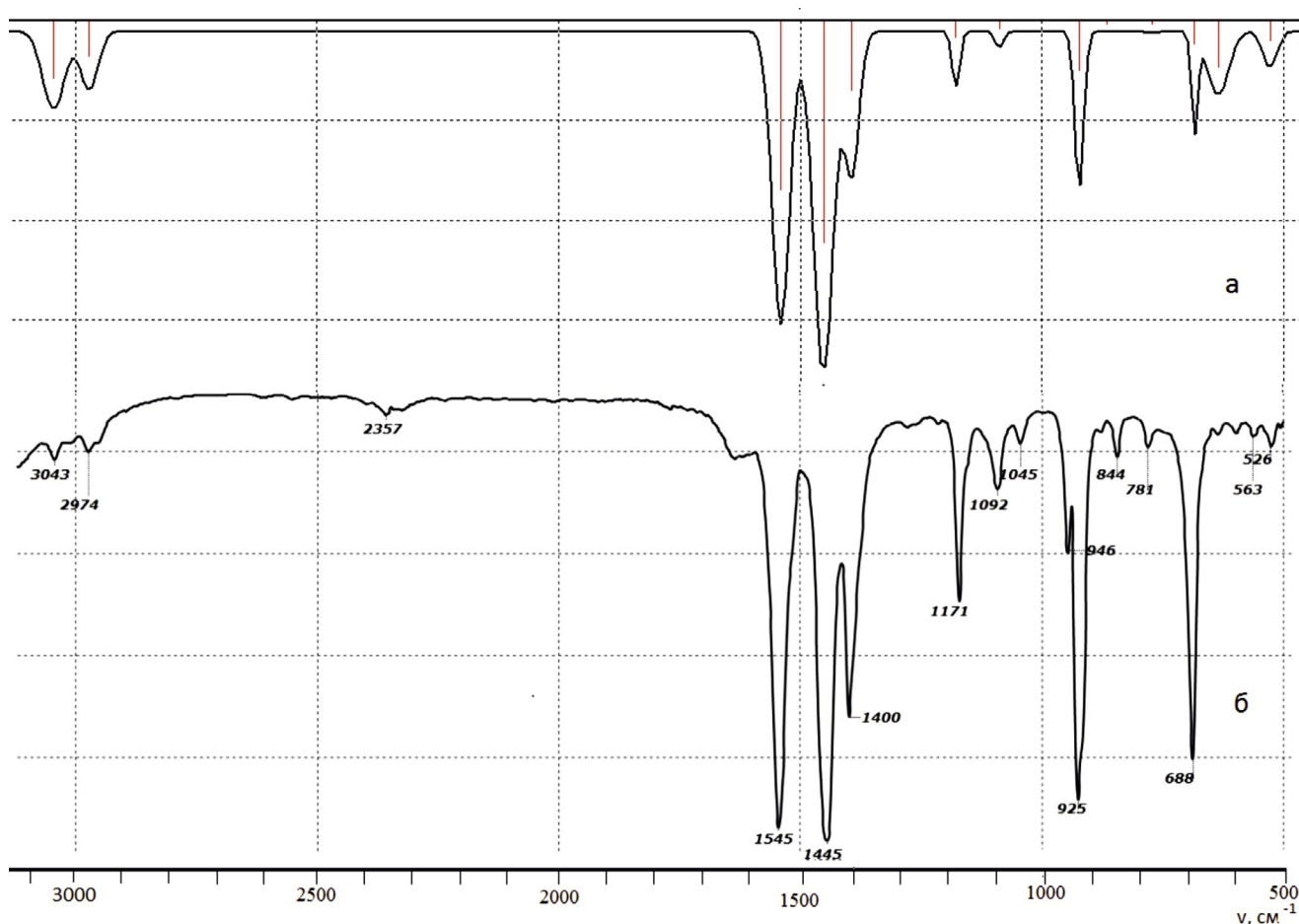


Рис. 5. Теоретический (а) и экспериментальный (б) ИК-спектры $\text{NaUO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3$. Отрезки красного цвета отвечают рассчитанным частотам и интенсивностям колебаний.

атомы Na2 и Na7, которые имеют одинаковый состав и форму КП – NaO_5I , и, как следствие, одинаковые наборы $\{C_p^5\}$.

Другим примером могут служить атомы U1 и U5, для которых наборы $\{C_p^5\}$ идентичны. Детальный анализ, проведенный с помощью молекулярных ПВД, показал, что ионы UO_2^{2+} , в составе которых присутствуют именно U1 или U5, принимают участие в образовании относительно прочных галогенных связей $\text{C—I}\cdots\text{O=U}$. В таких связях $d(\text{I}\cdots\text{O}) \approx 3.14\text{--}3.44 \text{ \AA}$ составляет от 89.7 до 98.3% суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [19], а телесный угол Ω , под которым грань O/I «видна» из ядра атома I или O, лежит в диапазоне 14–10% от полного телесного угла, равного 4π ср. При этом угол $\text{C—I}\cdots\text{O}$ находится в диапазоне $150^\circ\text{--}152^\circ$, а общая грань ПВД атомов, образующих контакт $\text{I}\cdots\text{O}$, является гранью седьмого ранга (рис. 2 [20]). Отметим, что в I, как и в ряде других соединений U(VI) с ароматическими [1, 2] или алифатическими иодосодержащими карбоксилат-ионами [3, 4], в галогенных связях $\text{Y}\cdots\text{I—C}$ в роли акцептора Y выступает один из двух атомов кислорода иона уранила.

Одним из следствий образования связей $\text{U=O}\cdots\text{I—C}$ является потенциальная неравноплечность иона уранила. Однако различие длины связей U=O в ионах уранила, участвующих в галогенных связях, невелико и поэтому в пределах 3σ они обычно совпадают. Так, в I для атомов U1 или U5 различие длины связей $\text{U=O} \leq 0.030 \text{ \AA}$, а 2σ для них равно $0.034 \text{ \AA}$ (табл. 2).

Для интерпретации частот колебаний в ИК спектре I с помощью программы IR-spectr-3.1 [21], созданной авторами с использованием алгоритмов, описанных в [22], осуществлен полуэмпирический расчет колебательного спектра. Для построения колебательной модели были выбраны ион уранила и моноиодацетатная группа одного из фрагментов $\text{UO}_2(\text{mia})_3^-$, включающего атомы U4 и I12. Нумерация всех атомов в группировке, выбранной для расчета ИК спектра, приведена на рис. 3.

В табл. 4 приведены рассчитанные частоты ν_p , интенсивности $(D/\text{\AA})^2$, распределение потенциальной энергии колебаний (РПЭ, %), экспериментальные частоты ν_s и их отнесение.

На рис. 4 показаны формы колебаний иодацетатной и уранильной групп для каждой рассчитанной частоты.

На основании рассчитанных частот и интенсивностей была построена теоретическая спектральная кривая. При ее построении полуширины полос поглощения определялись из экспериментального спектра поглощения. Сопоставление теоретической и экспериментальной спектральных кривых приведено на рис. 5.

Наблюдаемое хорошее согласие теоретического ИК спектра с экспериментальным позволяет провести отнесение полос поглощения экспериментального спектра (табл. 4). Как следует из расчета, при 3043 и 2974 см^{-1} проявляются высоко характеристические антисимметричные и симметричные валентные колебания связей C—H моноиодацетатной группы. Согласно полученным данным, сильная полоса поглощения в экспериментальном спектре с пиком 1545 см^{-1} относится к антисимметричному валентному колебанию —COO карбоксильной группы. Интенсивная полоса в области 1445 см^{-1} спектра формируется взаимодействием симметричных валентных колебаний группы —COO, связей C—C и деформационного ножничного колебания —CO₂. Как следует из расчета, полоса средней интенсивности при 1400 см^{-1} экспериментального спектра соответствует деформационному ножничному колебанию угла —CH₂ с небольшим вкладом от деформационных колебаний углов I—C—H. Согласно теоретическому расчету, две полосы средней интенсивности с частотами 1172 и 1095 см^{-1} соответствуют деформационным веерному и крутильному колебаниям с участием групп CH₂ и CH₃. Полоса с частотой 925 см^{-1} экспериментального спектра соответствует антисимметричному валентному колебанию связей U—O уранильной группы. Как показывает расчет, полоса спектра с частотой 781 см^{-1} сформирована комбинацией валентных колебаний связи C—C и двух связей C—O с почти одинаковыми вкладами. Сильная полоса экспериментального спектра с частотой 688 см^{-1} формируется колебанием связи C—I с небольшим участием ножничного колебания —CO₂. Слабая полоса с частотой 620 см^{-1} возникает вследствие маятникового деформационного колебания связей C—H. Слабая полоса с частотой 526 см^{-1} отвечает ножничному деформационному колебанию группы —CO₂.

Данные о структуре кристаллов **I** могут служить наглядной иллюстрацией пятого правила Полинга (правило экономичности или парсимонии) [23], которое на примере диссимметризации карбоксилат-ионов при переходе от Na[UO₂(CH₃COO)₃] (**II**) к Na[UO₂(CH₂ICOO)₃] (**I**) показывает, что число кристаллохимически неэквивалентных компонентов структуры стремится к оптимальному минимуму.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что именно благодаря появлению в составе

ацетат-ионов атомов иода анионы *mia* получили возможность образовывать в структуре **I** не только связи Na—O, но и связи Na—I (рис. 1). Кроме того, ионы *mia* могут также образовывать галогенные связи C—I...O=U, в которых роль акцептора играет один из двух атомов кислорода иона уранила (рис. 2). В итоге, несмотря на идентичный стехиометрический состав, кристаллы Na[UO₂(L)₃] в зависимости от природы L (ацетат **II** или моноиодацетат **I**) существенно различаются строением. Так, при переходе от **II** к **I** симметрия кристаллов понижается от кубической (пространственная группа *P*₂₁³) до моноклинной (пространственная группа *P*₂₁), при этом число формульных единиц в элементарной ячейке увеличивается в 4 раза (от 4 до 16). Количество кристаллографически независимых атомов в ячейке растет от 11 до 200, в том числе атомов U (или Na) — от 1 до 8, а вместо одного кристаллографически независимого ацетат-иона в **II** в структуре **I** присутствует 24 кристаллографически разных иона *mia*. Отметим, что подавляющее большинство из них координированы к атомам U и Na только двумя атомами кислорода и реализуют такой же бидентатный тип координации *B*²¹—4, как и ацетат-ионы в структуре **II**. Всего два из четырех оставшихся ионов *mia* (именно они участвуют в образовании связей Na—I) в соответствии обозначениями [14] проявляют по отношению к атомам U и Na тридентатный тип координации *T*¹²—45 (IO₂) (рис. 1). Указанные различия отражаются и на рассмотренных выше особенностях координационных последовательностей в 3D каркасах, которые реализуются в структурах **II** и **I**. Именно в соответствии с правилом экономичности Полинга только небольшая часть ионов *mia* (2 из 24 возможных разновидностей) участвует в образовании связей Na—I в структуре **I**.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ соединений был выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (номер проекта 122011300061—3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalaj M., Carter K.P., Cahill C.L. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2017. V. 73. P. 234. <https://doi.org/10.1107/S2052520617001639>
2. Carter K.P., Kalaj M., McNeil S., Kerridge A., Schofield M.H., Ridenour J.A., Cahill C.L. // 2021. Vol. . P. 1128. <https://doi.org/10.1039/D0QI01319F>

3. Серезкина Л.Б., Митина Д.С., Вологжанина А.В., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Серезкин В.Н. // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 11. С. 1581 (Serezhkina L.B., Mitina D.S., Vologzhanina A.V., Grigoriev M.S., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. № 11. P. 1769. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600915>).
4. Серезкина Л.Б., Вологжанина А.В., Митина Д.С., Серезкин В.Н. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 6. С. 521 (Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Mitina D.S., Serezhkin V.N. // Radiochemistry. 2022. Vol. 64. № 6. P. 685. DOI: 10.1134/S1066362222060030).
5. Zachariasen W.H., Plettinger H.A. // Acta Crystallogr. 1959. Vol. 12. P. 526.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Часть 2. Пер. с фр. М.: Химия, 1969. 1206 с.
7. SAINT-Plus (Version 7.68). Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2007.
8. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. Part 1. P. 3.
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2015. Vol. 71. № 1. P. 3.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71. № 1. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218
11. Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // ЖНХ. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
12. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2009. Vol. 65. Part 1. P. 45.
13. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Appl. Solid State Chem. 2018. № 2. P. 2. DOI: 10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16
14. Savchenkov A.V., Uhanov A.S., Grigoriev M.S., Fedoseev A.M., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // Dalton Trans. 2021. Vol. 50. P. 4210.
15. Templeton D.H., Zalkin A., Ruben H., Templeton L.K. // Acta Crystallogr. Sect. C. 1985. Vol. 41. P. 1439.
16. Navaza A., Charpin P., Vigner D., Heger G. // Acta Crystallogr. Sect. C. 1991. Vol. 47. P. 1842.
17. Cambridge Structural Database System. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2022.
18. O'Keffe M. // Z. Kristallogr. 1995. Vol. 210. № 12. P. 905. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.12.905>
19. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. № 3. P. 441.
20. Шевченко А.П., Серезкин В.Н. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 10. С. 1817 (Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. // Russ. J. Phys. Chem. 2004. Vol. 78. № 10. P. 1598).
21. Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Лосев В.Ю. Колебательная спектроскопия неорганических соединений. Самара: Самарский ун-т, 2009. 132 с.
22. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
23. Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С. Общая кристаллохимия. СПбУ, 2018. С. 114.

Structure and IR Spectroscopic Study of Sodium Tris(monoiodacetato)uranylate

V. N. Serezhkin^a, M. S. Grigoriev^b, D. S. Mitina^a, V. Yu. Losev^a, and L. B. Serezhkina^{a*}

^a Samara National Research University, ul. Akademika Pavlova 1, Samara, 443011, Russia

^b Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, str. 4, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Received February 11, 2024; revised April 1, 2024; accepted April 8, 2024

Synthesis, X-ray diffraction and IR spectroscopic studies of $\text{NaUO}_2(\text{mia})_3$ (**I**) crystals were carried out, where mia is the monoiodoacetate ion CH_2ICOO^- . Uranyl-containing complexes $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ in the structure correspond to the crystal chemical formula $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, where $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{mia}$. Using coordination sequences, we analyzed the features of the 3D framework, which is realized in the structure of crystals of **I** and contains 8 crystallographically nonequivalent U or Na atoms. A semiempirical calculation and comparison of the calculated and experimental vibration frequencies in the IR spectrum of **I** were carried out.

Keywords: uranyl, iodoacetates, complexes, crystal structure, Voronoi–Dirichlet polyhedra, IR spectra

УДК 539.26+546.798.21

КОМПЛЕКСЫ НИТРАТА НЕПТУНИЯ(VI) С ПРОИЗВОДНЫМИ МОЧЕВИНЫ И ТЕРПИРИДИНА

© 2024 г. И. А. Чарушникова*, М. С. Григорьев, А. М. Федосеев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4***e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru*

Получена 28.02.2024, после доработки 24.04.2024, принята к публикации 25.04.2024

Синтезированы и структурно охарактеризованы два новых комплексных нитрата Np(VI) с карбамоилмочевинной (biuret) и с производным терпиридина (Ph-Terpy) состава $[(\text{NpO}_2)(\text{biuret})(\text{NO}_3)_2]$ (I) $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)_2][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]$ (II). Координационное окружение атомов Np в соединениях – искаженные гексагональные бипирамиды с «ильными» атомами кислорода в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды в комплексе I формируют атомы кислорода двух бидентатных анионов NO_3^- и электронейтрального лиганда. Экваториальную плоскость бипирамиды в II формируют атомы кислорода двух бидентатных и двух монодентатных анионов NO_3^- . Дважды протонированный Ph-terpy является основой комплексного катиона $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$.

Ключевые слова: слова: нептуний(VI), нитраты, комплексы, производное мочевины, производное терпиридина, кристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S0033831124030034

Комплексы актинидов и лантанидов с различными электронейтральными O-содержащими (мочевинной и её производными, N,N-диацетамидом) и N-содержащими лигандами (особенно терпиридином и его производными, имеющими три функциональных атома азота) являются предметом изучения на протяжении длительного времени [1–9]. Производное мочевины биурет (карбамоилмочевина, $\text{NH}_2\text{—CO—NH—CO—NH}_2$) образует довольно прочные комплексы с различными d -элементами, и можно было бы ожидать, что и с катионами f -элементов такой донорный лиганд может выступать в роли электронейтрального компонента координационного окружения атомов лантанидов и актинидов. Однако число работ, в которых были получены и охарактеризованы подобного рода соединения, очень ограничено, и можно указать, например, на синтез соединения уранила с биуретом [10, 11] и комплексов редкоземельных элементов с линейными ионами полииодида с биуретом [12, 13]. Поэтому представляло интерес проверить возможность получения комплексов трансурановых элементов с биуретом, в частности с шестивалентными нептунием и плутонием, поскольку набор электронейтральных донорных лигандов, пригодных для этого случая, существенно ограничен требованием к их устойчивости к окислению, так как Np(VI) и Pu(VI) являются окислителями. Кроме того, было показано, что замещённые терпиридины могут быть

использованы для экстракции и разделения актинидов из растворов изотиоцианатов [14], но только не в случае шестивалентных нептуния и плутония, которые очень эффективно восстанавливаются изотиоцианат-ионом в водных растворах [15]. С практической точки зрения даже в лабораторном масштабе наибольший интерес представляют азотнокислые растворы для использования, в частности, для экстракции и очистки актинидов. Поэтому необходимо проверить химическую устойчивость замещённых терпиридинов в азотнокислых средах в присутствии Np(VI) в качестве наиболее сильного окислителя, среди обычно присутствующих валентных форм актинидов в экстракционных системах. К вышеизложенным соображениям мы пришли после обнаружения кристаллов в азотнокислых растворах при переработке комплексов пятивалентного нептуния с замещёнными терпиридинами [14] и дицианамидом. Рентгеноструктурный анализ кристаллов, из смеси указанных выше комплексов, показал, что в состав одних кристаллов входит биурет, в состав других – протонированный замещённый терпиридин. На основании этих наблюдений и выполнена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки устойчивости замещённых терпиридинов в азотнокислых средах 20 мг комплекса

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурных экспериментов

Соединение	I	II
Формула	C ₄ H ₁₀ N ₁₀ O ₂₀ Np ₂	C ₄₂ H ₃₄ N ₁₂ NpO ₂₀
М	992.22	1263.81
Т, К	100(2)	296(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Простр. группа	C2/c	P $\bar{1}$
Параметры ячейки:		
a, Å	14.7461(6)	9.9587(5)
b, Å	9.0578(4)	10.4242(5)
c, Å	24.7405(11)	11.6886(7)
α, град	90	95.876(1)
β, град	104.923(1)	105.892(1)
γ, град	90	106.961(1)
V, Å ³ ; Z	3193.1(2), 6	1094.15(10); 1
ρ _{выч} , г/см ³	3.096	1.918
μ(MoK _α), мм ⁻¹	9.827	2.476
Количество измеренных/независимых отражений	28674/6998	13813/6328
Количество независимых отражений с I > 2σ(I)	6602	6285
Количество уточняемых параметров	245	340
R(F); wR(F ²) [I > 2σ(I)]	0.0338; 0.0636	0.0254; 0.0502
R(F); wR(F ²) [весь массив]	0.0368; 0.0643	0.0258; 0.0504
GOOF	1.274	1.039
Δρ _{max} и Δρ _{min} , e·Å ⁻³	4.457; -8.341	0.791; -0.975

[(NpO₂)(Ph-terpy)(DMA)(NCS)]·DMA (DMA = N,N-диметилацетамид, CH₃CON(CH₃)₂; Ph-terpy = 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine, N₃C₂₁H₁₅), полученного по методике, описанной в работе [14], и продукт кристаллизации раствора, содержащего Ph-terpy и NpO₂[N(CN)₂] ([N(CN)₂]⁻ – анион дицианамид-а) растворяли в 3 мл 3 моль/л HNO₃ и полученный раствор оставляли для естественного испарения при комнатной температуре. После снижения объёма раствора до ~0.8–1 мл в реакционной смеси образовались призматические кристаллы разной формы тёмно-красного цвета, которые были отобраны для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА), показавшего, что образовались комплексы Np(VI) состава [(NpO₂)(biuret)(NO₃)₂] (I) и [H₂(Ph-terpy)(NO₃)₂]₂[NpO₂(NO₃)₄] (II).

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Каппа Apex II (излучение MoK_α). Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [16]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [17]) и уточнены полноматричным методом

наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [18]) по F₂ по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н у атомов азота имино и amino групп молекул биурета в структуре I и атомов углерода Ph-terpy в структуре II введены на геометрически рассчитанные позиции с U_H = 1.2U_{экр}(N, C). Позиции атомов Н у атомов азота Ph-terpy в структуре II найдены из разностного Фурье-синтеза и уточнены с U_H = 1.2U_{экр}(N). Большая остаточная электронная плотность в структуре I (табл. 1), по-видимому, вызвана вкладом двойникования кристалла.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы в структурах – в табл. 2, 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CCDC 2334055, 2334056.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура I состоит из электронейтральных комплексов [NpO₂(biuret)(NO₃)₂]. В структуре присутствуют два кристаллографически независимых атома Np(VI). Атом Np(1) находится в частном

Таблица 2. Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре **I***

Связь	d	Угол	ω
Np(1)=O(1)	1.748(3)	O(1)=Np(1)=O(1a)	178.1(2)
Np(1)–O(4)	2.514(3)	O(4)–Np(1)–O(5)	50.52(9)
Np(1)–O(5)	2.526(3)	O(4)–Np(1)–O(4a)	60.53(13)
Np(1)–O(7)	2.361(3)	O(5)–Np(1)–O(7)	66.40(10)
		O(7)–Np(1)–O(7a)	67.91(14)
Np(2)=O(2)	1.751(3)	O(2)=Np(2)=O(3)	177.50(14)
Np(2)=O(3)	1.747(3)	O(15)–Np(2)–O(14)	68.81(10)
Np(2)–O(8)	2.530(3)	O(15)–Np(2)–O(12)	66.52(9)
Np(2)–O(9)	2.540(3)	O(11)–Np(2)–O(12)	50.94(9)
Np(2)–O(11)	2.477(3)	O(14)–Np(2)–O(8)	65.85(9)
Np(2)–O(12)	2.525(3)	O(11)–Np(2)–O(9)	60.75(9)
Np(2)–O(14)	2.361(3)	O(8)–Np(2)–O(9)	50.17(9)
Np(2)–O(15)	2.358(3)		
N(1)–O(4)	1.284(4)	O(6)–N(1)–O(4)	120.9(3)
N(1)–O(5)	1.257(4)	O(6)–N(1)–O(5)	123.4(3)
N(1)–O(6)	1.222(4)	O(5)–N(1)–O(4)	115.7(3)
N(2)–O(8)	1.254(4)	O(10)–N(2)–O(8)	122.8(3)
N(2)–O(9)	1.280(4)	O(10)–N(2)–O(9)	121.2(3)
N(2)–O(10)	1.223(4)	O(9)–N(2)–O(8)	116.0(3)
N(3)–O(11)	1.284(4)	O(13)–N(3)–O(12)	123.3(3)
N(3)–O(12)	1.269(4)	O(13)–N(3)–O(11)	121.8(3)
N(3)–O(13)	1.212(4)	O(12)–N(3)–O(11)	114.9(3)
C(1)–O(7)	1.241(5)	C(1)–N(4)–C(1a)	123.1(5)
C(1)–N(4)	1.383(4)	O(7)–C(1)–N(5)	121.4(4)
C(1)–N(5)	1.329(5)	O(7)–C(1)–N(4)	123.0(4)
		N(5)–C(1)–N(4)	115.6(4)
C(2)–O(14)	1.241(5)	C(3)–N(6)–C(2)	123.3(3)
C(3)–O(15)	1.249(5)	O(14)–C(2)–N(7)	120.9(4)
C(2)–N(6)	1.394(5)	O(14)–C(2)–N(6)	123.6(3)
C(2)–N(7)	1.325(5)	N(7)–C(2)–N(6)	115.5(3)
C(3)–N(6)	1.378(5)	O(15)–C(3)–N(8)	121.6(3)
C(3)–N(8)	1.321(5)	O(15)–C(3)–N(6)	123.4(3)
		N(8)–C(3)–N(6)	115.0(3)

*Операция симметрии: $a - (1 - x, y, 3/2 - z)$.

положении 4e на оси 2, атом Np(2) находится в общем положении. Атомы Np(1) и Np(2), имеют одинаковые по составу искаженные гексагонально-бипирамидальные координационные полиэдры (КП), в состав которых входят четыре атома кислорода

двух бидентатных аниов NO_3^- и атомы кислорода молекулы биурета (рис. 1). Сопоставление обоих независимых комплексов $[\text{NpO}_2(\text{biuret})(\text{NO}_3)_2]$ путём наложения с помощью программы OLEX2 [19] показало, что среднеквадратичное отклонение (без

Таблица 3. Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре II

Связь	d	Угол	ω
Np(1)=O(1)	1.7541(15)	O(1)=Np(1)=O(1a)	180.00(7)
Np(1)–O(2)	2.4981(15)	O(2)–Np(1)–O(3)	51.06(5)
Np(1)–O(3)	2.4926(15)	O(2)–Np(1)–O(5)	65.08(5)
Np(1)–O(5)	2.4384(15)	O(3)–Np(1)–O(5a)	64.32(5)
N(1)–O(2)	1.278(2)	O(3)–N(1)–O(2)	114.95(16)
N(1)–O(3)	1.273(2)	O(4)–N(1)–O(2)	122.51(18)
N(1)–O(4)	1.214(2)	O(4)–N(1)–O(3)	122.54(18)
N(2)–O(5)	1.310(2)	O(6)–N(2)–O(5)	118.93(18)
N(2)–O(6)	1.231(2)	O(6)–N(2)–O(7)	123.49(19)
N(2)–O(7)	1.232(2)	O(7)–N(2)–O(5)	117.58(18)
N(3)–O(8)	1.234(2)	O(8)–N(3)–O(10)	122.74(18)
N(3)–O(9)	1.289(2)	O(8)–N(3)–O(9)	119.32(18)
N(3)–O(10)	1.238(2)	O(10)–N(3)–O(9)	117.94(18)
		C(1)–N(4)–C(5)	123.77(18)
		C(6)–N(5)–C(10)	117.37(17)
		C(15)–N(6)–C(11)	123.70(19)
(N–C) _{Ph-terpy}	1.346(3)	(N–C–C) _{цикл}	121.20(19)
(C–C) _{нецикл}	1.489(3)	(N–C–C) _{нецикл}	115.91(18)
(C–C) _{цикл}	1.391(3)	(C–C–C) _{цикл}	119.6(2)
		(C–C–C) _{нецикл}	122.30(19)

Операция симметрии: $a - (1-x, 1-y, 1-z)$.

учета атомов водорода) составляет 0.502 Å, а при совмещении фрагментов с инвертированными координатами – 0.058 Å. Обе нептунильные группы незначительно отклоняются от линейности и имеют практически одинаковые межатомные расстояния Np=O, близкие к 1.75 Å (табл. 2). Длины связей Np–O до атомов кислорода электронейтрального биурета изменяются мало и составляют в среднем 2.36 Å. Средняя для обоих атомов нептуния длина связей с атомами кислорода бидентатных нитрат-анионов равна 2.52 Å. Экваториальные плоскости бипирамид Np(1) и Np(2) гофрированные в пределах $\pm 0.220(3)$ и $\pm 0.309(2)$ Å, максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости имеют атомы O(7) и O(14) молекул биурета (рис. 1). Электронейтральные лиганды плоские и образуют с экваториальными плоскостями бипирамид двугранные углы 13.47(6)° и 14.19(3)°. Геометрические характеристики биурета такие же, как в димерном комплексе сульфата уранила состава $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{biuret})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [11].

Структура II построена из комплексных анионов $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и комплексных катионов

$[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$. В комплексном анионе атом Np(1) находится в центре симметрии и имеет КП в виде искаженной гексагональной бипирамиды, экваториальная плоскость которой образована атомами кислорода двух бидентатных и двух монодентатных анионов NO_3^- (рис. 2). Экваториальная плоскость гофрированная в пределах $\pm 0.100(9)$ Å, монодентатные анионы образуют с ней двугранные углы 85.52(6)°. Длины связей Np–O с атомами кислорода бидентатных анионов (среднее 2.50 Å, табл. 3) несколько меньше, чем в структуре I, с монодентатными анионами связи Np–O на ~0.06 Å короче, чем с бидентатными анионами. Для сравнения отметим, что в соединениях, содержащих комплексный анион нитрата уранила $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ [20–26], длины связей в КП атомов U весьма близки к таковым в КП атома Np(1) структуры II. Длины связей U=O имеют среднее значение 1.758 Å, средняя длина связей U–O с бидентатными нитрат-анионами равна 2.512 Å, с монодентатными – 2.424 Å. Объёмы полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана, рассчитанные для нитратов уранила, лежат в пределах 9.32–9.61 Å³, среднее значение 9.47 Å³ немного превышает

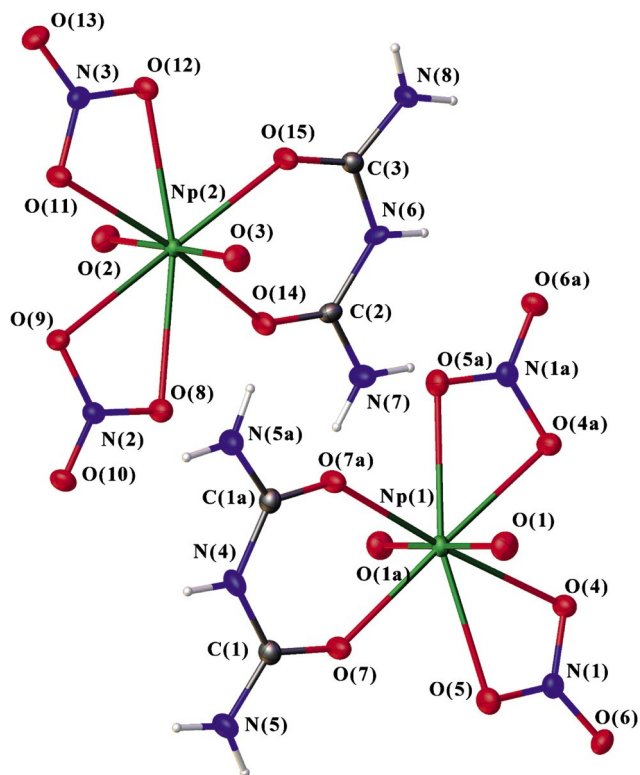


Рис. 1. Фрагмент структуры I. Эллипсоиды температурных смещений даны с 50% вероятностью. Операция симметрии а – $(1-x, y, 3/2-z)$.

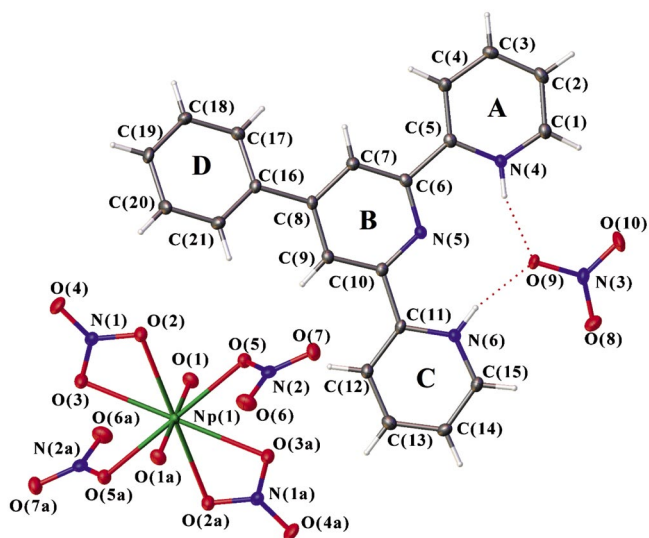


Рис. 2. Фрагмент структуры II. Эллипсоиды температурных смещений даны с 50% вероятностью. Операция симметрии а – $(1-x, 1-y, 1-z)$.

величину $V = 9.45 \text{ \AA}^3$, рассчитанную для атома Np(1) в структуре II [27]. Отметим, что по данным работы [28], в которой рассмотрено актинидное сжатие в кислородсодержащих соединениях An(VI)

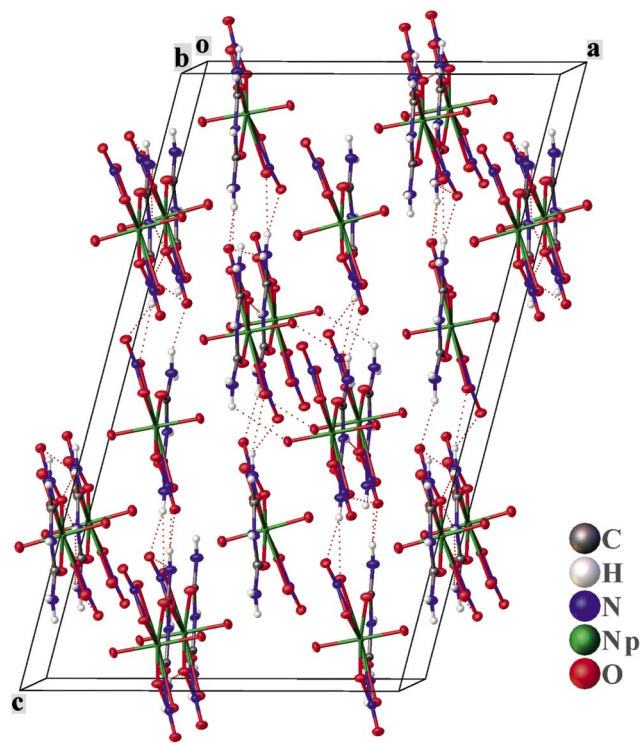


Рис. 3. Упаковка молекул в структуре I.

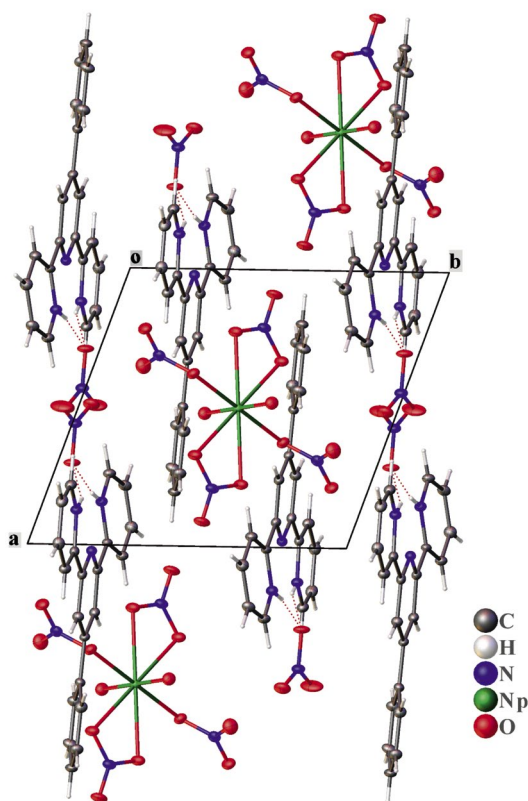


Рис. 4. Упаковка молекул в структуре II. Проекция в направлении $[001]$.

Таблица 4. Водородные связи в структурах I и II

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D—H...A, град	Операция симметрии для A
[(NpO ₂)(biuret)(NO ₃) ₂] (I)					
N(4)—H(1)···O(4)	0.88	2.50	3.289(5)	150	x, 1+y, z
N(4)—H(1)···O(4)	0.88	2.50	3.289(5)	150	1-x, 1+y, -z+3/2
N(5)—H(2)···O(12)	0.88	2.37	3.185(4)	155	x+1/2, -y+3/2, z+1/2
N(5)—H(2)···O(13)	0.88	2.54	3.262(5)	140	x+1/2, -y+3/2, z+1/2
N(5)—H(3)···O(4)	0.88	2.28	3.110(4)	158	x, 1+y, z
N(5)—H(3)···O(6)	0.88	2.38	3.050(5)	133	x, 1+y, z
N(6)—H(4)···O(9)	0.88	2.17	3.033(4)	169	x, y-1, z
N(7)—H(5)···O(8)	0.88	2.49	3.179(4)	135	-x+1/2, y-1/2, -z+3/2
N(7)—H(5)···O(10)	0.88	2.21	3.072(5)	168	-x+1/2, y-1/2, -z+3/2
N(7)—H(6)···O(10)	0.88	2.18	2.959(5)	148	x, y-1, z
N(8)—H(7)···O(6)	0.88	2.23	3.086(4)	162	x-1/2, -y+1/2, z-1/2
N(8)—H(8)···O(11)	0.88	2.04	2.899(4)	165	x, y-1, z
[H ₂ (Ph-terpy)(NO ₃) ₂][NpO ₂ (NO ₃) ₄] (II)					
N(4)—H(1)···O(9)	0.87(3)	1.88(3)	2.699(2)	158(2)	
N(6)—H(2)···O(9)	0.85(3)	1.87(3)	2.701(2)	168(2)	

Таблица 5. Параметры π-π взаимодействия в структуре II.

Кольца	α	d	S
B + A (2-x, 2-y, -z)	2.85	3.47	1.06
D + B (1-x, 1-y, -z)	17.94	3.83	1.30

с КП AnO₈, для КП UO₈ приведена величина 9.39 Å³ и для КП NpO₈ 9.29 Å³. Иными словами, в нитратных комплексных анионах [AnO₂(NO₃)₄]²⁻ объёмы полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана немного больше среднестатистической величины, для сравнения отметим, что в соединении I для атомов Np(1) и Np(2) эти объёмы одинаковы и равны 9.23 Å³. В соединениях, содержащих комплексный анион нитрата уранила [UO₂(NO₃)₄]²⁻, монодентатные анионы находятся в *транс*-положениях, за исключением комплекса [Co(bipy)₃]₂[UO₂(NO₃)₄]₂[(UO₂)₂(NO₃)₄(OH)₂] [26], в котором анионы находятся в *цис*-положении. В последней структуре наблюдается небольшое увеличение длины связей U—O с бидентатными анионами и уменьшение длины связей с монодентатными анионами (среднее значение 2.531(3) и 2.398(3) Å соответственно). Монодентатные анионы образуют с экваториальной плоскостью бипирамиды двугранные углы ~ 45°, объём полиэдра Вороного–Дирихле атома урана равен 9.51 Å³.

Комплексные катионы [H₂(Ph-terpy)(NO₃)]⁺ в структуре II имеют строение, близкое к строению катионов [H₂(terpy)(NO₃)]⁺ [29–31]. Катион [H₂(Ph-terpy)]²⁺ гофрированный в пределах ±0.422(2) Å, макси-

мальное отклонение от среднеквадратичной плоскости имеет атом C(20). Двугранные углы между плоскостью среднего пиридинового кольца **B** и плоскостями колец **A**, **C** и **D** (рис. 2) равны 2.84(9)°, 12.97(9)° и 17.95(6)° соответственно. Отметим, что образование и строение комплексов пятивалентного нептуния с терпу и его производными хорошо изучено [32–37]. Во всех комплексах Np(V) с различными анионами электронейтральный N-содержащий лиганд с тремя функциональными атомами азота входит в КП центрального атома. Для шестивалентных актинидов только для уранила выделен электронейтральный комплекс [UO₂(terpy)(NO₃)₂] [29], здесь в КП атома U входят монодентатный и бидентатный анионы NO₃⁻ и terpy. Средние длины связей внутри КП атома U имеют следующие значения: U=O 1.760(4) Å, U—O с монодентатным анионом — 2.439(4) Å, с бидентатным анионом — 2.536(5) Å, U—N2.585(6) Å. Объём полиэдра Вороного–Дирихле для атома урана, экваториальную плоскость КП которого составляют три атома N и три атома O, равен 10.06 Å³.

Кристаллические упаковки в структурах I и II представлены на рис. 3 и 4. Электронейтральные комплексы [NpO₂(biuret)(NO₃)₂] в кристалле I связываются между собой Н-связями типа N—H...O, акцепторами протонов выступают атомы кислорода анионов NO₃⁻ (табл. 4). Просматривается влияние Н-связей на длины связей N—O в анионах — акцепторах протонов. Так, например, концевой атом O(13) в анионе с атомом N(3) задействован в самом слабом контакте (~3.3 Å, табл. 4) с аминогруппой N(5) H₂

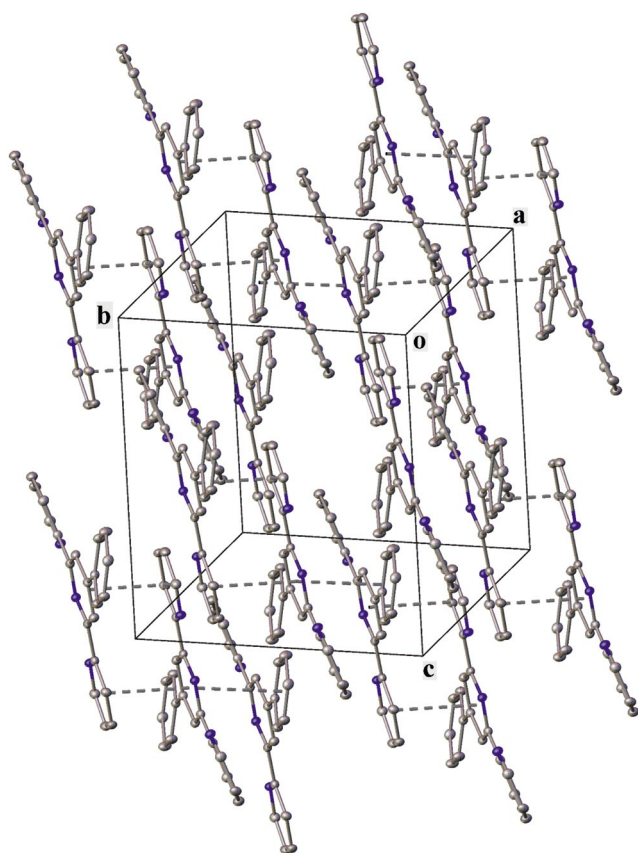


Рис. 5. π - π -Взаимодействие между катионами $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})]^{2+}$ в структуре II. Атомы водорода не показаны.

биурета (рис. 1). Длина связи $\text{N}(3)\text{—O}(13)$ немного короче, чем длины связей с другими концевыми атомами ($\text{N}(1)\text{—O}(6)$ и $\text{N}(2)\text{—O}(10)$), табл. 2). В структуре II водородное взаимодействие типа $\text{N—H}\cdots\text{O}$ присутствует только в комплексном катионе $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$. Н-связи очень прочные (табл. 4), что, вероятно, объясняется положительными зарядами на присоединённых к Ph-terpy протонах, и в анионе длина связи $\text{N}(3)\text{—O}(9)$ на $\sim 0.05 \text{ \AA}$ больше двух других (табл. 3). То же самое наблюдаются и в комплексных катионах $[\text{H}_2(\text{terpy})(\text{NO}_3)]^+$ [29–31]. Отметим, что в катионах с terpy Н-связи $\text{N—H}\cdots\text{O}$ немного слабее и межатомное расстояние $\text{N}\cdots\text{O}$ в среднем составляет $2.74 \text{ \AA}$. Фактором, влияющим на организацию кристаллической структуры II, является также слабое $\text{C—H}\cdots\text{O}$ взаимодействие [38, 39]. Акцепторами протонов выступают атомы кислорода комплексного аниона $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и комплексного катиона $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$ (табл. 4), образующие трёхмерную сеть Н-связей. В структуре можно выделить ленты из анионов и катионов, лежащие в плоскости (101). Ленты связываются в направлении [010] слабыми Н-связями с участием свободных атомов $\text{O}(6)$ и $\text{O}(7)$ монодентатных нитрат-ионов комплексного аниона $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$.

В кристаллической упаковке комплекса II определённую роль играет π - π -взаимодействие, которое может возникать между кольцами **A**, **B**, **C**, **D** (рис. 2) катионов $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})]^{2+}$ [40, 41]. С использованием пакета программ OLEX2 [19] были проведены расчёты параметров π -стекинга (табл. 5). Расчёты показали, что в структуре пиридиновые кольца **B** исходного комплекса и кольцо **A** комплекса, связанного операцией симметрии $(2-x, 2-y, 2-z)$, перекрываются больше чем наполовину (величина сдвига $S = 1.06 \text{ \AA}$). Фенильное кольцо **D** исходного комплекса и пиридиновое кольцо **B** комплекса, связанного операцией симметрии $(1-x, 1-y, -z)$, перекрываются почти на треть (величина сдвига $S = 1.30 \text{ \AA}$). В результате π - π -взаимодействие между кольцами **A**, **B** и **D** приводит к образованию стопок вдоль направления [010] в кристалле (рис. 5). При этом π - π -взаимодействие влияет на плоскостные характеристики лиганда. Так, пиридиновое кольцо **C**, которое не задействовано в π - π -взаимодействии, повернуто относительно пиридинового кольца **A** на $11.0(1)^\circ$, а относительно фенильного кольца **D** — на $27.81(7)^\circ$.

Таким образом, изучено строение двух новых комплексных нитратов шестивалентного Np $[(\text{NpO}_2)(\text{biuret})(\text{NO}_3)_2]$ (I) и $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)_2][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]$ (II). В комплексе I электронейтральный О-донорный лиганд биурет входит в координационное окружение атома Np, в комплексе II N-донорный лиганд участвует в образовании комплексного катиона $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$.

Образование биурета в реакционной смеси I может быть результатом медленного разложения смеси изотиоцианат-ионов, N, N-диметилацетамида и анионов дицианамидов, как и в случае синтеза $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{biuret})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [11], когда биурет, по мнению авторов, формируется за счёт гидролиза анионов дицианамидов в процессе увеличения концентрации азотной кислоты по мере испарения раствора. Окисление нептуния(V) также происходит по реакции с азотной кислотой. Попытки получить соединения шестивалентных U(VI), Np(VI) и Pu(VI) в различных условиях в азотнокислых средах с использованием растворов биурета не выявили каких-либо признаков их координационного взаимодействия и не привели к выделению твёрдых соединений. Появление кристаллов $[(\text{NpO}_2)(\text{biuret})(\text{NO}_3)_2]$ в реакционной смеси можно объяснить эффектом процесса, называемого «метод возникающих реагентов», идущего по сложной схеме, однако в прямых опытах подобных соединений получить не удалось.

Следует отметить, что фенил-замещённый терпиридин проявляет высокую основность и в виде дипротонированного катиона, связанного с нитрат-анионом, представляет катионную часть транитратного комплекса Np(VI), сохраняясь и в кислой среде.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gentile P.S., Campisi L.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27. N11. P. 2291–2300.
2. *Zarli B., Dall'olio G., Sindellari L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. N3. P. 491–494.
3. *Seminara A., Musumeci A., Chisari A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. Vol. 40. N2. P. 269–274.
4. *Suzuki T., Takao K., Kawasaki T., Harada M., Nogami M., Ikeda Y.* // Polyhedron 2015. Vol. 96. P. 102–106.
5. *Костюк Н.Н.* // Радиохимия 2005. Т. 47. № 2. P. 136–139.
6. *Андреев Г.Б., Буданцева Н.А., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 400–405.
7. *Heller A., Barkleit A., Bernhard G., Ackermann J.-U.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362. N4. P. 1215–1222.
8. *Berny F., Wipff G.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. P. 73–82.
9. *Серёжкина Л.Б., Григорьев М.С., Роголёва Е.Ф., Федосеев А.М., Серёжкин В.Н.* // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 3. С. 275–235.
10. *Sanyal R.M., Ansari B.J., Srivastava P.C., Banerjee B.K., Chakraborty* // Fert. Technol. 1979. Vol. 16. N1. P. 36–38.
11. *Kelley S.P., Rogers R.D.* // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. N21. 10323–10334.
12. *Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S., Kornilov A.V.* // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1227. Article 129526.
13. *Корнилов А.Д., Григорьев М.С., Савинкина Е.В.* // Тонкие хи. технологии. 2022. Т. 17. № 2. С. 172–181.
14. *Fedoseev A.M., Grigoriev M.S., Charushnikova I.A., Budantseva N.A., Stanetskaya N.M., Tyurin V.S.* // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60. N3. P. 1857–1868.
15. *Fedoseev A., Charushnikova I., Budantseva N., Andreev G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2019. Vol. 645. N22. P. 1296–1302.
16. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64. N1. P. 112–122.
18. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71. N1, P. 3–8.
19. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. N2. P. 339–341.
20. *Bradley A.E., Hardacre C., Nieuwenhuyzen M., Pitner W.R., Sanders D., Seddon K.R., Thied R.C.* // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43. N8. P. 2503–2514.
21. *Беломестных В.И., Свешникова Л.Б., Михайлов Ю.Н., Канищева А.С., Горбунова Ю.Е.* // ЖНХ. 2004. Т. 49. № 7. С. 1110–1116.
22. *Беломестных В.И., Свешникова Л.Б., Чураков А.В., Канищева А.С., Михайлов Ю.Н.* // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 12. С. 1987–1995.
23. *Lewis F.W., Harwood L.M., Hudson M.J., Drew M.G.B., Sypula M., Modolo G., Whittaker D., Sharrad C.A., Videva V., Hubscher-Bruder V., Arnaud-Neu F.* // Dalton Trans. 2012. Vol. 41. N30. P. 9209–9219.
24. *Gurzhii V.V., Tyumentseva O.S., Korniyakov I.V.* // Crystals. 2020. Vol. 10. N12. Article 1122.
25. *Irish D.E., Pursel R., Taylor N.J., Toogood G.E.* // Acta Crystallogr. Sect. C. 1985. Vol. 41. N7. P. 1012–1013.
26. *Thuéry P., Harrowfield J.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 40. P. 4465–4471.
27. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. N7. P. 3576–3586.
28. *Серёжкин В.Н., Савченков А.В., Сидоренко Г.В., Серёжкина Л.Б.* // Радиохимия. 2019. Т. 61. N4. С. 297–307.
29. *Charushnikova I.A., Den Auwer C.* // Russ. J. Coord. Chem. 2004. Vol. 30. N7. P. 511–519.
30. *Berthon C., Grigoriev M.S.* // Acta Crystallogr. Sect. E. 2005. Vol. 61. N5. P. o1216–o1217.
31. *Junk P.C., Kepert C.J., Semenova L.I., Skelton B.W., White A.H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. Vol. 632. N7. P. 1293–1302.
32. *Буданцева Н.А., Андреев Г.Б., Федосеев А.М., Антипин М.Ю., Крупа Ж.К.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 63–65.
33. *Fedoseev A.M., Andreev G.B., Budantseva N.A., Krupa J.-C.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. Suppl. 3. P. 414–417.
34. *Budantseva N.A., Andreev G.B., Fedoseev A.M., Bessonov A.A., Antipin M. Yu., Krupa J.-C.* // Compt. Rend. Chim. 2005. Vol. 8. P. 91–95.
35. *Andreev G., Budantseva N.* // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. N44. P. 14217–14222.
36. *Grigoriev M.S., Charushnikova I.A., Fedoseev A.M.* // Radiochim. Acta. 2023. Vol. 111. N1. P. 43–52.
37. *Grigoriev M.S., Charushnikova I.A., Fedoseev A.M.* // Radiochim. Acta. 2023. Vol. 111. N5. P. 333–342.
38. *Steiner T.* // Chem. Commun. 1997. N8. P. 727–734.
39. *van den Berg J.-A., Seddon K.R.* // Cryst. Growth Des. 2003. Vol. 3. N5. P. 643–661.
40. *Janiak C.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. P. 3885–3889.
41. *Hunter C.A., Lawson K.R., Perkins J., Urch C.J.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. P. 651–669.

Neptunium(VI) Nitrate Complexes with Urea and Terpyridine Derivatives

I. A. Charushnikova*, M. S. Grigoriev, and A. M. Fedoseev

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru*

Received February 28, 2024; revised April 24, 2024; accepted April 25, 2024

Two new complex Np(VI) nitrates with carbamoylurea (biuret) and with a derivative of terpyridine (Ph-Terpy) of the composition $[(\text{NpO}_2)(\text{biuret})(\text{NO}_3)_2]$ (**I**) and $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)_2][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4]$ (**II**) have been synthesized and structurally characterized. The coordination environment of Np atoms in compounds are distorted hexagonal bipyramids with “yl” oxygen atoms in apical positions. The equatorial plane of the bipyramid in complex **I** is formed by oxygen atoms of two bidentate NO_3^- anions and an electroneutral ligand. The equatorial plane of the bipyramid in **II** is formed by oxygen atoms of two bidentate and two monodentate NO_3^- anions. The twice protonated Ph-terpy is the basis of the complex cation $[\text{H}_2(\text{Ph-terpy})(\text{NO}_3)]^+$.

Keywords: neptunium(VI), nitrates, complexes, urea derivative, terpyridine derivative, crystal structure

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ПЛУТОНИЯ(V) В РАСТВОРАХ ЭДТА

© 2024 г. А. М. Федосеев*, В. П. Шилов**

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, строение 4.

*e-mail: A. Fedosseev@gmail.com,

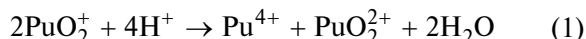
**shilov.ipce@gmail.com

Получена 29.02.2024, после доработки 08.04.2024, принята к публикации 15.04.2024

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика диспропорционирования Pu(V) в растворах ЭДТА с pH 2.5–4.8 при температуре 45°C. Pu(V) получали восстановлением Pu(VI) ионами ЭДТА. Скорость диспропорционирования в диапазоне pH 2.9–4.8 описывается уравнением $-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k[\text{Pu(V)}]^2$. С ростом pH величина $2k$ снижается. В растворе 28 ммоль/л ЭДТА при pH 2.91, 45°C и ионной силе 0.09 и 1.0 моль/л $2k$ составляет 0.064 и 0.040 л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно. Из $\text{PuO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и комплекса $\text{PuO}_2\text{HY}^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формируется димер, который становится активированным комплексом. Распад его приводит к появлению Pu(IV) и Pu(VI). Последний, будучи связанным с Y, восстанавливается внутримолекулярно до Pu(V). Энергия активации оценивается величиной 86 кДж/моль (25–45°C).

Ключевые слова: плутоний(V), ЭДТА, диспропорционирование, кинетика.**DOI:** 10.31857/S0033831124030046

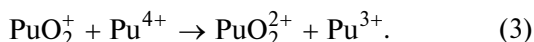
Реакция диспропорционирования Pu(V)



протекает в водных растворах в широком диапазоне концентраций H^+ . Она сопровождается более быстрой реакцией

$$V = 2k[\text{Pu(V)}]^2 = 2k_1[\text{Pu(V)}]^2[\text{H}^+]. \quad (2)$$

Реакция (1) сопровождается более быстрой реакцией



В растворах с pH > 1 скорость реакции (1) становится весьма низкой. Из-за гидролиза Pu(IV) реакция (3) не протекает. Лиганды, образующие комплексы с Pu^{4+} и PuO_2^{2+} , приводят к ускорению реакции в растворах с pH > 1, что показано на примерах исследования устойчивости Pu(V) в оксалатных растворах или растворах Li_2DPA (H_2DPA – пиридин–2,6-дикарбоновая кислота) [1]. Весьма прочные комплексы с Pu^{4+} и PuO_2^{2+} образует этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА, Y). В растворе с pH < 4 ($I = 1$ моль/л) константа образования $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Y}$, то есть $\lg\beta = 26.44$ [2]. При более высоком pH образуются гидролизированные формы $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Y}(\text{OH})^-$ и $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Y}(\text{OH})_2^{2-}$ [2]. Для комплексов $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y}^-$, $\text{Pu}^{\text{VO}}\text{Y}^{3-}$ и $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Y}^{2-}$ значения $\lg\beta$ равны соответственно 16.1, 12.3 и 14.6 [2]. Кроме того, PuO_2^+ образует комплекс с HY^{3-} , $\lg\beta = 4.80$ [3]. Из-за

образования комплексов формальный потенциал пары Pu(V/IV) увеличивается, пары Pu(VI/V) уменьшается, что способствует ускорению реакции (1). Снижение потенциала пары Pu(IV/III) исключает реакцию (3).

Исследованию устойчивости Pu(V) в растворах ЭДТА с pH 2.9–5.0 посвящена предлагаемая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов использовали препарат ^{239}Pu , очищенный анионообменным методом. Десорбированный Pu(IV) в растворе азотной кислоты осаждали добавлением $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Оксалат Pu(IV) отделяли, промывали раствором разбавленной азотной кислоты, растворяли в концентрированной азотной кислоте и упаривали до влажных солей. Остаток растворяли в 3 моль/л HNO_3 . Полученный раствор служил в качестве запасного. Аликвоту запасного раствора упаривали с хлорной кислотой до “влажных солей”. Сухой остаток представлял собой $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Его растворяли в 0.01 моль/л HClO_4 . Концентрацию Pu(VI) определяли спектрофотометрически, используя для раствора 0.1 моль/л HClO_4 значение $\epsilon_{831} = 500$ л·моль⁻¹·см⁻¹. В работе применяли раствор трилона Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), приготовленный из фиксана-ла, т.е. стандартного образца, содержащего 0.05 моля препарата. Хлорная кислота была квалификации хч, NaClO_4 , NaOH – осч. Все растворы готовили на бидистиллате.

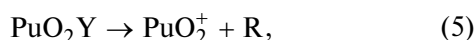
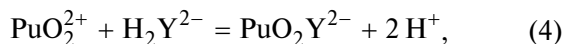
Методика эксперимента

В кварцевую кювету ($l = 1$ см) помещали 2.5–2.75 мл H_2O , или раствора 0.01 моль/л $HClO_4$ или $NaClO_4$ и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 400–1300 нм на спектрофотометре Shimadzu 3600 plus, затем в кювету вносили аликвоту раствора $Pu(VI)$ и регистрацию спектра повторяли. После этого в кювету добавляли аликвоту 0.2 моль/л трилона Б и снова регистрировали спектр поглощения. Раствор из кюветы переносили в ячейку для измерения pH стеклянным электродом с помощью цифрового pH-метра ОР 211/1 (Radelkis, Венгрия). Добавлением раствора $HClO_4$ или $NaOH$ корректировали pH рабочего раствора до необходимой величины. Рабочий раствор переносили в кювету, которую герметизировали плёнкой “parafilm”. Кювету помещали в термостатируемый держатель с заданной температурой и следили за накоплением $Pu(IV)Y$ по росту светопоглощения при 504–506 нм и по убыли $Pu(V)$ при 570–571 нм. В конце опытов снова измеряли pH раствора

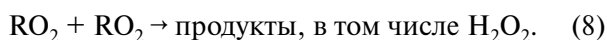
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакцию диспропорционирования изучали в растворах с pH 2.5–4.8. Через 1 мин после перемешивания раствора $Pu(VI) + ЭДТА$ возникало поглощение при 571 нм, относящееся к PuO_2Y^{3-} , и небольшое поглощение при 505 нм, связанное с $Pu^{IV}Y$. Последнее было незначительным.

В работе [4] было показано, что добавление к раствору 0.01 моль/л ЭДТА (pH = 4) аликвоты $Np(VI)$ при температуре 25°C приводит к образованию $Np(V)$ за время менее 1 мин. Сразу после измерений оптической плотности (для спектрофотометрического нахождения $[Np(V)]$) определяли концентрацию ЭДТА титрованием стандартными растворами нитратов тория или висмута с ксиленоловым оранжевым. Отношение окисленной ЭДТА к количеству $Np(V)$ близко к 1, т.е. стехиометрия реакции равна 1 : 1. Наиболее вероятно, подобная стехиометрия должна наблюдаться при смешивании ЭДТА с $Pu(VI)$ в растворах с pH выше 2.5. Поэтому в таких растворах протекают реакции



где R – радикал. Далее возможны реакции



Для определения порядка реакции по $Pu(V)$ находили время $\tau_{1/2}$, за которое накопится половина максимального количества $Pu(IV)$ в двух растворах

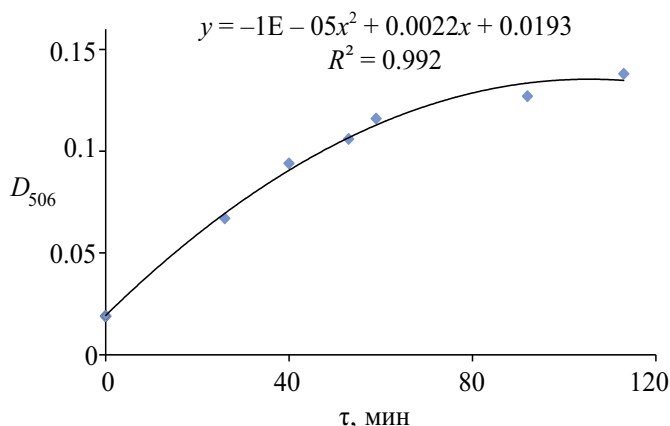


Рис. 1. Кинетическая кривая накопления $Pu(IV)$ в результате диспропорционирования $Pu(V)$ в растворе 28 ммоль/л ЭДТА (pH 2.91) при 45°C. $[Pu(V)]_0 = 2.87$ ммоль/л.

с разной концентрацией $Pu(V)$. В растворах, содержащих по 0.95 моль/л $NaClO_4$, 10 ммоль/л ЭДТА и 2.35 и 1.72 ммоль/л $Pu(V)$, при 45°C $\tau_{1/2}$ составляет 110 и 170 мин соответственно. Порядок реакции по $[Pu(V)]$ близок к 2. Поэтому кинетическое уравнение имеет вид

$$-d[Pu(V)]/dt = 2k[Pu(V)]^2, \quad (9)$$

где $2k$ — константа скорости диспропорционирования.

На рис.1 приведена кинетическая кривая накопления $Pu(IV)$ в растворе, содержащем 28 ммоль/л ЭДТА, 2.87 ммоль/л $Pu(V)$, с начальным pH 2.91 при 45°C.

Кинетика реакции диспропорционирования $Pu(V)$ может быть представлена в координатах $1/[Pu(V)]$ — время или $1/([Pu(IV)]_{\max} - [Pu(IV)])$ — время. После замены концентрации $Pu(IV)$ на пропорциональную ей величину D^{IV} при 505 нм получаем координаты $1/(D^{IV}_{\max} - D^{IV})$ — время. На рис. 2 в координатах $1/(D_{\max} - D)$ — время приведена кинетическая кривая накопления $Pu(IV)$, т.е. трансформация кинетической кривой, представленной на рис.1. Начальный участок спрямляется, но через 100 мин, когда прореагировало 75% $Pu(V)$, наблюдается отклонение вверх, т.е. по мере протекания реакции происходит её ускорение, хотя по ходу реакции pH увеличивается и скорость должна снижаться. Подобное явление имело место при исследовании диспропорционирования $Np(V)$ в растворе бифталата калия + ЭДТА [5]. В этой работе $Np(V)$ получали добавлением ЭДТА к раствору $Np(VI)$. Реакция протекала быстро, но возникающие при этом фрагменты молекул ЭДТА медленно реагировали с $Np(V)$ и увеличивали выход $Np(IV)$.

Таблица 1. Зависимость константы скорости диспропорционирования Pu(V) от условий

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{NaClO}_4], \text{ моль/л}$	$[\text{ЭДТА}]_0, \text{ ммоль/л}$	$[\text{ЭДТА}]_1, \text{ ммоль/л}$	$[\text{Pu(VI)}], \text{ ммоль/л}$	pH	$2k \times 10^3, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
45	0.95	10	7.6	2.35	2.93	35
	0.95	10	7.3	2.7	3.11	20
	0.95	10	7.2	2.8	3.17	18.7
	0.95	10	7.4	2.6	3.22	13.2
	0.90	28	26	2.06	2.94	39.9
	0.90	28	26	2.06	3.15	22
	0.90	28	25.6	2.38	3.28	15.7
	—	28	25.1	2.87	2.91	64.3
	—	28	25.5	2.51	3.21	39.7
	—	28	26.3	1.72	3.45	29
	—	196	194	2.0	3.50	103
	—	196	193	3.2	4.12	39
	—	196	194	2.0	4.77	14.7*
35	—	28	26	2.17	2.91	14.6
25	—	28	26	2.08	2.94	7.1

*По убыли D_{571} .

Исходная концентрация ЭДТА не может обеспечить постоянство pH. Поэтому была предпринята попытка использовать раствор 0.1 моль/л бифталата калия. Однако после добавления к такому раствору ($t = 45^\circ\text{C}$) плутония(VI) до концентрации 3 ммоль/л и соответственно концентрации перхлорат-ионов 6 ммоль/л возникала взвесь нерастворимого KClO_4 . Поэтому от стабилизации pH пришлось отказаться. Для оценки кинетических параметров использовали начальную скорость накопления PuY , т.е. в ювете с длиной оптического слоя 1 см при $\lambda = 505$ нм начальная скорость $V_{\text{нач}} = \Delta D / (\epsilon \Delta \tau)$ моль-л $^{-1}$ ·с $^{-1}$. $2k = V_{\text{нач}} / [\text{Pu(V)}]^2$ моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$, здесь $\Delta D = D_2 - D_1$, $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$, с, ϵ — молярный коэффициент поглощения PuY при $\lambda = 505$ нм. В работе [6] рассмотрены опубликованные величины ϵ_{504} и выбрано значение 58 ± 2 л/(моль·см). Эта величина была использована нами при расчете значений $2k$, которые приведены в таблице. Необходимо отметить, что в диапазоне pH 2.5–2.9 $2k$ имеют значительный разброс, хотя в целом увеличиваются. Но в таблицу они не включены.

Величина $2k$ уменьшаются с ростом pH. В координатах pH–lg($2k$) (рис.3) для растворов с ионной силой 1.0, содержащих 10 и 28 ммоль/л ЭДТА, в диапазоне pH 2.9–3.3 экспериментальные точки лежат на прямой с наклоном $n = \Delta \lg(2k) / \Delta \text{pH} = 1.13$. В растворе 28 ммоль/л ЭДТА и диапазоне pH 2.9–3.45 ($I = 0.09$) $n = -0.83$, растворе 196 ммоль/л ЭДТА и диапазоне pH 3.5–4.77 $n = -0.67$. Увеличение содержания ЭДТА буферизует раствор.

Снижение константы скорости диспропорционирования с ростом ионной силы от 0.09 до 1.0 моль/л

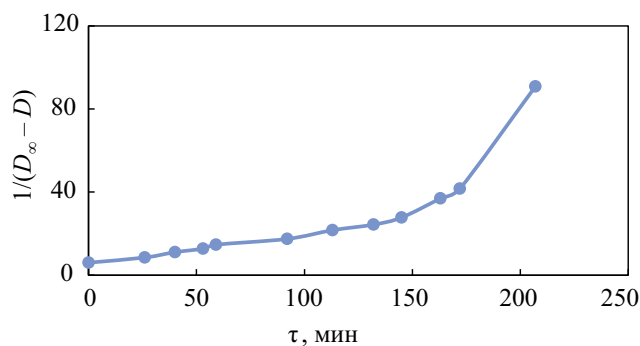


Рис. 2. Анаморфоза кинетической кривой накопления Pu(IV) по данным рис. 1.

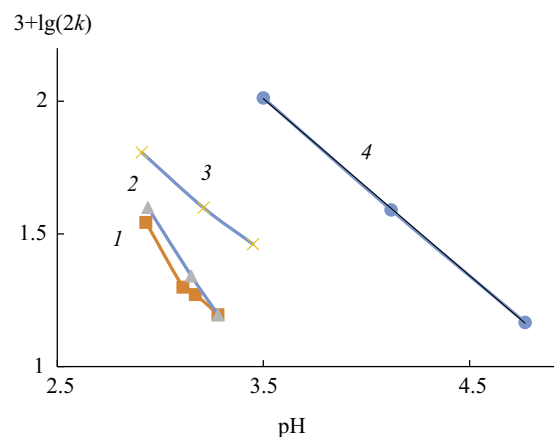


Рис. 3. Влияние pH на константу скорости диспропорционирования Pu(V) при 45°C . 1 – 0.95 моль/л NaClO_4 + 10 ммоль/л ЭДТА; 2 – 0.90 моль/л NaClO_4 + 28 ммоль/л ЭДТА; 3 – 28 ммоль/л ЭДТА; 4 – 196 ммоль/л ЭДТА.

указывает на участие в образовании активированного комплекса разноимённо заряженных частиц — $\text{PuO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PuO}_2\text{HY}^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В растворе с ионной силой 1.0 моль/л и pH 2.9 изменение $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ от 10 до 28 ммоль/л мало отражается на константе скорости. Но при pH 3.5 переход от 28 к 196 ммоль/л H_2T^{2-} константа скорости увеличивается.

По температурной зависимости $2k$ в координатах Аррениуса энергия активации оценивается величиной 86 кДж/моль.

Сравним кинетику диспропорционирования Np(V) и Pu(V) . В первом случае в растворе 0.1 моль/л бифталата калия + 30 ммоль/л ЭДТА с pH 3.30 и температуре 45°C $2k = 0.641 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Во втором случае в растворе 28 ммоль/л ЭДТА с pH 3.3 и 45°C (интерполяция) $2k = 0.036 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Такое различие связано с тем, что $\text{NpO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и HY^{3-} образуют внутрисферный комплекс. Кислородный атом карбоксильной группы ЭДТА вытесняет молекулу воды из координационной сферы Np(V) , подтверждением чему является сдвиг максимума полосы поглощения Np(V) в присутствии ЭДТА от 981 до 988 нм. Координационная сфера Np(V) становится менее устойчивой. При столкновении комплекса Np(V) с другим комплексом Np(V) «ильный» кислород другого комплекса легко замещает молекулу H_2O в первом комплексе Np(V) . Возникает димер, катион-катионный комплекс Np(V) . Вероятность образования димера в растворе ЭДТА во много раз выше, чем в кислом растворе. Присоединение иона H^+ к димеру приводит к переносу заряда в димере и появлению Np(IV) и Np(VI) .

В случае $\text{PuO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и HY^{3-} возникает внешнесферный комплекс, о чём свидетельствует незначительный сдвиг максимума полосы поглощения Pu(V) в растворе ЭДТА от 569 до 571 нм. Вероятность образования димера Pu(V) в растворе ЭДТА меньше, чем в случае Np(V) , скорость ниже. Однако она выше, чем в слабокислом растворе (pH 3), где Pu(V) устойчив, исчезает скорее из-за алфа-радиолиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования диспропорционирования Pu(V) в растворах ЭДТА с pH 2.5–4.8 при 25–45°C показало, что Pu(V) , полученный восстановлением Pu(VI) ионами ЭДТА, переходит в $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Y}$ по закону скорости второго порядка, описываемому уравнением $-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k[\text{Pu(V)}]^2$. С ростом pH от 2.5 до 2.9 значение $2k$ увеличивается, а при дальнейшем повышении pH снижается. В растворе 28 ммоль/л ЭДТА

при pH 2.91, 45°C и ионной силе 0.09 и 1.0 моль/л $2k$ составляет 0.064 и 0.040 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Из $\text{PuO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и комплекса $\text{PuO}_2\text{HY}^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формируется димер, который становится активированным комплексом. Распад его приводит к появлению Pu(IV) и Pu(VI) . Последний, будучи связанным с Y, восстанавливается внутримолекулярно до Pu(V) .

Сравнение кинетики диспропорционирования Np(V) и Pu(V) в одинаковых условиях показывает, что последний более устойчив. Np(V) образует с HY^{3-} внутрисферный комплекс, при столкновении которого с другим комплексом Np(V) возникает димер. Присоединение H^+ к димеру и последующий перенос заряда приводит к появлению Np(IV) и Np(VI) . В случае Pu(V) и HY^{3-} возникает внешнесферный комплекс. Вероятность образования димера Pu(V) ниже, чем димера Np(V) , поэтому скорость диспропорционирования Pu(V) меньше, чем Np(V) .

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов А.А., Шилов В.П. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 1. С. 3–16.
2. Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P. // Plutonium. In: The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Eds L.R. Morss, M.N. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 2. Ch. 7. P. 813–1264.
3. Eberle S.H., Wede U. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32. No. 1. P. 109–117.
4. Шилов В.П., Степанова Е.С., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1979. Т. 21. № 4. С. 602–607.
5. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 4. С. 348–351.
6. DiBlasi N.A., Yalsintas E., Stanley F.E., Reed D.T., Hixon A.E. // Chemosphere. 2021. Vol. 274. Article 129741.

Disproportionation of Plutonium(V) in EDTA Solutions

© A. M. Fedoseev** and V. P. Shilov*

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leninskii pr. 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia

**e-mail: ShilovV@ipc.rssi.ru*

***e-mail: A. Fedoseev@gmail.com*

Received February 29, 2024; revised April 8, 2024; accepted April 15, 2024

The kinetics of disproportionation of Pu(V) in EDTA solutions with pH 2.5–4.8 at a temperature of 45°C was studied using the spectrophotometric method. Pu(V) was obtained by reduction of Pu(VI) with EDTA ions. The rate of disproportionation in the pH range 2.9–4.8 is described by the equation $-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k[\text{Pu(V)}]^2$. As pH increases, the value of $2k$ decreases. In a solution of 28 mmol/L EDTA at pH 2.91, 45 °C, and an ionic strength of 0.09 and 1.0 mol/L, $2k$ is 0.064 and 0.040 L mol⁻¹ s⁻¹, respectively. A dimer is formed from PuO₂⁺·5H₂O and the PuO₂HY²⁻ⁿ·H₂O complex, which becomes an activated complex. Its decomposition leads to the appearance of Pu(IV) and Pu(VI). The latter, being bound to Y, is reduced intramolecularly to Pu(V). The activation energy is estimated at 86 kJ/mol (25–45°C).

Keywords: plutonium(V), EDTA, disproportionation, kinetic

УДК 541.11:541.127:542.61

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ОБЛУЧЕННОГО АНИОНИТА ВП-1АП

© 2024 г. В. В. Калистратова, Е. В. Белова, В. В. Милютин*, Е. Р. Назин

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук,
119071, Ленинский просп. 31(4), Москва, Россия

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 10.02.2024, после доработки 11.04.2024, принята к публикации 17.04.2024

Исследовано влияние облучения сильноосновного винилпиридиниевого анионита марки ВП-1АП в нитратной форме на стартовые температуры экзотермических реакций, тепловые эффекты и состав газообразных продуктов термолитиза ВП-1АП. Установлено, что стартовые температуры экзотермических реакций для облученного анионита снижаются на 59–100 °С. Суммарный тепловой эффект термолитиза облученного сорбента на 67% меньше по сравнению с необлученным. Анализ состава газообразных продуктов термолитиза облученного анионита ВП-1АП показал, что на первом этапе термолитиза происходит преимущественно разложение функциональных групп сорбента. При более высоких температурах наблюдается процесс деструкции стирол-дивинилбензольной матрицы анионита. Показано значительное влияние облучения на условия безопасного использования анионитов при извлечении радионуклидов из азотнокислых растворов.

Ключевые слова: анионит ВП-1АП, облучение, термическое разложение, взрывобезопасность

DOI: 10.31857/S0033831124030053

ВВЕДЕНИЕ

В радиохимической технологии широко применяются сорбционные методы выделения и разделения радиоактивных веществ с использованием синтетических анионообменных смол. В частности, для выделения плутония из азотнокислых сред используют сильноосновные винилпиридиниевые аниониты [1–3]. Процесс сорбции плутония проводят из растворов с концентрацией азотной кислоты 7–8 моль/дм³ [4]. В процессе извлечения ²³⁸Pu из облученных нептуниевых блочков сорбционная система подвергается высоким радиационным нагрузкам. Ввиду высокой энергии α -частиц при распаде ²³⁸Pu происходит разрушение анионита под действием альфа-излучения и термического нагрева [5, 6]. Данная совокупность факторов – окислительная среда, внешнее и внутреннее облучение и повышенная температура – может негативно сказываться на безопасности проведения процесса сорбции. Это подтверждает анализ радиационных аварий в сорбционных системах с участием анионитов, который показывает, что причиной разрушения сорбционных колонн являлись экзотермические процессы взаимодействия анионита с азотнокислыми окислителями [6, 7].

Наиболее полно процессы радиационно-термического разложения изучены для анионита марки ВП-1АП [8]. Однако имеющиеся данные не дают полного представления о механизме реакций окисления анионита азотной кислотой, составе газообразных

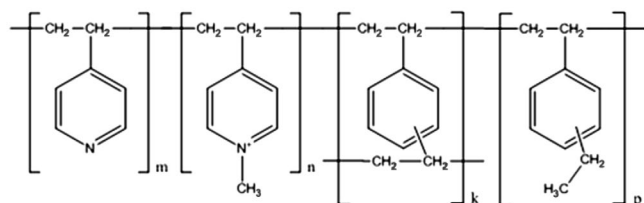
продуктов термолитиза и влияния облучения на их состав. Хотя в настоящее время промышленное производство ВП-1АП прекращено, в радиохимических процессах происходит постепенная замена этого ионита на его аналоги, обладающие сходными физико-химическими и сорбционными характеристиками [1, 9, 10]. Несмотря на сходства сорбционных свойств, показатели радиационной и термической стабильности для аналогов могут различаться [11–15].

Помимо проблемы безопасной эксплуатации анионита ВП-1АП и его аналогов, в радиохимической промышленности существует ещё одна проблема, связанная с накоплением большого количества отработанной анионообменной смолы. В связи с этим большую актуальность приобретает разработка методов утилизации отработанных сорбентов, в частности, методом пиролиза [16, 17].

Целью настоящей работы являлось определение стартовых температур экзотермических реакций, тепловых эффектов, состава газообразных продуктов термолитиза, а также влияния облучения на эти параметры для определения температурных границ и условий безопасного использования анионита ВП-1АП в азотнокислых растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран сильноосновный макропористый анионит марки



Основные физико-химические характеристики анионита ВП-1АП [13]:

ВП-1АП, содержащий два вида ионогенных групп: N-метилпиридиниевый азот и пиридиновый азот:

Основные физико-химические характеристики анионита ВП-1АП [18]:

- внешний вид – сферические гранулы светло-желтого цвета;
- ионная форма при поставке – Cl^- ;
- размер зерен в воздушно-сухом состоянии, мм – 0.63–2.0;
- насыпной вес, г/см^3 –0.48;
- удельный объем набухшего в воде ионита, $\text{см}^3/\text{г}$ – не менее 3.5;
- удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ – не менее 10;
- полная обменная емкость по Cl^- -ионам, мг-экв/г – не менее 4.3;
- полная обменная емкость по сильноосновным группам, мг-экв/г – не менее 3.7;
- механическая прочность, % – не менее 90.

Анионит ВП-1АП предварительно переводили в нитратную форму. Для этого смолу помещали в колонку и промывали 8 колоночными объемами (к.о.) раствора HNO_3 с концентрацией 7 моль/ дм^3 в течение 8 ч. Затем колонку промывали 2 к.о. воды в течение 2 ч для удаления кислоты из межпорового пространства и сушили на воздухе до постоянной массы.

Облучение анионита ВП-1АП проводили в стеклянных кюветах на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10-С-70 до достижения интегральной дозы 2 МГр.

Для избегания перегрева образцов смолы облучение проводили циклично небольшими дозами (100 кГр).

Мощность дозы электронного излучения определяли по следующей методике: химический дозиметр (стандартный эталонный материал СО ПД(Ф) Р-5/50 (сополимер, легированный феназиновым красителем)) устанавливают в том же месте, где предполагается размещать образец. В процессе облучения материал дозиметра приобретает окраску (пропорционально поглощенной дозе). Затем дозу (Гр), полученную дозиметром (согласно его оптическому поглощению), делят на время облучения дозиметра (с) и в итоге получают мощность дозы (Гр/с). Далее облучают образец (толщина которого

меньше длины пробега используемых электронов (4 г/см^2 , т.е. образец толщиной не более 3 г/см^2 – для равномерности облучения), а ширина меньше диаметра электронного пучка (10 см при равномерности $\pm 12\%$). Из известной мощности дозы (Гр/с) и заданной дозы (Гр) определяют требуемое время облучения.

Параметры экзотермических реакций определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии, совмещенной с термогравиметрией, на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter и методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе ДСК-500 СамГТУ. Навеску анионита массой от 10 до 13 мг помещали в открытый корундовый тигель и проводили линейный нагрев со скоростью 2 и $4^\circ\text{C}/\text{мин}$. В качестве образца сравнения использовали прокаленный Al_2O_3 . Нагрев проводили в воздушной атмосфере в интервале температур от 22 до 800°C . Программными комплексами ProteusNetzsch и TSS в среде TDpго определяли температуру начала экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$, $^\circ\text{C}$) и удельный тепловой эффект ($Q_{\text{уд}}$, Дж/г). Погрешность измерений не превышала 3 отн%.

Газообразные продукты термолитза анализировали с помощью хроматомасс-спектрометрической приставки Agilent 8890B GC–Jeol Q 1500 MS к STA 449 F3. Отбор проб происходил автоматически во время термолитза смолы в ДСК порциями через равные промежутки времени.

Продукты термолитза идентифицировали по библиотеке NIST 23 Mass spectral library.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость удельного теплового потока от температуры нагрева воздушно-сухого необлученного (кривая 1) и облученного (кривая 2) анионита ВП-1АП в нитратной форме. Каждая стадия характеризуется соответствующим пиком. Рассчитанные значения $Q_{\text{уд}}$ и температуры начала экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$) приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 1, термолитз как необлученного, так и облученного анионита ВП-1АП протекает в несколько стадий, сопровождающихся выделением тепла. При нагреве необлученного сорбента от 30 до 400°C первый экзотермический процесс

Таблица 1. Значения удельного теплового потока ($Q_{\text{уд}}$) и температуры начала экзотермических реакций ($T_{\text{ст}}$) для облученного и необлученного анионита ВП-1АП в нитратной форме

Номер пика	1		2		3	
Доза облучения, МГр	0	2	0	2	0	2
$Q_{\text{уд}}$, Дж/г	20	26	754	440	1370	264
$T_{\text{ст}}$, $^\circ\text{C}$	170	105	225	125	295	230

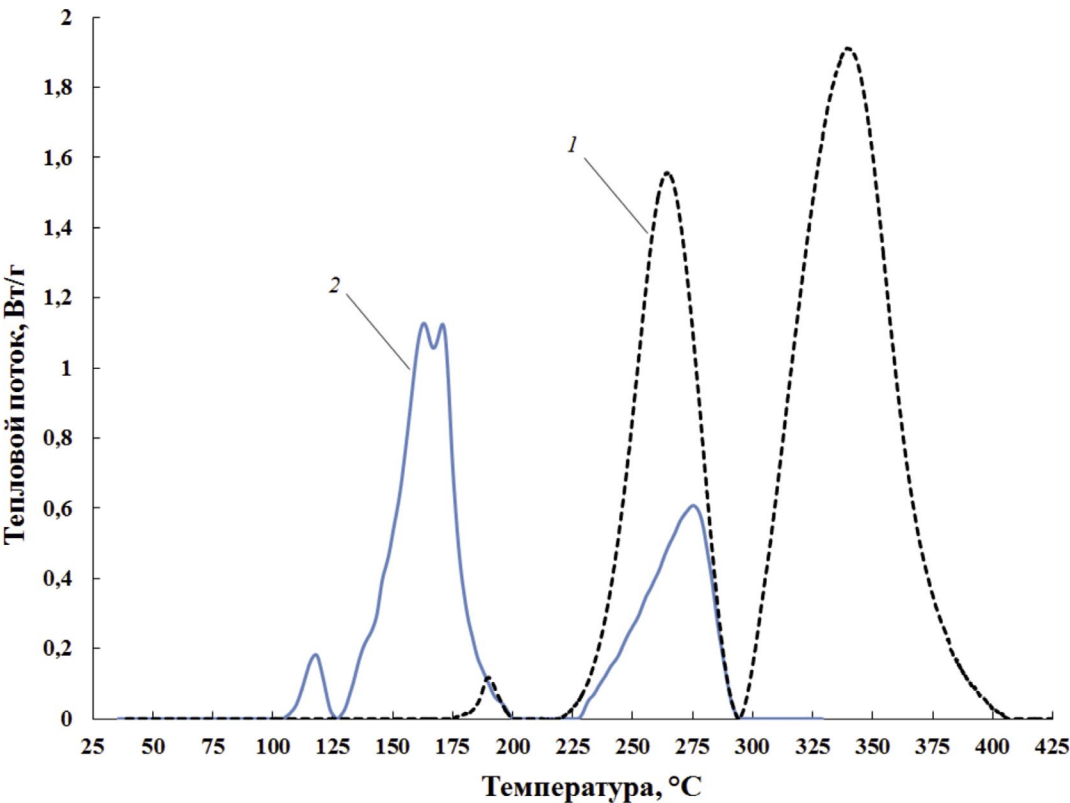


Рис. 1. Зависимость удельного теплового потока от температуры нагрева необлученного (1) и облученного (2) анионита ВП-1АП в нитратной форме.

наблюдается при температуре 175°C, что согласуется с данными работы [19]. Данный эффект обладает небольшой интенсивностью и связан, по-видимому, с окислением незначительных количеств продуктов термоллиза сорбента, выделившихся при этой температуре. На второй и третьей стадиях со стартовыми температурами около 220 и 295°C происходит интенсивное окисление функциональных групп и самой

матрицы ионита с удельным тепловыделением 754 и 1370 Дж/г соответственно. Реакции на второй и третьей стадиях растянуты во времени и продолжаются 20–25 мин.

Сорбент в нитратной форме аналогичен нитроцеллюлозному порошку с невысоким содержанием окислителя, для них температуры самовоспламенения находятся в интервале от 200 до 300°C [20].

Таблица 2. Состав основных газообразных продуктов термоллиза облученного и необлученного анионита ВП-1АП в нитратной форме

Доза облучения, МГр	Температурный интервал, °C		
	1	2	3
0	170–200	200–280	280–400
	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин, 2,5-диметилпиридин, 5-винил-2-метилпиридин	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин, 2,5-диметилпиридин 5-винил-2-метилпиридин, стирол, дивинилбензол
2	105–125	125–200	225–290
	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин, 2,5-диметилпиридин, 5-винил-2-метилпиридин, бензонитрил	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин, 2,5-диметилпиридин, 5-винил-2-метилпиридин, стирол, бензонитрил, пиридинкарбоксальдегид, пиридинон, пропилпиридин

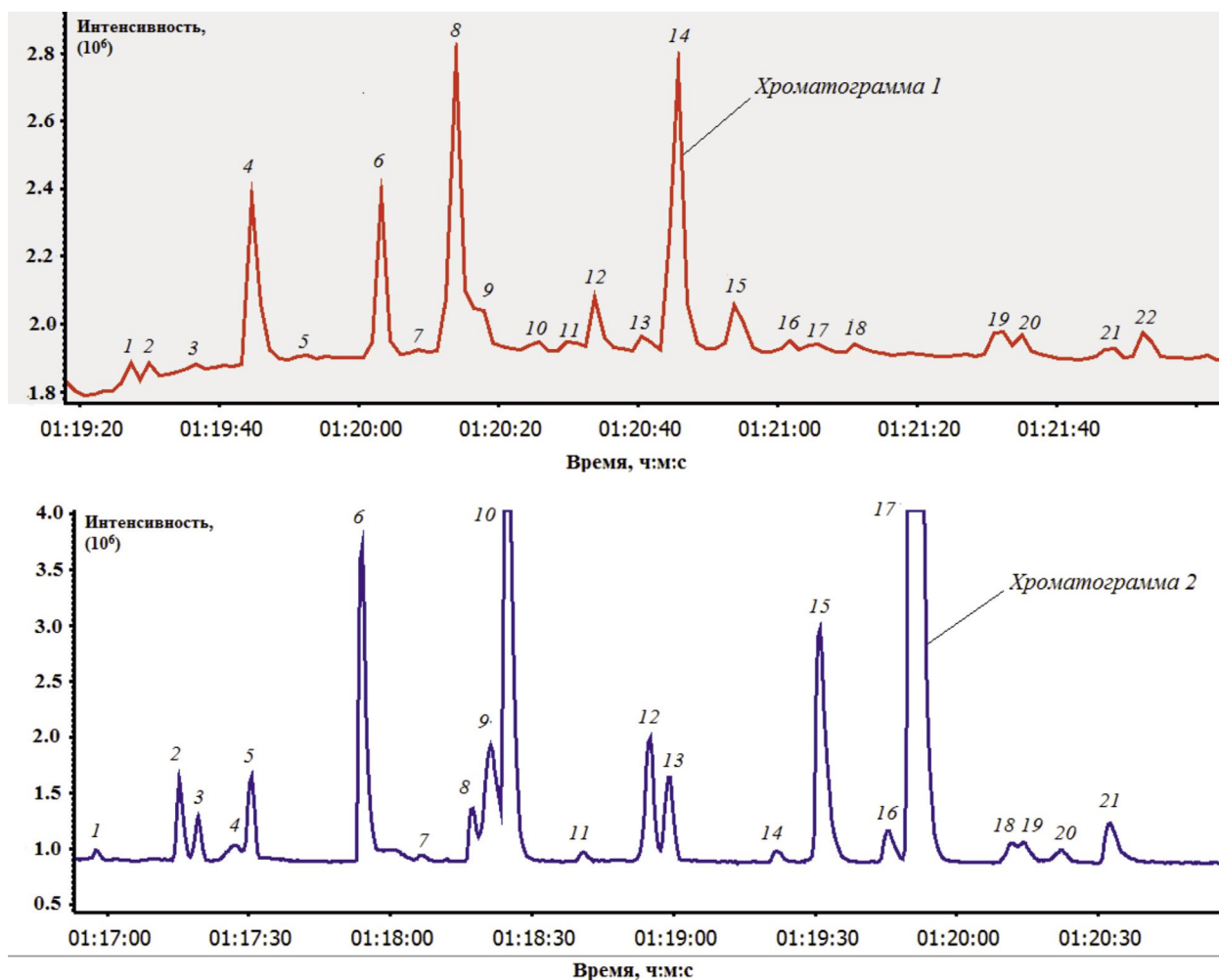


Рис. 2. Хроматограммы газообразных продуктов термолитиза облученного ВП-1АП (Хроматограмма 1) и необлученного ВП-1АП (Хроматограмма 2) соответствующих температурным интервалам третьей стадии термолитиза.

Воздействие ионизирующего излучения оказывает заметное влияние на параметры термической стабильности анионита ВП-1АП. Так, в случае облученного ионита первый экзотермический эффект наблюдается уже при нагреве до 106°C, что на 59°C ниже по сравнению с необлученным сорбентом. Сразу после завершения первой стадии наступает вторая стадия, сопровождающаяся высоким экзотермическим эффектом. Третья стадия термолитиза облученного анионита начинается при 230 и заканчивается при 290°C.

Количество выделившегося тепла на второй и третьей стадиях для облученного сорбента оказалась в 1.7 и 5.1 раз меньше по сравнению с необлученным сорбентом. Хотя суммарное выделение тепла при окислении облученного сорбента на 67% меньше, чем необлученного, тем не менее, этого теплового эффекта может быть достаточно для самовоспламенения сорбента.

Для определения механизма процессов термолитиза анионита ВП-1АП был проведен анализ

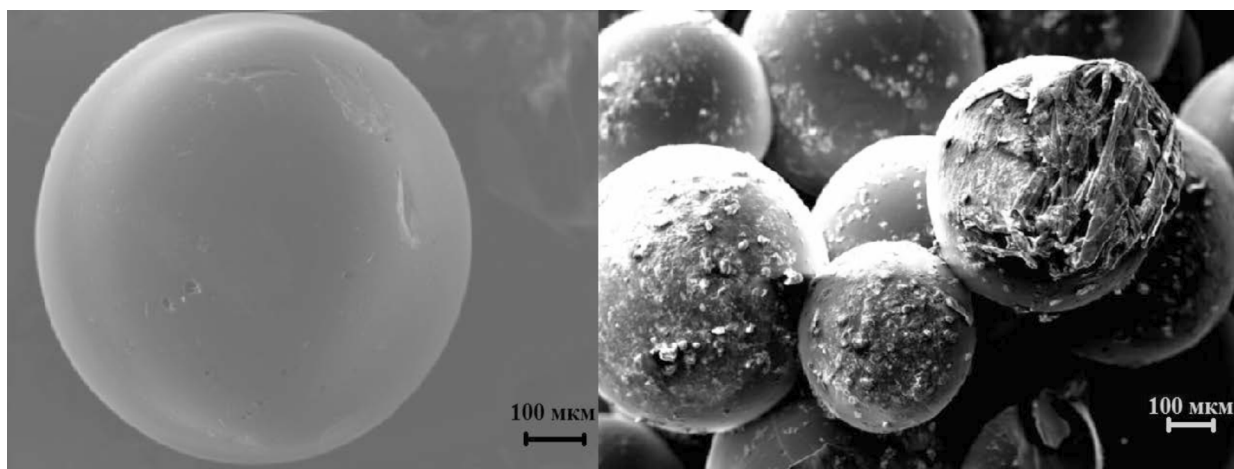
газообразных продуктов термолитиза на каждой из стадий (табл. 2).

На первом этапе качественный состав газообразных продуктов термолитиза как для необлученного, так и для облученного анионита идентичен и представлен пиридином, винилпиридином и метилпиридином. Наличие этих веществ позволяет предположить, что на первой стадии реакция происходит преимущественно за счет разложения функциональных групп сорбента — пиридиновой и метилпиридиновой. Различие необлученного и облученного анионита проявляется только в снижении температуры начала выделения данных веществ из облученного ионита. При разработке условий безопасного использования анионита ВП-1АП следует учитывать, что пиридин является легковоспламеняющимся веществом, что требует использования инертных газов для разбавления газообразных продуктов термолитиза.

На втором этапе термолитиза появляются различия в составе газообразных продуктов необлученного и облученного образцов: помимо пиридина и его

Таблица 3. Газообразные продукты третьей стадии термоллиза анионита ВП-1АП

Продукты третьей стадии	
Облученный ВП-1АП (Хроматограмма 1)	Необлученный ВП-1АП (Хроматограмма 2)
1) Пиридин	1) Пиридин
2) Толуол	2) 3-Метилпиридин
3) 2-Метилпиридин	3) 1,3-Диметилбензол
4) 3-Метилпиридин	4) 1,4-Дивинилбензол
5) Винилбензол	5) Винилбензол
6) 2,5-Диметилпиридин	6) 2,5-Диметилпиридин
7) 2,3-Диметилпиридин	7) 2,3-Диметилпиридин
8) 3-Этилпиридин	8) 3-Этилпиридин
9) 4-Винилпиридин	9) 1-Этил-4-метилбензол
10) Бензонитрил	10) 3-Винилпиридин
11) Этилбензонитрил	11) Альфа-метилстирол
12) Пиридинкарбонитрил	12) 1-Винил-3-метилбензол
13) 2-Этил-6-метилпиридин	13) 1-Винил-2-метилбензол
14) 2-Этил-5-метилпиридин	14) 2-Этил-6-метилпиридин
15) 5-Винил-2-метилпиридин	15) 5-Этил-2-метилпиридин
16) 1,3-Диэтилбензол	16) 2-Этил-5-метилпиридин
17) Пиридинон	17) 5-Винил-2-метилпиридин
18) Пиридинкарбоксальдегид	18) 1,3-Диметилбензол
19) 2-Метилбензонитрил	19) 1,4-Диэтилбензол
20) 2,6-Диэтилпиридин	20) 2,6-Диэтилпиридин
21) Пропилпиридин	21) 5-Винил-2-метилпиридин

**Рис. 3.** Изображения поверхности гранул анионита ВП-1АП: слева – необлученный образец; справа – облученный образец.

производных в составе газовой фазы облученного сорбента обнаружен бензонитрил, который, по-видимому, является ответственным за снижение $T_{ст}$ второй экзотермической реакции. Все образующиеся продукты относятся к азотсодержащим веществам, т.е. их образование связано с разрушением функциональных групп ионита.

Третья экзотермическая реакция начинается и протекает при более высоких температурах, когда происходит более глубокий термоллиз стирол-дивинилбензольной матрицы анионита. В продуктах

термоллиза ионита помимо азотсодержащих соединений обнаруживаются стирол и дивинилбензол для необлученного, стирол и толуол – для облученного. На данной стадии заметно, что состав газообразных продуктов для облученного анионита более сложный: помимо вышеперечисленных соединений присутствуют кислородсодержащие вещества: пиридинкарбоксальдегид, пиридинон. Образование данных продуктов является показателем того, что на третьей стадии происходит деструкция матрицы смолы.

Сценарий возникновения и развития экзотермических процессов при нагревании анионита в нитратной форме можно представить следующим образом: по мере нагревания происходит термолитиз ионита с образованием в поровом пространстве парогазовой фазы, состоящей из летучих органических продуктов деструкции смолы и оксидов азота. При достижении стартовой температуры экзотермической реакции ($T_{ст}$) начинается экзотермическая реакция между компонентами парогазовой фазы, сопровождающаяся резким повышением температуры. На второй стадии, вероятнее всего, происходит окисление функциональных групп ионита, а на третьей происходит более глубокая деградация сорбента — пиролиз, который затрагивает не только функциональные группы, но и матрицу сорбента.

Облучение ионита приводит к изменению физико-химических характеристик сорбента. При сравнении изображений поверхности гранул анионита до и после облучения (рис. 3) видно образование дефектов поверхности, механическое разрушение гранул, увеличение размера пор, что также может сказываться на термической стабильности сорбента. Кроме этого, при облучении изменяется цвет гранул ионита со светло-желтого на оранжевый, а сами гранулы слипаются с образованием агрегатов.

Как показано в табл. 1, облучение приводит к существенному снижению тепловыделения в экзотермических реакциях, поэтапно и в целом. Столь значительное снижение тепловыделения можно объяснить уменьшением объемов реагирующих парогазовых смесей вследствие разрыхления гранул сорбента при облучении и частичного удаления их из пор во время облучения и/или нагревания сорбента.

В целом облучение сорбента ВП-1АП в нитратной форме снижает его термическую стабильность и повышает взрывоопасность операций с ним.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что облучение анионита ВП-1АП в нитратной форме оказывает заметное влияние на параметры термической стабильности анионита ВП-1АП. В случае облученного ионита первый экзотермический эффект наблюдается при 105°C, что на 65°C ниже по сравнению с необлученным сорбентом. Вторая и третья стадии термолитиза облученного анионита, сопровождающиеся большим экзотермическим эффектом, начинаются при 125 и 230°C, что на 100 и 65°C ниже по сравнению с необлученным ионитом. Суммарный тепловой эффект термолитиза облученного сорбента на 67% меньше по сравнению с необлученным.

Анализ газообразных продуктов термолитиза облученного анионита ВП-1АП показал, что первом этапе преимущественно происходит разложение функциональных групп сорбента — пиридиниевой и метилпиридиниевой. Различие необлученного

и облученного анионита проявляется только в снижении температуры начала выделения данных веществ из облученного ионита. При более высоких температурах кроме разрушения функциональных групп ионита происходит деструкция стирол-дивинилбензольной матрицы анионита.

Облучение ионита приводит к образованию дефектов поверхности, механическому разрушению гранул, увеличению размера пор, что сказывается на термической стабильности сорбента.

На основании полученных результатов установлено, при проведении технологических операций с использованием винилпиридиниевых анионитов в процессе переработки ОЯТ следует исключить повышение температуры более 80°C.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Кондруцкий Д.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 2. С. 122–126.
2. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Старовойтов Н.П., Логунов М.В., Гелис В.М. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 2. С. 57–63.
3. Peterson R.A., Brown G., Rovira A.M. Ion Exchange. Engineering Separations Unit Operations for Nuclear Processing. CRC, 2019. P. 251–303.
4. Du M., Hylton T.D., Robinson S.M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 327. P. 417–424.
5. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ, 2009.
6. Nazin E., Belova E. // Prog. Nucl. Energy. 2022. Vol. 149. Article 104254.
7. Глаголенко Ю.В. Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по производству плутония—238 радиоизотопного завода ПО «Маяк» Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина, ЦНИИАтоминформ, 1996.
8. Стрелков С.А. Роль радиационно-химических эффектов в сорбционных процессах на анионите ВП-1Ап: автореф. дис. ... к.х.н. СПб.: Радиевый ин-т, 2006. 23 с.
9. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Tret'yakov V.A., Kondrutskiy D.A. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58. P. 640–644.

10. Orhan T., Hacaloglu J. // Polym. Degrad. Stab. 2013. Vol. 98. No. 1. P. 356–360.
11. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Конников А.В., Бирюкова М.А. // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 3. С. 234–239.
12. Sato Y., Matsunaga T., Koyama S.I., Suzuki T., Ozawa M. // Energy Procedia. 2015. Vol. 71. P. 112–122.
13. Sato Y., Okada K., Akiyoshi M., Matsunaga T., Koyama S.I., Suzuki T., Ozawa M. // Prog. Nucl. Energy. 2011. Vol. 53. № 7. P. 988–993.
14. Baidak A., LaVerne J.A. // J. Nucl. Mater. 2010. Vol. 407. № 3. P. 211–219.
15. Ramesh Kumar C., Vijayakumar V., Suresh A., Jayalakshmi S., Sivaraman N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 321. P. 617–627.
16. Wang J., Wan Z. // Prog. Nucl. Energy. 2015. Vol. 78. P. 47–55.
17. Luca V., Bianchi H.L., Manzini A.C. // J. Nucl. Mater. 2012. Vol. 424. No. 1–3. P. 1–11.
18. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справ. М.: ВНИИХТ, 1983. 207 с.
19. Калистратова В.В., Родин А.В., Емельянов А.С., Виданов В.Л., Милютин В.В., Белова Е.В., Шмидт О.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 3. С. 250–255.
20. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. М.: Машиностроение, 1972. 207 с.

Thermal Stability of Irradiated VP–1AP Anion Exchange Resin

V. V. Kalistratova^a, E. V. Belova^a, V. V. Milyutin^{a,*}, and E. R. Nazin^a

^a*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia
email: *vmilyutin@mail.ru*

Received 10 February, 2024; revised April 11, 2024; accepted April 17, 2024

The effect of irradiation of a strongly basic vinylpyridine anion exchange resin of the VP–1AP grade in nitrate form on the onset temperatures of exothermic reactions, thermal effects and the composition of gaseous thermolysis products of VP–1AP was studied. It was established that the onset temperatures of exothermic reactions for an irradiated anion exchange resin are reduced by 59–100°C. The total thermal effect of thermolysis of the irradiated sorbent is 67% less than that of the non-irradiated one. An analysis of the composition of the gaseous thermolysis products of the VP–1AP irradiated anion exchange resin showed that at the first stage of thermolysis, the functional groups of the sorbent are predominantly decomposed. At higher temperatures, the process of degradation of the styrene-divinylbenzene anion exchange resin matrix was detected. The significant influence of irradiation on the conditions for the safe use of anion exchange resins during separation of radionuclides from nitric acid solutions was demonstrated.

Keywords: VP–1AP anion exchange resin, irradiation, thermal decomposition, explosion safety

УДК 622.276:552.52.08

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТРИКАРБОНАТНОГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА ГЛИНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. Е. П. Красавина, К. В. Мартынов, К. Г. Арзуманова, А. А. Бессонов,
А. В. Гордеев, А. Ю. Бомчук, В. О. Жаркова, С. А. Кулюхин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, Ленинский проспект, 31–4.

*e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Получена 19.02.2024, после доработки 29.03.2024, принята к публикации 04.04.2024

В работе исследованы процессы извлечения трикарбонатного комплекса уранила $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ из водных растворов на глинопорошках из каолиновых глин месторождения «Кампановское» и из бентонитовых глин месторождений «10-й Хутор» и «Динозавровое», а также их смесях. Исследования проводились с глинопорошками как необработанными, так и обработанными водой, растворами 0.5 моль/л Na_2CO_3 и NaNO_3 , 2 моль/л растворами NaOH . Показано, что комплекс $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ не сорбируется на глинистых материалах из водных растворов в статических условиях. Установлено, что фильтрация водного раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ — через колонки со смесями глин позволяет извлечь до 87% урана от его количества, пропущенного через колонку.

Ключевые слова: каолиновые глины, бентонитовые глины, трикарбонатный комплекс уранила, растворы, сорбция, фильтрация

DOI: 10.31857/S0033831124030061

Важной составляющей системы инженерных барьеров безопасности (ИББ) на объектах захоронения или хранения радиоактивных отходов является глинистый буферный материал, основным назначением которого является ограничение и задержка выхода радионуклидов в окружающую среду [1–5]. При долговременной эксплуатации хранилищ радиоактивных отходов не исключается вероятность проникновения воды внутрь изоляционного контура вследствие изменения гидрологического режима, геологических, техногенных или других процессов. Для прогнозирования состояния ИББ после проникновения воды необходимы исследования свойств барьерных смесей и их поведения при различных сценариях обводнения. В работе [6] в лабораторных условиях изучено поведение глинистых барьерных смесей различного состава при контакте с водой питьевого центрального водоснабжения, включая наиболее вероятный вариант поступления воды — затопление объекта в результате поступления воды сверху. Исследование водонасыщения 4 образцов, содержащих 100, 70 и 20% каолиновой глины и 100% бентонитовой глины, без дополнительно уплотнения проводили в мерных цилиндрах без возможности свободного протекания раствора через слой глины. Плотность скелета насыпных образцов находилась в интервале от 0.83 до 0.94 г/см³. По истечении 15 сут насыщение водой на 100% произошло

в образцах, содержащих соответственно 100, 70 и 20% каолиновой глины. Отмечено, что образец из 100% каолиновой глины полностью насытился водой за первые 2 суток. В чистом бентоните наблюдалось образование «пробки», при котором участок, контактирующий с водой, набухая, препятствовал дальнейшему проникновению жидкости внутрь образца, сохраняя в первоначальном состоянии нижележащие частицы [6]. К сожалению, авторы не дали никакого объяснения причины образования заметных трещин и воздушных пробок в водонасыщенном материале. Возможно, образование воздушной пробки явилось одной из причин, препятствующих проникновению воды в нижние слои глины. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность водонасыщения глин в режиме, обеспечивающем полное водонасыщение образцов и последующую фильтрацию раствора.

Известно, что глины обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам, причем наиболее высокие значения свойственны минералам группы монтмориллонита, самые низкие значения — каолинитам [7]. Адсорбция анионов проявляется слабее адсорбции катионов и происходит на боковых сколах глинистых частиц. Площадь сколов составляет ничтожную долю всей поверхности частиц в целом [7]. В то же время в результате как активации поверхности глин, так и включения

в структуру глин различных анионов, способных к обмену, возможно увеличить адсорбционную способность глин в отношении анионов.

Перспективным методом активации глин является щелочная активация. Данный метод более универсален по сравнению с кислотной активацией, как по получению более активных сорбентов, так и по меньшим требованиям к исходному сырью. В качестве щелочных агентов используют гидроксиды щелочных металлов (Li, Na, K) или Ca [8]. Щелочная активация природных алюмосиликатов по сравнению с кислотной имеет ряд принципиальных отличий, связанных как с механизмом растворения глинистых минералов, так и с составом продуктов, образующихся в растворе. При щелочной обработке гидроксидами натрия в раствор могут переходить не только оксиды алюминия, железа, магния и других металлов, но и диоксид кремния, что при последующем осаждении гидроксидов совместно с активируемой глиной может приводить к образованию алюмосиликатного компонента, гидросиликатов кальция и алюминия, а также соединений, обладающих собственной развитой пористой структурой.

Исходя из вышесказанного представляло интерес изучить сорбцию анионных комплексных ионов состава $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на модифицированных каолиновых и бентонитовых глинах в статическом и динамическом режимах. Одновременно провести исследование скорости водонасыщения различных образцов глин и фильтрации раствора через водонасыщенные глинистые материалы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соли, щелочи и кислоты, использовавшиеся в работе, имели марку х.ч.

Водные растворы с трикарбонатным комплексом уранила готовили в соответствии с методикой, приведенной в работе [9]. В работе использовали раствор следующего состава: $[\text{UO}_2^{2+}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.34$ моль/л. При данном соотношении компонентов при pH 8 в растворе существуют только комплексные ионы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

В работе использовали глинопорошки из каолиновых глин месторождения «Кампановское» (КГПО-23 и КГПО-28) и из бентонитовых глин месторождений «10-й Хутор» (ХБГП) и «Динозавровое» (ДБ), а также их смеси. Минеральный состав глин, используемых в работе, определяли с помощью рентгенографического количественного фазового анализа. Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) в ФГБУ «ВИМС» (г. Москва). Условия съемки: монохроматизированное CuK_α -излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки: $V = 50$ кВ, $I = 40$ мА, режим записи рентгенограмм непрерывный, шаг $0.02^\circ 2\theta$, время набора импульсов

— 1.0 с. Пробоподготовка, съемка и обработка рентгенограмм проводились в соответствии с методическими рекомендациями НСОММИ №191 «Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта» и НСОММИ №68 «Экспрессный рентгенографический полуколичественный фазовый анализ глинистых минералов».

Глины имели следующий состав: КГПО-23 — 48% каолинита, 28% кварца, 5% Са-монтмориллонита, 2% иллита, 8% калиевого полевого шпата, 2% плагиоклаза, 2% доломита; КГПО-28 — 81% каолинита, 9% кварца, 2% Са-монтмориллонита, 2% иллита, 6% калиевого полевого шпата; ХБГП — 20% Na-монтмориллонита, 51% Са-монтмориллонита, 4% каолинита, 12% кварца, 1% иллита, 4% калиевого полевого шпата, 5% плагиоклаза, 3% кальцита; ДБ — 41% Na-монтмориллонита, 45 % Са-монтмориллонита, 13% кварца, 0.5 % анатаза.

Глины предварительно обрабатывали (модифицировали) следующими способами:

1) выдержка в H_2O 0.5 моль/л растворах солей (NaNO_3 , Na_2CO_3) в течение 15 сут при температуре $20\text{--}25^\circ\text{C}$ с последующим высушиванием в течение 10 суток при 30°C ,

2) 2-х стадийная последовательная выдержка в H_2O или 0.5 моль/л растворах солей (NaNO_3 , Na_2CO_3) на 1-й стадии и в 2.0 моль/л растворе NaOH на 2-й стадии. Все образцы в процессе синтеза после каждой выдержки в жидкой среде были высушены до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре в течение 10 суток.

В табл. 1 приведены растворы для обработки и обозначения модифицированных глинистых материалов.

Физические адсорбционные характеристики исследованных глинистых материалов определяли на анализаторе Nova 2200 фирмы Quantachrome Instruments (США). В работе в качестве адсорбата использовался азот марки «0». Определение физических адсорбционных характеристик проводилось при температуре жидкого азота (77.350 К). В качестве эталона использовали гранулированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, для которого получена удельная поверхность, равная ~ 189.2 м²/г (260 м²/г в соответствии с техническим паспортом [10]).

В экспериментах по определению удельной поверхности глинистых материалов дегазацию образцов проводили при температуре 333 К в течение 2 ч. Параллельно измеряли удельную поверхность образцов тех же самых материалов без предварительной термической дегазации. В результате установлено, что получаемые значения удельной поверхности являются величинами одного порядка, т.е. не различаются более чем на 20–40%.

Учитывая, что выбор модели расчета удельной поверхности существенным образом определяет конечное её значение, мы провели анализ форм

Таблица 1. Растворы для обработки и обозначения модифицированных глинистых материалов

Исходный глинистый материал	Растворы для обработки		Обозначения модифицированных материалов
	1-ая стадия	2-ая стадия	
КГПО–23	H_2O		КГПО-23-W
	H_2O	2.0 моль/л NaOH	КГПО-23-W-Alk
	0.5 моль/л Na_2CO_3		КГПО-23-Carb
	0.5 моль/л Na_2CO_3	2.0 моль/л NaOH	КГПО-23-Carb-Alk
	0.5 моль/л $NaNO_3$		КГПО-23-Az
	0.5 моль/л $NaNO_3$	2.0 моль/л NaOH	КГПО-23-Az-Alk
КГПО–28	H_2O		КГПО-28-W
	H_2O	2.0 моль/л NaOH	КГПО-28-W-Alk
	0.5 моль/л Na_2CO_3		КГПО-28-Carb
	0.5 моль/л Na_2CO_3	2.0 моль/л NaOH	КГПО-28-Carb-Alk
	0.5 моль/л $NaNO_3$		КГПО-28-Az
	0.5 моль/л $NaNO_3$	2.0 моль/л NaOH	КГПО-28-Az-Alk
ХБГП	H_2O		ХБГП-W
	H_2O	2.0 моль/л NaOH	ХБГП-W-Alk
	0.5 моль/л Na_2CO_3		ХБГП-Carb
	0.5 моль/л Na_2CO_3	2.0 моль/л NaOH	ХБГП-Carb-Alk
	0.5 моль/л $NaNO_3$		ХБГП-Az
	0.5 моль/л $NaNO_3$	2.0 моль/л NaOH	ХБГП-Az-Alk
ДБ	H_2O		ДБ-W
	H_2O	2.0 моль/л NaOH	ДБ-W-Alk
	0.5 моль/л Na_2CO_3		ДБ-Carb
	0.5 моль/л Na_2CO_3	2.0 моль/л NaOH	ДБ-Carb-Alk
	0.5 моль/л $NaNO_3$		ДБ-Az
	0.5 моль/л $NaNO_3$	2.0 моль/л NaOH	ДБ-Az-Alk

изотерм адсорбции. Характерные формы полученных изотерм адсорбции образцов позволили сделать вывод о том, что исследованные материалы обладают мезопористым строением. При этом полученный вид изотерм исключал из рассмотрения микропористый вариант. На основании полученных результатов для расчета удельной поверхности была использована классическая многоточечная модель метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), при котором, как правило, выбирается линейный участок на изотерме сорбции в диапазоне $p/p_0 = 0.05–0.4$.

Рентгенограммы модифицированных глинистых материалов снимали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы «Malvern Panalytical» (Нидерланды) при следующих параметрах: излучение CuK_α (длина волны 1.5418 Å), Ni фильтр, 40 kV, 15 mA. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 с⁻¹ и шаге сканирования 2θ, равном 0.011°.

В работе исследовали процессы извлечения комплекса $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ из водных растворов как в статических, так и в динамических условиях.

Эксперименты по сорбции $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ из водных растворов в статических условиях проводили следующим образом. К 10 мл водного раствора, содержащего 1.2×10^{-3} моль/л U(VI) в виде трикарбонатного комплекса, добавляли 100 мг воздушно-сухого исследуемого глинистого материала. Суспензию интенсивно перемешивали в течение 14 суток при комнатной температуре и затем центрифугированием отделяли твердую фазу от маточного раствора. Методом спектрометрии с использованием уравнения Бэра определяли содержание U(VI) в маточном растворе. Спектры поглощения $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ снимали на спектрофотометре «Спекорд М40» в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1–5 см. Расчет концентрации $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ проводили по полосе $\lambda = 444$ нм ($\epsilon = 24.837$ л/(моль·см)).

Зная отношение V/m , а также концентрацию U(VI) в исходном и маточном растворе,

рассчитывали коэффициент распределения K_d по формуле:

$$K_d = [C_0 - C_u]/C_u(V/m), \quad (1)$$

где C_0 – содержание U(VI) в исходном растворе (мг/л), C_u – содержание U(VI) в маточном растворе (мг/л), V – объем жидкой фазы (мл), m – масса глинистого материала (г).

Эксперименты по сорбции комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ из водных растворов в динамических условиях проводили следующим образом. Объем 12 мл 1.2×10^{-3} моль/л раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ пропускали через колонку ($\varnothing = 15$ мм), заполненную глинистым материалом. В работе использовали смеси глин, взятых в массовом отношении 1 : 1 без предварительной обработки. В результате смешения каолиновых и бентонитовых глин были получены следующие смеси: КГПО-28/ДБ (№ 1), КГПО-23/ХБГП (№ 2), КГПО-28/ХБГП (№ 3) и КГПО-23/ДБ (№ 4). Основными компонентами данных смесей были каолинит, монтмориллонит в Na- и Ca-форме, кварц, полевые шпаты. Смесь № 1 содержала 40 мас% каолинита, 20 мас% Na-монтмориллонита, 24 мас% Ca-монтмориллонита и 14 мас% кварца и калиевого полевого шпата, смесь

№ 2 – 26 мас% каолинита, 28 мас% Ca-монтмориллонита, 10 мас% Na-монтмориллонита и 30 мас% кварца и полевых шпатов, смесь № 3 – 42 мас% каолинита, 26 мас% Ca-монтмориллонита, 10 мас% Na-монтмориллонита и 18 мас% кварца и полевых шпатов, смесь № 4 – 24 мас% каолинита, 20 мас% Na-монтмориллонита, 25 мас% Ca-монтмориллонита и 14 мас% кварца и калиевого полевого шпата. Остальными компонентами в смесях были калиевый иллит, кальцит, анатаз и доломит. Массовое отношение каолинит/монтмориллонит равнялось 0.9, 0.7, 1.2 и 0.5 для смесей № 1, 2, 3 и 4 соответственно. Таким образом, за исключение смеси № 3 количество монтмориллонита в смесях было равно или выше соответствующего количества каолинита. Высота слоя глинистого материала – 4 см, водного раствора над глинистым материалом в начальный момент – 6 см. После полного прохождения раствора через колонку с глинистым материалом объем элюата доводили дистиллированной водой до 10 мл и проводили определение содержания урана спектрофотометрическим методом по вышеописанной методике. После прохождения раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ колонку с глинистым материалом промывали 12 мл дистиллированной воды и затем в промывных водах также определяли содержание урана.

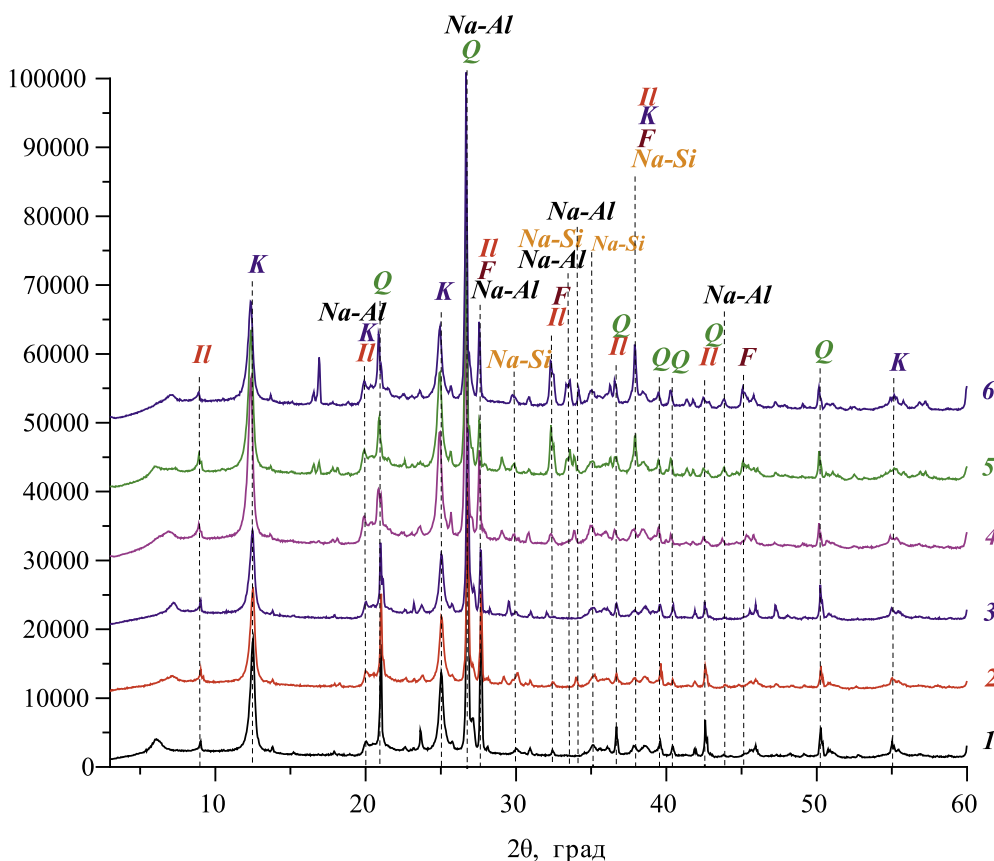


Рис. 1. Модифицированная глина КГПО-23 (1 – КГПО-23-W, 2 – КГПО-23-Carb, 3 – КГПО-23-Az, 4 – КГПО-23-W-Alk, 5 – КГПО-23-Carb-Alk, 6 – КГПО-23-Az-Alk; K – каолинит, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [11], Q – кварц [12], F – калиевый полевой шпат, KAlSi_3O_8 [13], II – иллит, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [14], Na-Al – алюминат натрия, Na_5AlO_4 [19], Na-Si – силикат натрия водный, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [20]).

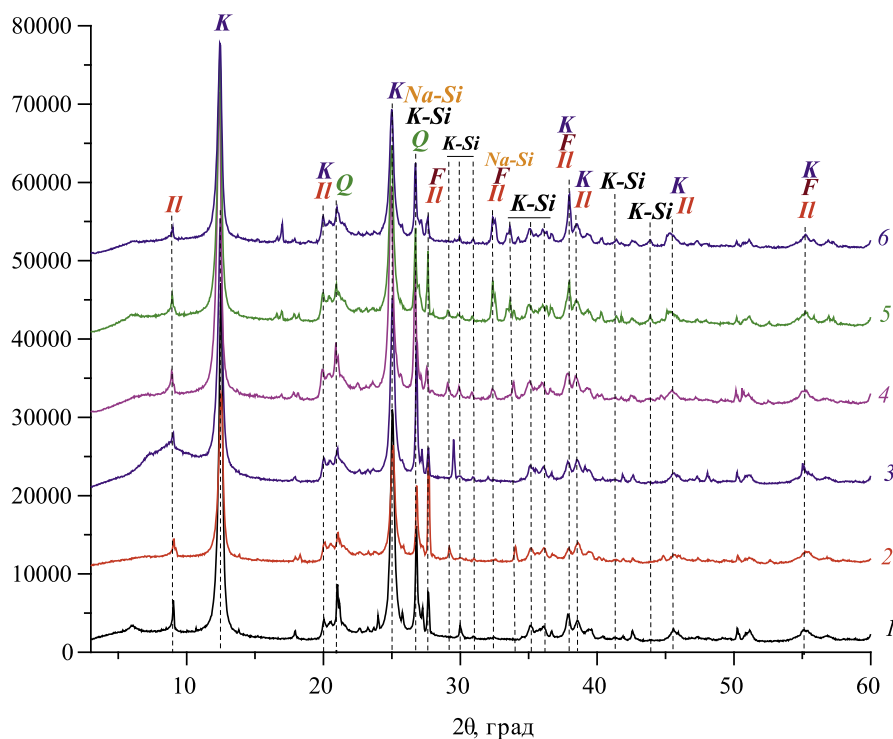


Рис. 2. Модифицированная глина КГПО-28 (1 – КГПО-28-W, 2 – КГПО-28-Carb, 3 – КГПО-28-Az, 4 – КГПО-28-W-Alk, 5 – КГПО-28-Carb-Alk, 6 – КГПО-28-Az-Alk; K – каолинит, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [11], Q – кварц [12], F – калиевый полевой шпат, KAlSi_3O_8 [13], Il – иллит, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [14], Na-Si – силикат натрия водный, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [21], K-Si – силикат калия, $\text{K}_4(\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{12})$ [23]).

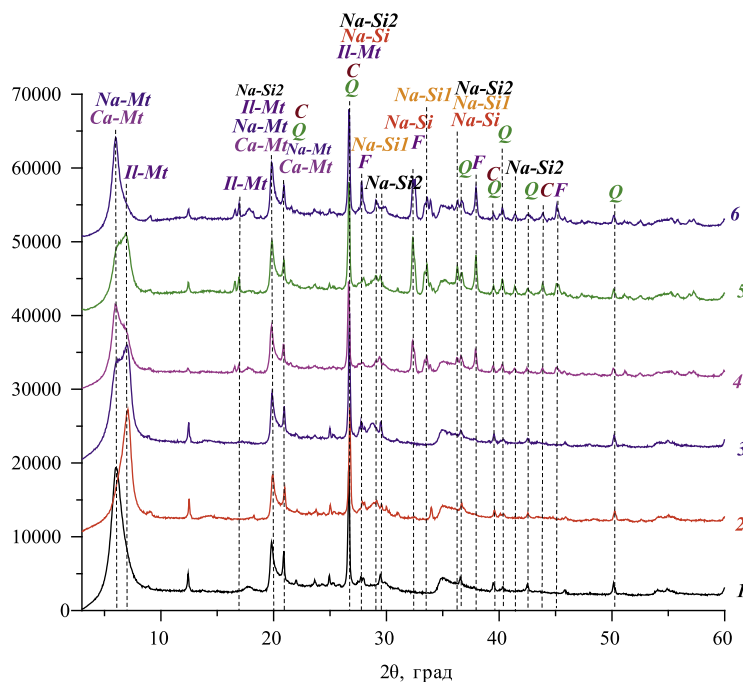


Рис. 3. Модифицированная глина ХБГП (1 – ХБГП-W, 2 – ХБГП-Carb, 3 – ХБГП-Az, 4 – ХБГП-W-Alk, 5 – ХБГП-Carb-Alk, 6 – ХБГП-Az-Alk; Q – кварц [12], F – калиевый полевой шпат, KAlSi_3O_8 [13], Na-Mt – монтмориллонит в Na-форме, $\text{NaMgAlSi}_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15], Ca-Mt – монтмориллонит в Ca-форме, $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16], Il-Mt – иллит-монтмориллонит, $\text{KAl}_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [17], C – кальцит, CaCO_3 [18], Na-Si – силикат натрия водный, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [21], Na-Si1 – гидросиликат натрия, NaHSi_2O_5 [22], Na-Si2 – силикат натрия водный, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [20]).

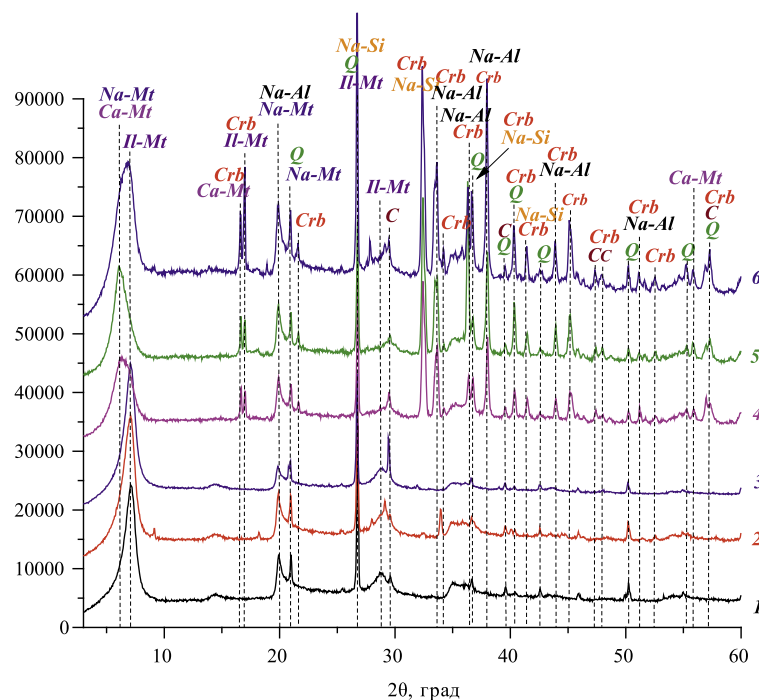


Рис. 4. Модифицированная глина ДБ (1 – ДБ-W, 2 – ДБ-Carb, 3 – ДБ-Az, 4 – ДБ-W-Alk, 5 – ДБ-Carb-Alk, 6 – ДБ-Az-Alk; Q – кварц [12], Na-Mt – монтмориллонит в Na-форме, $\text{NaMgAlSiO}_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15], Ca-Mt – монтмориллонит в Ca-форме, $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16], Il-Mt – иллит-монтмориллонит, $\text{KAl}_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [17], C – кальцит, CaCO_3 [18], Na-Al – алюминат натрия, Na_3AlO_4 [19], Na-Si – силикат натрия водный, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [21], Crb – карбонат натрия водный $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [22]).

Зная количество урана в исходном растворе, фильтра-тах и промывных водах, рассчитывали количество урана, задержанное в колонке с глинистым материалом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–4 приведены порошковые рентгенограммы модифицированных глинистых материалов. Как видно из рисунков, выдержка глин в воде и 0.5 моль/л растворах Na_2CO_3 и NaNO_3 практически не сказывается на минеральном составе глинистых материалов. Порошковые рентгенограммы содержат отражения, характерные для основных компонентов глинистых материалов, а именно: каолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [11], кварца SiO_2 [12], калиевого полевого шпата KAlSi_3O_8 [13], иллита $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [14], монтмориллонита в Na- и Ca-формах $\text{NaMgAlSiO}_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15] и $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16], иллит-монтмориллонита $\text{KAl}_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [17] кальцита CaCO_3 [18].

Выдержка глинистых материалов в 2.0 моль/л NaOH могла привести к появлению новых пиков на порошковых дифрактограммах. При выдержке в 2.0 моль/л растворе NaOH не исключена возможность обмена ионов Ca^{2+} в Ca-монтмориллоните на ионы Na^+ с образованием Na-монтмориллонита. Кроме того, частичное растворение образцов в 2 моль/л NaOH может приводить к образованию в их составе

как силикатов и алюминатов Na и Ca, так и новых минералов, включая цеолиты [25–27]. Высушивание образцов на воздухе также может приводить к образованию карбонатов Na и Ca в составе высушенных модифицированных образцов.

Действительно, как видно из рис. 1–4, на дифрактограммах образцов, обработанных 2 моль/л раствором NaOH, присутствуют рефлексы, относящиеся к алюминатам натрия состава Na_5AlO_4 [19], силикатам натрия состава $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [20], $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [21], NaHSi_2O_5 [22] и калия состава $\text{K}_4(\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{12})$ [23]. Кроме того, на дифрактограммах 4–6 рис. 4 присутствуют также рефлексы, относящиеся к карбонату натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [24].

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики исходных и модифицированных глинистых материалов.

Как видно из табл. 2, условия обработки глинистых материалов практически не сказываются на их физических адсорбционных характеристиках. Удельная поверхность глинистых материалов относительно небольшая и находится в диапазоне от 1 до 15 м²/г. Причем удельная поверхность каолиновых глин как исходных, так и после обработки заметно превышает удельную поверхность бентонитовых глин. Следует отметить, что все глинистые материалы имеют крайне низкий объем пор (менее 0.02 см³/г) при их среднем радиусе ~2.0 нм.

Таблица 2. Физические адсорбционные характеристики исходных и модифицированных глинистых материалов

№№	Глинистый материал	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм*	№№	Глинистый материал	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм*
1	КГПО-23	11.3	0.02	2.00	15	ХБГП	7.3	0.01	2.01
2	КГПО-23-W	10.7	0.02	2.00	16	ХБГП-W	8.3	0.01	2.02
3	КГПО-23-W-Alk	9.5	0.02	2.02	17	ХБГП-W-Alk	3.7	0.01	2.00
4	КГПО-23-Carb	7.8	0.02	2.00	18	ХБГП-Carb	2.5	0.01	2.01
5	КГПО-23-Carb-Alk	10.9	0.02	2.01	19	ХБГП-Carb-Alk	4.8	0.01	2.44
6	КГПО-23-Az	11.3	0.02	2.00	20	ХБГП-Az	4.2	0.01	2.00
7	КГПО-23-Az-Alk	6.1	0.02	2.01	21	ХБГП-Az-Alk	1.6	0.01	2.00
8	КГПО-28	14.6	0.03	2.00	22	ДБ	3.4	0.01	2.01
9	КГПО-28-W	10.1	0.02	2.01	23	ДБ-W	4.6	0.01	2.00
10	КГПО-28-W-Alk	6.7	0.02	2.01	24	ДБ-W-Alk	3.5	0.01	2.01
11	КГПО-28-Carb	12.5	0.03	2.00	25	ДБ-Carb	4.2	0.01	2.01
12	КГПО-28-Carb-Alk	14.4	0.01	2.02	26	ДБ-Carb-Alk	1.6	0.01	2.00
13	КГПО-28-Az	9.9	0.02	2.01	27	ДБ-Az	1.1	0.01	2.00
14	КГПО-28-Az-Alk	7.4	0.01	2.00	28	ДБ-Az-Alk	3.6	0.01	2.00

* — приведено среднее значение размера пор.

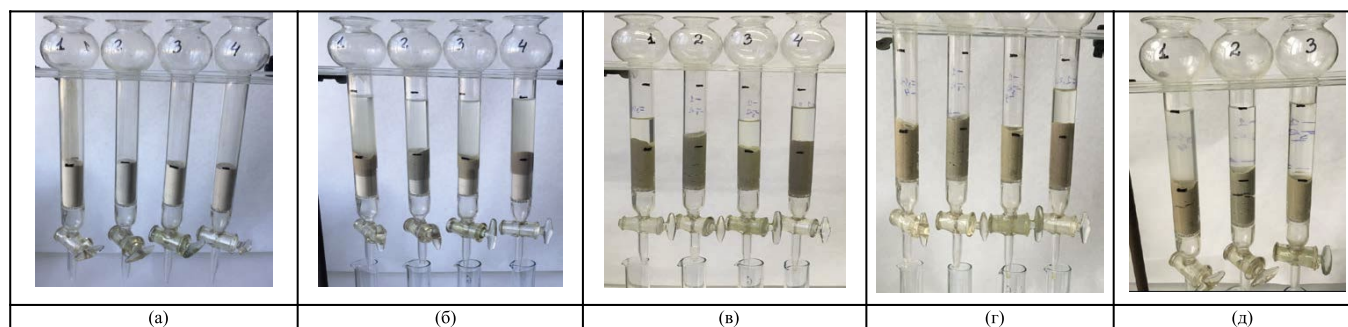


Рис. 5. Фотография колонок с глинистым материалом в процессе насыщения раствором $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и фильтрации раствора (а — колонки с неуплотненной воздушно-сухой смесью глинистых материалов; б–г — вид колонки с глинистым материалом в процессе насыщения раствором $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и фильтрации раствора через 45 мин (б), 70 ч (в), 120 ч (г); д — вид колонок в начальный момент промывки дистиллированной водой; смеси глинистых материалов (в массовом отношении 1 : 1) в колонках: 1 — КГПО-28/ДБ, 2 — КГПО-23/ХБГП, 3 — КГПО-28/ХБГП, 4 — КГПО-23/ДБ).

Полученные значения удельной поверхности глин отличаются от данных, известных из литературы [28–30], более чем на порядок. Кроме того, нетривиальным является тот факт, что удельная поверхность каолиновых глин выше аналогичной для бентонитовых глин. Известно, что удельная поверхность глинистых материалов определяется их химическим составом и строением. По этим параметрам различают несколько типов глин, для которых приводятся значения площади поверхности от 1.2 до 1000 м²/г, т.е. диапазон значений весьма широк и эти значения различаются на три порядка [31–35]. Для каолинита,

в частности, характерны довольно низкие значения удельной поверхности — не более 3–15 м²/г [28]. Кроме того, возможно, существенное уменьшение удельной поверхности бентонитовых глин связано с образованием новых фаз на поверхности их частиц во время длительного хранения на воздухе (более 7 лет после первичной промышленной подготовки глинопорошков). Одним из таких соединений может быть кальцит, образующийся в результате взаимодействия Са-монтмориллонита с СО₂ влажного воздуха. Изучение данного вопроса может составить цель отдельного исследования.

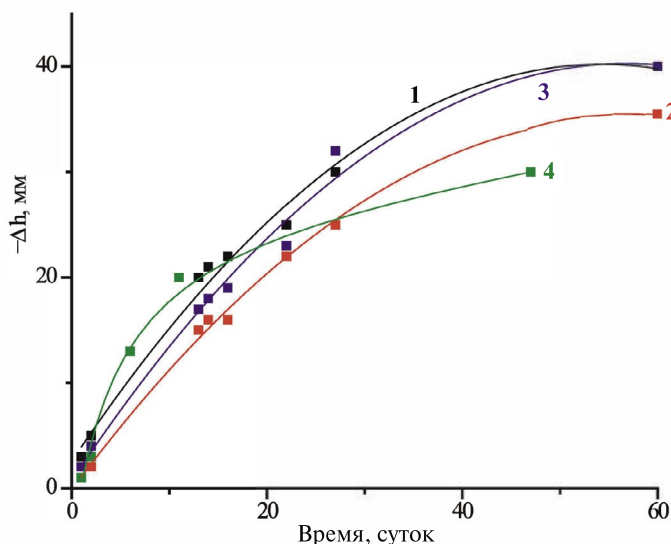


Рис. 6. Изменение высоты слоя воды над влажным глинистым материалом, через который предварительно пропустили раствор $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. (Смеси глинистых материалов (в массовом отношении 1 : 1) в колонках: 1 – КГПО-28/ДБ, 2 – КГПО-23/ХБГП, 3 – КГПО-28/ХБГП, 4 – КГПО-23/ДБ).

Исследование сорбции комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на модифицированных глинистых материалах в статических условиях показало, что данный комплексный анион не сорбируется на исследованных образцах.

Наличие больших пор (табл. 2) предполагает возможность диффузии при водонасыщении пор и конвекции при фильтрации раствора через слой глинистого материала не только катионов, но различных анионов, включая карбонат- и нитрат-ионы. Не исключена возможность диффузии также более крупных анионов, таких как трикарбонат уранила $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. В тоже время часть анионов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ может задерживаться в порах с меньшим средним радиусом.

На рис. 5 приведена фотография установки с колонками глинистых материалов в различные периоды эксперимента. Первоначально во всех колонках объем глинистого материала и высота его слоя

в колонке были одинаковые для всех исследуемых глин (рис. 5а). Смеси глин, взятых в массовом отношении 1 : 1, загружались в колонки без дополнительного уплотнения. Как видно из рис. 5б–5г, скорость водонасыщения материалов и фильтрации раствора через слой глинистых материалов различна. Наибольшая скорость водонасыщения сухой глины раствором $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ наблюдается для смесей КГПО-23/ХБГП (№ 2) и КГПО-28/ХБГП (№ 3), наименьшая – для смесей КГПО-28/ДБ (№ 1) и КГПО-23/ДБ (№ 4). Через ~1.3 ч глинистые материалы № 2 и № 3 полностью насыщались раствором $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, в то время как материалы № 1 и № 4 – только через ~20 ч. Время фильтрации 12 мл раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ через водонасыщенные образцы для каждой смеси различно. Так, для смеси № 2 оно составляет около 70 ч, для смесей № 1 и 3 – около 120 ч, для смеси № 4 – более 200 ч. При насыщении водным раствором образцов воздушно-сухих неуплотненных глинистых материалов наблюдалось образование разрыва слоя с образованием поперечных трещин. Образовавшиеся разрывы слоя глинистого материала сохранялись в процессе фильтрации растворов и промывки колонок водой (рис. 5д).

На рис. 6 приведены данные по снижению высоты слоя воды в колонке над водонасыщенным глинистым материалом, через который предварительно пропустили раствор $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (рис. 5д).

Как видно из рис. 6, за 60 дн уровень воды над слоем влажного глинистого материала снизился на 3–4 см, т.е. практически на половину от исходной высоты слоя (6 см). При этом скорость фильтрации воды через водонасыщенный глинистый материал практически не зависела от состава смеси. Во всех экспериментах скорость фильтрации со временем уменьшалась, так как уменьшалась высота столба воды и, соответственно, величина напора.

Анализ фильтратов и промывочных вод после пропускания 1.2×10^{-3} моль/л раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ через колонки с глинистыми материалами показал, что фильтрат и промывочные воды содержат соответственно ~13–33 и ~7–27% урана от его исходного количества, использованного в экспериментах (табл. 3). При этом количества урана в

Таблица 3. Количество $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ в фильтрате и его доля от количества в исходном растворе для разных стадий эксперимента

Стадия*	Материал							
	КГПО-28/ДБ (№ 1)		КГПО-23/ХБГП (№ 2)		КГПО-28/ХБГП (№ 3)		КГПО-23/ДБ (№ 4)	
	моль	%	моль	%	моль	%	моль	%
1	0.005	33.3	0.004	26.7	0.005	33.3	0.002	13.3
2	0.004	26.7	0.001	6.7	0.003	20.0	0.003	20.0

* – 1-я стадия – фильтрация 12.5 мл 1.2×10^{-3} моль/л раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, 2-я стадия – фильтрация воды (промывка).

фильтрате по сравнению с промывкой близки для всех смесей глинистых материалов, за исключением смеси КГПО-23/ХБГП (№ 2), для которой количество урана в фильтрате приблизительно в 4 раза выше, чем в промывочных водах.

Фильтрация водного раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ через слой глинистого материала за счет давления водного столба в колонке позволяет первоначально извлечь ~67–87% урана. Учитывая отсутствие сорбции $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на исследованных глинистых материалах, можно предположить, что его удержание происходит в основном за счет задержки в порах материалов, выполняющих роль осмотической мембраны. Последующая промывка глинистых материалов водой приводит к дополнительному выходу ~7–27% урана из колонки. В результате количество урана, задержанного в колонке, уменьшается до ~30–67% для разных материалов от исходного количества в эксперименте. Больше всего урана (по 67%) задерживают смеси КГПО-23/ДБ (№ 4) и КГПО-23/ХБГП (№ 2). Можно предположить, что в процессе последующих промывок глинистых материалов водой количество урана в колонках будет продолжать уменьшаться.

В заключение можно сделать вывод о том, что водонасыщение неуплотненных сухих глинистых материалов может приводить к образованию пустот в слое материала, наличие которых приводит к разнице скорости насыщения материалов водным раствором, но не влияет на фильтрацию раствора через водонасыщенные материалы, что приводит к выравниванию скорости фильтрации раствора через разные типы глин. Несмотря на отсутствие сорбции комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на глинах в статических условиях, в динамических условиях возможно его физическое удержание в поровом растворе глин.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенофазовый анализ проведен на порошковом дифрактометре AERIS фирмы «Malvern Panalytical» (Netherlands) Центра коллективного пользования физическими методами исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А. // Радиоактивные отходы. 2020. № 3 (12). С. 39–53. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-3-39-53>
2. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А. // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13). С. 42–57. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-42-57>
3. Чубреев Д.О., Кузнецов Г.В. // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 2. С. 83–87.
4. Sellin P., Leupin O.X. // Clays Clay Miner. 2013. Vol. 61. № 6. P. 477–498. <https://doi.org/10.1001/1346/CCMN.2013.0610601>
5. Tan Y., Xu X., Ming H., Sun D. // Ann. Nucl. Energy. 2022. Vol. 165. N108660. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108660>
6. Калистратов А.А., Ильина О.А., Юданова А.О., Сёмин П.В., Муздыбаева Ш.А. // Радиоактивные отходы. 2023. № 2 (23). С. 82–89. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2023-2-82-89>
7. Медведева Н.А., Ситева О.С., Середин В.В. // Вестн. ПНИПУ. Геология. Нефтегаз. и горное дело. 2018. Т. 18. № 2. С. 118–128. <https://doi.org/10.15593/2224-9923/2018.4.2>
8. Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В., Соколовский П.В. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 2. С. 259–265. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010265>
9. Wang B., Wagnon K.B., Ainsworth C.C. et al. указать всех // Abstracts. 11th Int. Conf. on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere “Migration’07.” Munich, Germany, 2007. P. 599–605.
10. Паспорт «Активный оксид алюминия шарик». ТУ 2163-004-81279372-11. М.: SORBIS Group.
11. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-006-0221, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит).
12. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF01-087-2096, кварц.
13. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-089-8572, KAlSi_3O_8 (калиевый полевошпат).
14. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-002-0056, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (иллит).
15. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-002-0014, $\text{NaMgAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (монтмориллонит в Na-форме).
16. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-013-0135, $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (монтмориллонит в Ca-форме).
17. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-007-0330, $\text{KAl}_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (иллит-монтмориллонит).
18. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-003-0593, CaCO_3 (кальцит).

19. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-014-0500, Na_5AlO_4 .
20. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-033-1279, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
21. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-003-0433, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
22. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-027-0708, NaHSi_2O_5 .
23. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-072-1011, $\text{K}_4(\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{12})$.
24. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-072-0578, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
25. Ja-Young Goo, Bong-Ju Kim, Jang-Soon Kwon, Ho Young Jo // *Appl. Clay Sci.* 2023. Vol. 245. N 107141. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107141>
26. N'Guessan N.E., Joussein E., Courtin-Nomade A., Paineau E., Soubreau M., Grauby O., Robin V., Coelho Diogo C., Vantelon D., Launois P., Fondanèche P., Rossignol S., Texier-Mandoki N., Bourbon X. // *Appl. Clay Sci.* 2021. Vol. 205. N 106037. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106037>
27. Pelegrí J., Lavina M., Bernachy-Barbe F., Imbert C., Idiart A., Gaboreau S., Cochepin B., Michau N., Talandier J. // *Appl. Clay Sci.* 2023. Vol. 245. N 107157. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107157>
28. Семенкова А.С., Ильина О.А., Крупская В.В., Закусин С.В., Доржиева О.В., Покидько Б.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия.* 2021. Т. 62. № 5. С. 425–434.
29. Анюхина А.В. Закономерности изменения адсорбционных свойств глин при техногенном воздействии: Автореф. дис. ... к.г.–м.н. Пермь: Пермский нац. исслед. политехн. ун-т, 2022. 20 с.
30. Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2020. Т. 34. № 9. С. 17–19.
31. Carter D.L., Mortland M.M., Kemper W.D. Specific surface // *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods* / Ed. A. Klute. Madison: Am. Soc. of Agronomy–Soil Sci. Soc. of Am., 1986. 2nd Ed. Ch. 16. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c16>
32. Kuila U., Prasad M. // *Geophys. Prosp.* 2013. Vol. 61. P. 341–362. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>
33. Uddin M.K. // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 308. P. 438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
34. Macht F., Eusterhues K., Pronk G.J., Totsche K.U. // *Appl. Clay Sci.* 2011. Vol. 53. P. 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.006>
35. Глинистые минералы как дисперсная фаза буровых растворов // Курс лекций Тюменского индустриального ун-та. Электронный ресурс <https://www.tyuiu.ru/files/file.2008-10-12.doc> (дата посещения: 29 марта 2024 г.)

Extraction of Uranyl Tricarbonate Complex by Clay Materials from Aqueous Solutions

E. P. Krasavina, K. V. Martynov, K. G. Arzumanova, A. A. Bessonov, A. V. Gordeev,
A. Yu. Bomchuk, V. O. Zharkova, and S. A. Kulyukhin*

*Frimkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia*

*e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Received February 19, 2024; revised March 29, 2024; accepted April 4, 2024

The processes of extraction of the tricarbonate complex of uranyl $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ from aqueous solutions on clay powders from kaolin clays of the Kampanovskoye deposit and from bentonite clays of the 10th Khutor and Dinovskoye deposits, as well as their mixtures, were investigated. The studies were carried out with clay powders, both untreated and treated with water, solutions of 0.5 mol/l Na_2CO_3 and NaNO_3 , and 2 mol/l solutions of NaOH . It has been shown that the $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ complex is not sorbed on clay materials from aqueous solutions under static conditions. It has been established that filtration of an aqueous solution of $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ through columns with clay mixtures allows one to extract up to 87% of uranium from the amount passed through the column

Keywords: kaolin clays, bentonite clays, uranyl tricarbonate complex, solutions, sorption, filtration

УДК 621.039.73

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ФГУП «ПО «МАЯК»

© 2024 г. К. А. Феоктистов^а, Д. В. Маркова^а, П. В. Козлов^а, С. М. Шайдуллин^а, В. В. Милютин^{б,*}, Н. А. Некрасова^б, М. В. Тутов^в, А. М. Егорин^в

^аФГУП «ПО «Маяк», 456780, г. Озерск Челябинской области, пр. Ленина, д. 31

^бФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

^вФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, г. Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 15.02.2024, после доработки 02.04.2024, принята к публикации 08.04.2024

Исследовано сорбционное выделение ^{137}Cs из осветленной фазы накопленных высокоактивных щелочных отходов ПО «Маяк» с использованием сорбентов на основе модифицированного ферроцианида никеля марки Ферсал и резорцинформальдегидного сорбента марки РФС-И в статических и динамических условиях. При сорбции в статических условиях коэффициенты распределения ^{137}Cs на сорбентах Ферсал и РФС-И составляют 2300 и 730 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно. В динамических условиях ресурс сорбентов Ферсал и РФС-И до достижения 1%-го проскока по цезию составляет 140 и 85 колоночных объемов, а максимальный коэффициент очистки — 10^4 и 10^3 соответственно. Для десорбции цезия с сорбента Ферсал использовали раствор 8 моль/ дм^3 HNO_3 , с сорбента РФС-И — 1 моль/ дм^3 HNO_3 . Обнаружено резкое снижение сорбционных характеристик сорбента РФС-И при сорбции цезия из высокоактивных растворов. Сделан вывод о возможности использования сорбента Ферсал для извлечения ^{137}Cs из высокоактивных щелочных отходов «ПО «Маяк».

Ключевые слова: высокоактивные отходы, сорбция, цезий, неорганический сорбент, резорцинформальдегидная смола

DOI: 10.31857/S0033831124030076

ВВЕДЕНИЕ

В процессе производственной деятельности предприятий по переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) происходит образование радиоактивных отходов (РАО) различного химического и радионуклидного состава. К такого рода РАО относятся, в частности, накопленные на ПО «Маяк» в емкостях-хранилищах высокоактивные пульпы, образовавшиеся после осадительных операций переработки ОЯТ [1]. Общий объем накопленных отходов составляет более 14,5 тыс. м^3 [1].

Для стабилизации теплофизического состояния емкостей-хранилищ высокоактивных пульп в 1987–1992 гг. была проведена их обработка концентрированными растворами гидроксида натрия. В результате обработки значительная часть осадков растворилась, а температура отходов стабилизировалась на уровне ниже 90°C [3].

Осветленная часть высокоактивных отходов (ВАО) представляет собой высокоминерализованные растворы с концентрацией щелочи до 120 г/ дм^3 . Солевой состав отходов определяет наличие нитрата, нитрита,

сульфата, хромата и алюмината натрия. Активность жидкой фазы более чем на 99 % определяется присутствием радионуклида ^{137}Cs [4].

Для переработки данного вида ВАО специалистами ПО «Маяк» и ряда других организаций предлагались различные технологические схемы, предусматривающие раздельную переработку осветленной фазы и осадков [5]. Важной составляющей предлагаемых схем являлась разработка методов выделения основного дозобразующего компонента — ^{137}Cs из осветленной части емкостей-хранилищ. Проведение этой операции позволит резко снизить радиационную нагрузку на персонал на всех дальнейших стадиях переработки, а очищенные растворы перевести в категорию среднеактивных отходов и осуществить их иммобилизацию методом цементирования [6].

Для извлечения цезия из высокосолевых щелочных растворов широко применяются сорбционные методы с использованием резорцинформальдегидных смол [7–10], кристаллических титаносиликатов [11–13] и других неорганических сорбентов [14]. Обзор сорбционных методов выделения цезия из щелочных сред приведен в работе [15].

В статье [16] была изучена сорбция цезия на различных сорбентах из модельных растворов, имитирующих осветленную фазу емкостей-хранилищ ВАО ПО «Маяк». В работе было показано, что наилучшими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию в щелочных средах обладают сорбенты на основе модифицированного ферроцианида никеля марки Ферсал и резорцинформальдегидный сорбент (РФС) российского производства марки РФС-И. Сорбент Ферсал используется однократно, сорбент РФС-И может быть использован в режиме повторяющихся циклов сорбции–десорбции.

Исследование радиационной стойкости сорбентов марок РФС-И и Ферсал показало, что данные сорбенты обладают высокой радиационно-химической устойчивостью, что делает их перспективными для извлечения цезия из высокоактивных растворов [17].

В данной работе приведены результаты извлечения цезия-137 из осветленной фазы накопленных щелочных высокоактивных отходов ПО «Маяк» с использованием сорбентов РФС-И и Ферсал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики использованных сорбентов

Ферсал — гранулированный композиционный сорбент на основе ферроцианида никеля и золя кремниевой кислоты. Содержание ферроцианидной составляющей в сорбенте 40–45 мас%. По внешнему виду сорбент представляет собой гранулы неправильной формы серо-зеленого цвета, размер гранул 0.25–0.5 мм, насыпной вес — 0.52 г/см³. Опытная партия сорбента синтезирована в ИФХЭ РАН, Москва. Сорбент Ферсал использовали без предварительной обработки;

РФС-И — гранулированный органический ионит на основе непористой резорцинформальдегидной смолы. По внешнему виду сорбент представляет собой гранулы неправильной формы черного цвета, размер гранул 0.25–1.0 мм, насыпной вес 0.68 г/см³. Опытная партия сорбента синтезирована в ИХ ДВО РАН, Владивосток. Перед использованием сорбент РФС-И переводили в рабочую натриевую форму путем последовательной обработки в статических условиях раствором HNO₃ с концентрацией 1 моль/дм³ и раствором NaOH с концентрацией 1.0 моль/дм³. Затем сорбент промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 60°C до постоянного веса.

Состав исходного раствора

Испытания по сорбции ¹³⁷Cs проводили с использованием осветленной части щелочных ВАО из емкости-хранилища № 6 радиохимического завода ПО «Маяк». Суммарный объем отобранной пробы 800 см³. Перед проведением испытаний раствор фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» для удаления взвесей. Радиохимический и химический состав ВАО приведен в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1. Радиохимический состав осветленной части щелочных ВАО

Объемная активность, Бк/дм ³		
Альфа-излучающие радионуклиды	Бета-излучающие радионуклиды	Гамма-излучающие радионуклиды
$\Sigma\alpha - 2.6 \times 10^7$ ²⁴¹ Am — 1.7×10^7 ²³⁹ Pu — 3.0×10^6 ²⁴⁴ Cm — 6.1×10^6	$\Sigma\beta - 1.7 \times 10^{10}$	¹³⁷ Cs — 2.55×10^{10} ¹³⁴ Cs — 3.85×10^7 ¹⁵⁴ Eu — 2.5×10^7

Представленные в табл. 1 данные подтверждают, что основной вклад (более 99%) в гамма-активность растворной части вносит радионуклид ¹³⁷Cs. Активность альфа-излучающих нуклидов на 65% определяется ²⁴¹Am.

Таблица 2. Химический состав осветленной части щелочных ВАО

Концентрация компонента в растворе, г/дм ³							
NaOH	Na*	Al	Cs	Cr	Ni	Ca	Si
90	94	10	0.05	3.0	<0.1	0.3	0.8
K	Mg	Pu	U	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
0.6	<0.1	2.4×10^{-4}	0.15	<0.1	0.28	0.73	118

Примечание: * без учета NaOH.

Методика статических экспериментов

Навески воздушно-сухих сорбентов массой $0,1000 \pm 0,0005$ г помещали в конические колбы с герметичной крышкой объемом 50 см³ и заливали в них 20 см³ раствора. Соотношение массы твердой фазы сорбента к объему раствора составляло 1 : 200 г/см³. Затем смесь непрерывно перемешивали на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01 (АО «Лабораторное Оборудование и Приборы», Россия) в течение 24 часов.

По окончании контакта фазы разделяли фильтрованием на бумажном фильтре «белая лента». В пробах полученных фильтратов определяли объемную гамма-активность ¹³⁷Cs. По результатам анализа растворов рассчитывали коэффициент распределения (K_d) ¹³⁷Cs, см³/г; статическую обменную емкость сорбента, COE, мг/г и коэффициент очистки $K_{оч}$, по формулам (1)–(3), соответственно:

$$K_d = \frac{A_o - A_\phi}{A_\phi} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

$$COE = (C_o - C_\phi) \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (2)$$

$$K_{оч} = \frac{A_o}{A_\phi}, \quad (3)$$

где A_0 — объёмная активность ^{137}Cs в исходном растворе, Бк/дм³; A_ϕ — объёмная активность ^{137}Cs в фильтрате, Бк/дм³; C_0 — концентрация Cs в исходном растворе, мг/дм³; C_ϕ — концентрация Cs в фильтрате, мг/дм³; V_p — объем раствора, дм³; m_c — масса сорбента, г.

Для каждого сорбента проводили 3 параллельных опыта, за результат принимали среднее арифметическое параллельных определений. Относительное расхождение значений K_d , СОЕ и $K_{оч}$ в параллельных опытах не превышало 15, 5 и 10% соответственно.

Методика динамических экспериментов

В связи с высокой активностью раствора динамические сорбционные испытания проводили в защитном боксе с использованием ручных манипуляторов.

Сорбент Ферсал перед использованием выдерживали под слоем дистиллированной воды с периодическим перемешиванием в течение не менее 12 ч. Сорбент РФС-И перед использованием выдерживали под слоем раствора NaOH с концентрацией 1 моль/дм³ с периодическим перемешиванием в течение не менее 12 ч. Затем сорбент промывали дистиллированной водой методом декантаций.

Эксперименты в динамике проводили при температуре окружающей среды (20–25°C) по следующей методике: подготовленные сорбенты в объеме 1 см³ в виде водной суспензии количественно переносили в сорбционную колонку с внутренним диаметром (d) 5 мм, высота слоя сорбента (h) — 50 мм, соотношение $h : d = 10 : 1$.

При сорбции ^{137}Cs через сорбент пропускали раствор со скоростью 3 см³/ч (3 колоночных объемов (к.о.) /ч) в направлении сверху вниз при помощи перистальтического насоса марки Lead Fluid BT100S (Lead Fluid Technology Co., Ltd, Китай). Для РФС-И на втором цикле сразу после окончания сорбции эксперимент был остановлен по техническим причинам. Десорбцию ^{137}Cs проводили через 48 ч.

Раствор, прошедший через колонку, собирали по фракциям объемом примерно 10 см³ (10 к.о.) и определяли в них объемную активность радионуклида ^{137}Cs . По результатам анализа фильтратов строили выходные кривые сорбции в координатах: коэффициент очистки от ^{137}Cs ($K_{оч}$) — объем пропущенного раствора (V_p), выраженный в колоночных объемах (к.о.).

По результатам анализа фильтратов рассчитывали значения объемной динамической емкости (ДОЕ), мг/см³, до достижения определенного проскока по ^{137}Cs в фильтрат по формуле:

$$\text{ДОЕ} = \frac{m_{\text{Cs}}}{V_c}, \quad (4)$$

где m_{Cs} — масса сорбированного ^{137}Cs до проскока, мг; V_c — объем сорбента в колонке, см³.

После завершения сорбции проводили промывку сорбента и оборудования дистиллированной водой в количестве 10 к.о. Промывной раствор собирали в отдельную емкость и определяли объемную активность радионуклида ^{137}Cs .

После завершения промывки проводили десорбцию ^{137}Cs с сорбента десорбирующим раствором в количестве 10 к.о. Для десорбции с сорбента Ферсал использовали раствор HNO_3 с концентрацией 8 моль/дм³ HNO_3 , а с сорбента РФС-И — 1 моль/дм³ HNO_3 . Скорость пропускания растворов при сорбции, промывке и десорбции составляла 3 к.о./ч.

Элюаты после колонки собирали по фракциям объемом 3 к.о. и определяли в них объемную активность радионуклида ^{137}Cs . Степень десорбции (D), % рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{A_\varepsilon}{A_c} \times 100 \quad (5)$$

где A_ε — активность десорбированного ^{137}Cs в элюате, Бк; A_c — активность ^{137}Cs на сорбенте, Бк.

Для использования сорбента Ферсал во втором цикле после окончания десорбции его промывали дистиллированной водой объемом 10 к.о. и пропускали 10 к.о. регенерирующего раствора следующего состава, моль/дм³: NaNO_2 0.3; CH_3COOK 0.6; pH 8.5–9.0. Затем сорбент снова промывали 10 к.о. дистиллированной воды и использовали во втором цикле сорбции.

Для использования сорбента РФС-И в последующих циклах после окончания десорбции его промывали 10 к.о. дистиллированной воды и пропускали 10 к.о. раствора NaOH с концентрацией 1.0 моль/дм³ для перевода в первоначальную натриевую форму. Затем сорбент снова промывали 10 к.о. дистиллированной воды и использовали для сорбции цезия в следующем цикле. Скорость пропускания растворов во втором и последующих циклах при сорбции, промывке, десорбции и регенерации составляла 3 к.о./ч.

Методики проведения анализов

Измерение значений суммарной объемной активности альфа-излучающих радионуклидов в счетных образцах, приготовленных из анализируемых растворов, выполняли на альфа-спектрометре с магнитным отклонением СЕА-102М (НПП «Доза», Россия).

Значение суммарной объемной активности бета-излучающих радионуклидов в растворяющей части НВАО определяли с использованием сцинтилляционного спектрометра энергии бета-излучения Бета-1С (НПЦ «Аспект», Россия).

Объемную активность радионуклида ^{137}Cs и других гамма-излучающих радионуклидов в растворах определяли гамма-спектрометрическим методом

с использованием гамма-спектрометра СЕГ-01 ППД (ПО «Маяк», Россия).

Относительная погрешность радиометрических измерений не превышала 15%. Определение концентрации химических компонентов в растворах осуществляли следующими методами: гидроксид натрия — титриметрическим методом; нитрат-ион, сульфат-ион и хлорид-ион — методом ионной хроматографии с использованием ионного хроматографа «Стайер» (АО «Аквилон», Россия); плутоний, алюминий и другие катионы — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием масс-спектрометра Nexion 350S (Perkin Elmer, США).

Относительная погрешность титриметрических анализов не превышала 5%, хроматографических и масс-спектрометрических — не более 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция цезия в статических условиях

Результаты сорбционного извлечения ^{137}Cs из осветленной части щелочных ВАО на сорбентах Ферсал и РФС-И в статических условиях приведены в

табл. 3. Для сравнения в таблице приведены соответствующие показатели при сорбции на этих же сорбентах из модельного раствора ВАО, приведенные в работе [16].

Из табл. 3 видно, что результаты, полученные при сорбции цезия из модельных растворов и реальных ВАО, в целом хорошо соответствуют друг другу, что говорит об адекватном моделировании химического состава ВАО. Как и на модельных растворах, наилучшими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию при сорбции ^{137}Cs из осветленной части щелочных ВАО обладает сорбент Ферсал.

Сорбция цезия в динамических условиях

Первый цикл сорбции. Выходные кривые сорбции цезия из осветленной части щелочных ВАО на сорбентах Ферсал и РФС-И приведены на рис.1. Для сравнения на рисунке приведены соответствующие выходные кривые для этих же сорбентов при сорбции из модельного раствора ВАО, приведенные в работе [16].

Приведенные на рис.1 выходные кривые подтверждают результаты, полученные в статических

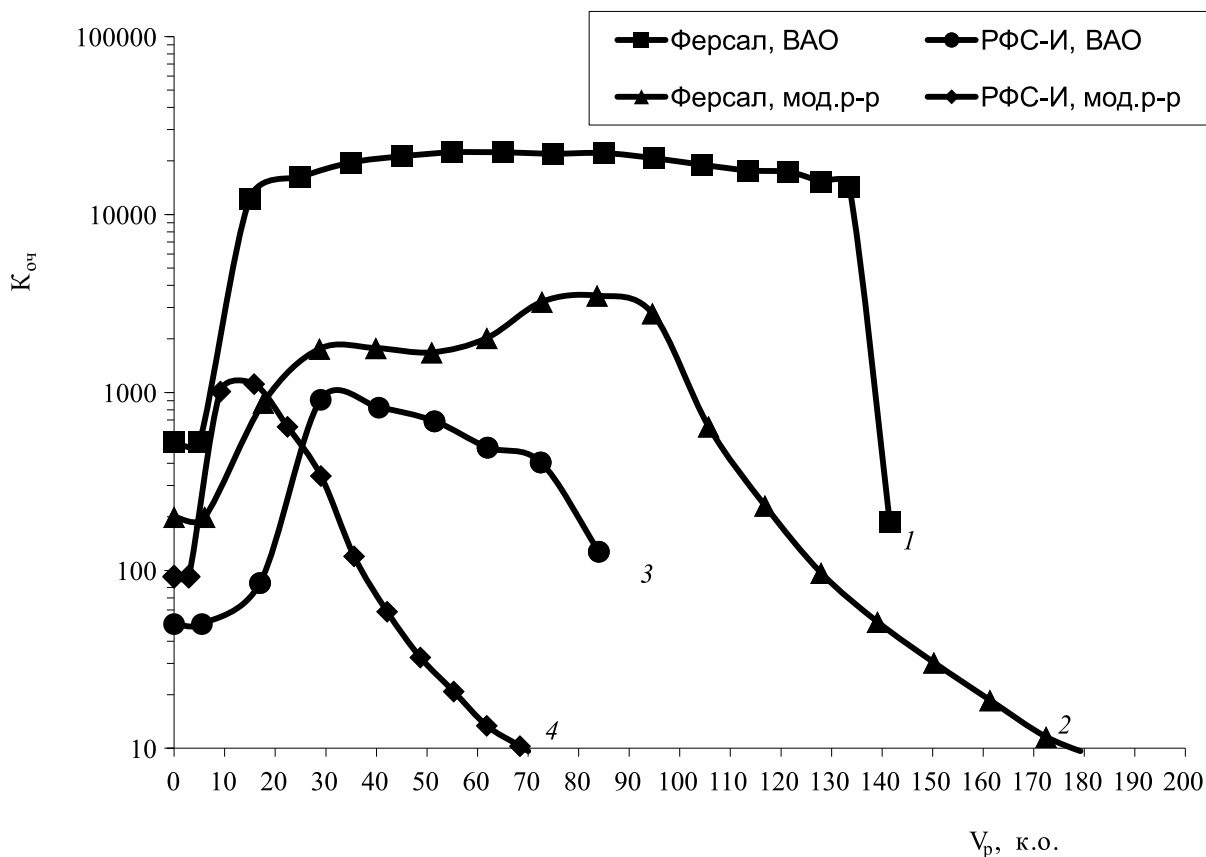


Рис. 1. Выходные кривые сорбции цезия на сорбентах Ферсал (1, 2) и РФС-И (3, 4) из осветленной части щелочных ВАО (1, 3) и модельного раствора (2, 4).

Таблица 3. Значения коэффициента распределения ^{137}Cs (K_d) и статической обменной емкости (СОЕ) по цезию на сорбентах Ферсал и РФС-И при сорбции из реального и модельного раствора ВАО

Тип раствора	Реальный		Модельный	
Название сорбента	Ферсал	РФС-И	Ферсал	РФС-И
K_d , см ³ /г	2300±140	730±70	1900±50	370±10
СОЕ, мг/г	9.0±0.3	7.8±0.2	9.1±0.3	6.5±0.2

Приведенные в табл. 3 результаты показывают, что результаты, полученные при сорбции цезия из модельных растворов и реальных ВАО в целом хорошо соответствуют друг другу, что говорит об адекватном моделировании химического состава ВАО. Как и на модельных растворах наилучшими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию при сорбции ^{137}Cs из осветленной части щелочных ВАО обладает сорбент Ферсал.

экспериментах. Наиболее высокими сорбционными характеристиками обладает сорбент Ферсал, который обеспечивает очистку щелочных ВАО до достижения 1%-го проскока по цезию ($K_{\text{оч}} > 100$) в количестве 140 к.о., при этом максимальный коэффициент очистки достигает 10^4 , что позволяет снизить объемную активность ^{137}Cs в очищенных ВАО до уровня $\sim 2.0 \times 10^6$ Бк/дм³.

Для сорбента РФС-И максимальный коэффициент очистки не превышает 10^3 , а ресурс сорбента до достижения 1%-го проскока по цезию составляет около 85 к.о.

Сравнение выходных кривых сорбции цезия из модельного раствора и реальных ВАО, показывает, что эти результаты достаточно хорошо соответствуют друг другу. Некоторое расхождение сорбционных показателей связано, по-видимому, с небольшими отличиями в условиях проведения экспериментов на модельном растворе и с реальными ВАО.

Ввиду высокой активности колонок с поглощенным ^{137}Cs эксперименты на реальных ВАО были прекращены при наступлении 1% проскока по цезию. В этих условиях емкость сорбента Ферсал составила 7.8 мг/см³ (4.0×10^9 Бк/см³), а сорбента РФС-И — 4.5 мг/см³ (2.3×10^9 Бк/см³), что также хорошо соответствует результатам, полученным на модельном растворе.

Второй и третий циклы сорбции. После завершения сорбции цезия на сорбенте Ферсал его промывали водой и проводили десорбцию ^{137}Cs раствором HNO_3 с концентрацией 8 моль/дм³ HNO_3 . Было установлено, что при пропускании 6 к.о.

десорбирующего раствора степень десорбции составляет 78%, а после пропускания 12 к.о. — 82%. При дальнейшем пропускании раствора степень десорбции увеличивается незначительно. После окончания десорбции и промывки водой было обнаружено возрастание сопротивления колонки ввиду механического разрушения гранул сорбента. В связи с этим сорбент Ферсал после проведения первого цикла был выгружен из колонки и далее не использовался. Это подтверждает полученные ранее данные о возможности применения сорбента Ферсал только в однократном режиме [16].

При использовании сорбента РФС-И после первого цикла сорбции его промывали водой и проводили десорбцию ^{137}Cs раствором HNO_3 с концентрацией 1 моль/дм³. При проведении десорбции и промывки водой механического разрушения гранул сорбента РФС-И не происходило, что позволило использовать во втором цикле сорбции. В табл. 4 приведены расчетные значения накопленного и десорбированного ^{137}Cs в трех последовательных циклах.

Эффективность десорбции ^{137}Cs при пропускании 21.5 к.о. раствора HNO_3 составила 74%. Накопленная активность ^{137}Cs смолой в первом и втором цикле имеет сопоставимое значение, что свидетельствует о химической и радиационной стабильности сорбента РФС-И.

По техническим причинам после окончания второго цикла сорбции на сорбенте РФС-И эксперимент был приостановлен и десорбцию ^{137}Cs провели через 48 часов. При этом было отмечено, что эффективность десорбции ^{137}Cs снижается в два раза,

Таблица 4. Накопление и десорбция ^{137}Cs на сорбенте РФС-И в трех последовательных циклах

№ цикла	Накопленная активность ^{137}Cs , Бк $\times 10^{-8}$		Степень десорбции, %	Остаточная активность, Бк $\times 10^{-8}$
	В цикле	Суммарная		
1	23.1	23.1	74	6.02
2	21.5	27.5	36	19.8
3	0	4.94	0	4.92

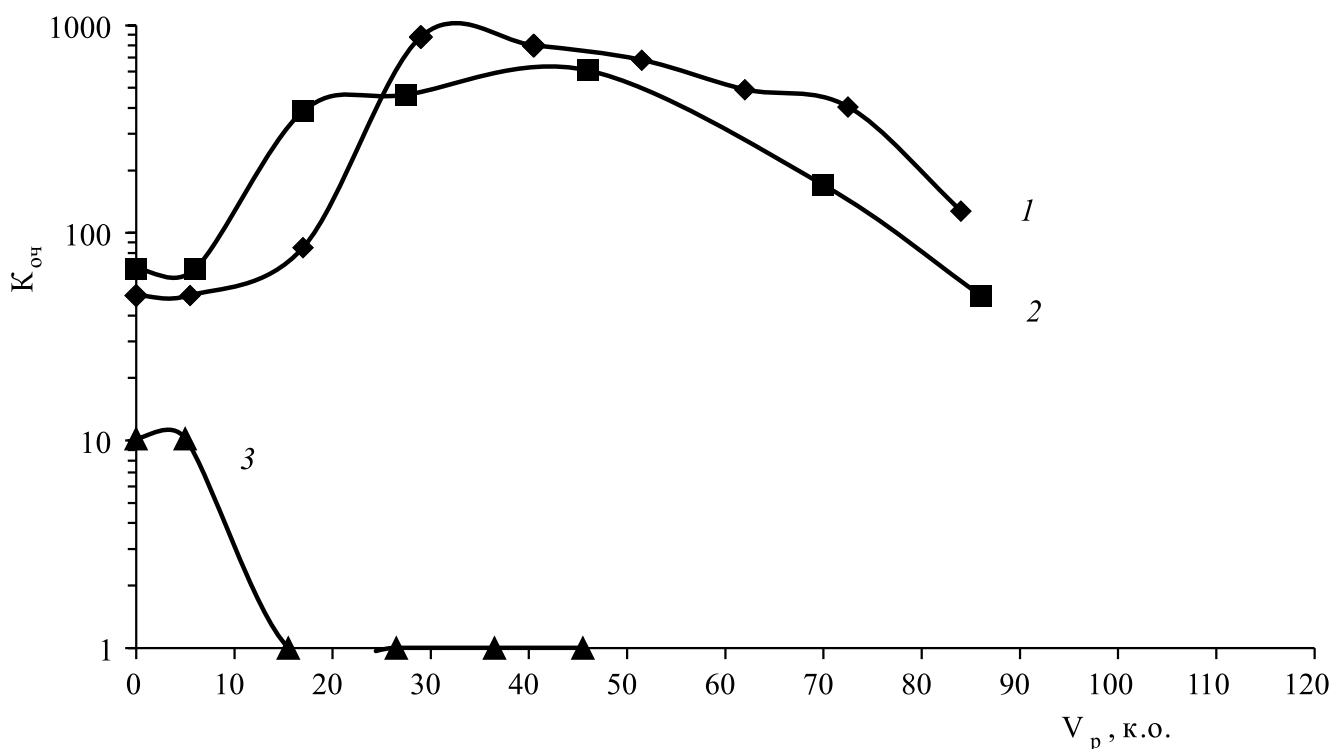


Рис. 2. Выходные кривые сорбции цезия на сорбенте РФС-И в трех последовательных циклах. Номера кривых соответствуют номеру цикла.

что приводит к накоплению остаточной активности более чем в три раза. Низкая эффективность десорбции и, как следствие, постепенное накопление активности, вероятнее всего, лимитируется низкой скоростью массопереноса ^{137}Cs из фазы смолы в десорбирующий раствор. Механического разрушения гранул сорбента РФС-И после второго цикла сорбции также не наблюдали.

После промывки и перевода сорбента в исходную рабочую форму провели третий цикл сорбции. Выходные кривые сорбции цезия на сорбенте РФС-И в трех последовательных циклах приведены на рис.2.

В третьем сорбционном цикле наблюдается резкое снижение эффективности извлечения, 100%-ный пропуск цезия наблюдается при пропускании 15 к.о., при этом значение накопленной активности ^{137}Cs снижается в 11 раз по сравнению со вторым циклом, а максимальный коэффициент очистки не превышает 10. В связи с этим десорбцию цезия после третьего цикла не проводили и сорбент выгрузили из колонки.

Оценка накопленной дозы не позволяет сделать однозначные выводы о влиянии радиационного разрушения как главного фактора. Наиболее вероятной причиной разрушения РФС-И является длительный перерыв (более 48 часов) между окончанием стадии сорбции и началом десорбции. Данный процесс усугубляется накоплением ^{137}Cs смолой вследствие

низкой эффективности десорбции, что приводит к заполнению сорбционной емкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что для извлечения ^{137}Cs из осветленной фазы накопленных щелочных высокоактивных отходов (ВАО) ПО «Маяк» наиболее целесообразно использовать сорбент на основе модифицированного ферроцианида никеля марки Ферсал. Использование данного сорбента позволяет провести очистку 140 колоночных объемов (к.о) ВАО с коэффициентом очистки до 10^4 . Сорбент Ферсал используется однократно ввиду снижения механической прочности гранул сорбента после проведения операций сорбции и десорбции цезия.

Резорцинформальдегидный сорбент марки РФС-И обладает более низкими сорбционными характеристиками: ресурс сорбента РФС-И до достижения 1%-го проскока по цезию составляет 85 к.о., а максимальный коэффициент очистки — 10^3 . Хотя механического разрушения гранул сорбента РФС-И при проведении повторяющихся операций сорбции и десорбции не происходит, для снижения разрушения РФС-И необходима минимизация времени выдержки смолы между окончанием этапа пропускания ВАО и началом десорбции. Для повышения эффективности десорбции требуется снижать скорость пропускания десорбирующего раствора.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Исследования проведены в рамках договора от 04.04.2022 № Н.4д. 241.20.22.1057 на выполнение государственного контракта «Разработка и обоснование вариантов переработки высокоактивных отходов сложного химического состава, включая опытно-конструкторские работы и опытно-промышленные испытания оборудования».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов П.В., Логунов М.В., Ремизов М.Б., Шайдуллин С.М., Лукин С.А., Зубриловский Е.Н. // Радиоактивные отходы. 2023. № 3 (24). С. 14–33.
2. Логунов М.В., Карпов В.И., Дружинина Н.Е., Тананаев И.Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2011. № 1. С. 15–28.
3. Логунов М.В., Карпов В.А., Тананаев И.Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2011. № 4. С. 18–27.
4. Козлов П.В., Казадаев А.А., Макаровский Р.А., Ремизов М.Б., Вербицкий К.В., Логунов М.В. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 255–260.
5. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Макаровский Р.А., Дементьева И.И., Лупеха Н.А., Зубриловский Е.Н., Кустов С.В., Мирошниченко А.А. // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 55–66.
6. Слюнчев О.М., Ремизова В.А., Бобров П.А., Козлов П.В. // Цемент и его применение. 2022. № 2. С. 52–57.
7. Duignan M.R., Nash C.A. // Sep. Sci. Technol. 2010. Vol. 45. № 12–13. P. 1828–1840.
8. Tokar E., Tutov M., Bratskaya S., Egorin A. // Molecules. 2022. Vol. 27. P. 8937.
9. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Логунов М.В., Милютин В.В., Егорин А.М., Авраменко В.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2017. № 1. С. 34–41.
10. Hassan N.M., Adu-Wusu K. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. N3. P. 375–389.
11. Wilmarth W.R., Lumetta G.J., Johnson M.E., Poirier M.R., Thompson M.C., Suggs P.C., Machara N.P. // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29. N1. P. 1.
12. Rapco B.M., Sinkov S.L., Levitskaia T.G. // Sep. Sci. Technol. 2005. Vol. 40. P. 40.
13. Zheng Z., Philip C.V., Anthony R.G., Krumhansl J.L., Trudell D.E., Miller J.E. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. P. 4246–4256.
14. Слюнчев О.М., Истомина Н.М., Старовойтов Н.П., Мальцев А.А., Дудкин В.А., Бобров П.А., Ремизова В.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2020. № 3. С. 7–15.
15. Fiskum S.K., Pease L.F., Peterson R.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. P. 573–611.
16. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлов П.В., Маркова Д.В. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 329–336.
17. Маркова Д.В., Феоктистов К.А., Козлов П.В., Панкратова О.М., Коренев С.В., Милютин В.В., Егорин А.М., Токарь Э.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2023. № 2. С. 7–13.

Sorption Recovery of Cesium from High Level Alkaline Waste from Mayak Production Association

K. A. Feoktistov^a, D. V. Markova^a, P. V. Kozlov^a, S. M. Shaydullin^a, V. V. Milyutin^{b*},
N. A. Nekrasova^b, M. V. Tutov^c, A. M. Yegorin^c

^a Mayak Production Association, pr. Lenina 31, Ozyorsk, Chelyabinsk oblast, 456784 Russia

^b Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia

^c Institute of Chemistry, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, pr. Stoletiya Vladivostoka 159,
Vladivostok, 690092 Russia

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Received February 15, 2024; revised April 2, 2024; accepted April 8, 2024

The results of the sorption of ^{137}Cs from the clarified phase of accumulated high-level alkaline radioactive waste from the Mayak Production Association using sorbents based on modified nickel ferrocyanide (Fersal) and resorcinol–formaldehyde resin (RFS-I) in batch and flow conditions are presented. In batch conditions, the distribution coefficient of ^{137}Cs on Fersal and RFS-I sorbents is 2300 and 730 cm^3/g , respectively. In flow conditions, the volume of the passed solution before the ^{137}Cs breakthrough for Fersal and RFS-I sorbents is 140 and 85 column volumes, and the maximum purification factor is 10^4 and 10^3 , respectively. To desorb cesium from the Fersal and the RFS-I, 8 mol/dm^3 HNO_3 and 1 mol/dm^3 HNO_3 solutions, respectively, were used. A decrease in the sorption characteristics of the RFS-I sorbent during the sorption of cesium from high-level alkaline radioactive waste was discovered. A conclusion about the possibility of using the Fersal sorbent for the recovery of ^{137}Cs from high-level alkaline radioactive waste from the Mayak Production Association has been made.

Keywords: high-level radioactive waste, sorption, cesium, inorganic sorbent, resorcinol–formaldehyde resin

УДК 543.53

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКИХ БЛЯШЕК

© 2024 г. Е. А. Данилова^{а*}, Н. С. Осинская^а, Б. И. Курбанов^а,
С. К. Худойназаров^б, С. Х. Хусниддинова^а

^аИнститут ядерной физики АН РУз, Узбекистан, пос. Улугбек, г. Ташкент

^бРеспубликанский патологоанатомический центр МЗ РУз, Узбекистан, Ташкент, ул. Шифокор, д. 11

*e-mail: danilova@inp.uz

Получена 21.02.2024, после доработки 23.04.2024, принята к публикации 24.04.2024

Атеросклероз является одной из важнейших проблем современной медицины, при котором изменяется структура и внутренняя оболочка артерий. Изучение химических элементов непосредственно в тканях сосудов позволяет понять механизмы развития сердечно-сосудистых заболеваний, в частности атеросклероза. Целью настоящего исследования является разработка нейтронно-активационной методики анализа атеросклеротических бляшек, образованных на различных стадиях развития процесса атеросклероза и изучение их состава. По разработанной методике определено содержание 13 элементов в липидных, фиброзных, изъязвленных и кальцинозных бляшках. Установлено, что в процессе прогрессирования атеросклероза происходит изменение содержания ряда эссенциальных элементов, увеличивается содержание кальция, стронция, селена, цинка и железа и уменьшается содержание брома. Высказано предположение о роли железа в прогрессировании атеросклеротического поражения сосудов.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, макроэлементы, микроэлементы, атеросклероз.

DOI: 10.31857/S0033831124030085

Атеросклероз является одной из важнейших проблем современной медицины, прежде всего вследствие бесспорного лидерства среди причин смерти. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), ведущую позицию в списке десяти причин смертности по-прежнему занимают сердечно-сосудистые заболевания из них, первое место занимает ишемическая болезнь сердца, второе – цереброваскулярные заболевания, главную роль в патогенезе которых играет атеросклероз [1]. При атеросклерозе изменяется структура и внутренняя оболочка артерий. В очагах поражения происходит накопление липидов, полисахаридов, сгустков крови, происходит разрастание соединительной ткани, откладываются соли кальция. Все эти процессы приводят к сужению просвета сосуда и могут приводить к острым нарушениям кровообращения, таким, как инфаркты и инсульты [2, 3].

В последнее время большое внимание уделяется изучению роли макро- и микроэлементов в развитии различных патологий, в частности, сердечно-сосудистой патологии, так как они входят в состав ферментов, гормонов и белков и определяют функционирование всей сердечно-сосудистой системы [4].

Значение элементного дисбаланса в развитие сердечно-сосудистой патологии неоднозначно. Изучение химических элементов в крови и непосредственно в тканях органов, где протекают основные химические реакции, позволяет понять механизмы развития сердечно-сосудистых заболеваний. Создание базы данных элементного состава биологических тканей является новым перспективным направлением кардиологии.

В настоящее время существует несколько методов исследования состава атеросклеротических бляшек: оптическая и электронная микроскопия с энерго-дисперсионным анализом, рентгенофазовый анализ, магнитно-резонансная томография, компьютерная томография, хроматография и др. Все эти современные методы имеют свои достоинства и недостатки. Использование многоэлементного нейтронно-активационного анализа позволяет определять значительное число элементов в различных биосубстратах с высокой чувствительностью. Важным достоинством метода является простая пробоподготовка, не требующая разложения пробы, отсутствие поправки на холостой опыт, малый расход пробы, высокая селективность и высокая производительность. Пределы обнаружения отдельных элементов достигают 1 нг/г [5]. Активационный анализ широко используется при исследовании

Таблица 1. Сравнение, полученных данных с аттестованными значениями стандартного образца состава IAEA-336, мкг/г

Элемент	Найдено, $n = 5$	Сертифицированное значение	Доверительный интервал
As	0.67 ± 0.08	0.64	0.56–0.72
Br	13 ± 1	12.9	11.2–14.6
Ce	1.2 ± 0.2	1.27	1.09–1.44
Co	0.31 ± 0.03	0.29	0.25–0.33
Cs	0.12 ± 0.02	0.11	0.097–0.123
Fe	440 ± 35	425	380–470
Hg	0.17 ± 0.02	0.20	0.17–0.23
K	1750 ± 160	1840	1640–2040
Mn	59 ± 6	64	57–71
Rb	1.7 ± 0.2	1.72	1.52–1.92
Sb	0.081 ± 0.01	0.073	0.063–0.083
Sc	0.15 ± 0.02	0.17	0.148–0.192
Se	0.24 ± 0.03	0.22	0.18–0.25
Zn	32 ± 3	31.5	28–35

Таблица 2. Сравнение, полученных нами данных с аттестованными значениями NIST Standard Reference Material 1572 – Citrus leaves, мкг/г

Элемент	Найдено, $n = 5$	Сертифицированное значение	Доверительный интервал
As	2.9 ± 0.2	3.1 ± 0.3	2.8–3.4
Ba	24 ± 2	21 ± 3	18–24
Br	7.9 ± 0.9	8.2	
Cl	400 ± 35	414	
Cr	0.76 ± 0.09	0.8 ± 0.2	0.6–1.0
Fe	87 ± 9	90 ± 10	80–100
Mn	21 ± 2	23 ± 2	21–25
Ni	0.68 ± 0.08	0.6 ± 0.3	0.3–0.9
Rb	4.90 ± 0.07	4.84 ± 0.06	4.78–4.90
Na	162 ± 21	160 ± 20	140–180
Sr	110 ± 13	100 ± 2	98–102
Zn	31 ± 3	29 ± 2	27–31

и диагностики различных заболеваний [6, 7] Примером использования нейтронно-активационного анализа при исследовании уникального биообъекта, незначительного по своей массе, может служить изучение микроэлементного состава межпозвонковых дисков при остеохондрозе поясничного отдела позвоночника [8]

Целью настоящего исследования является разработка нейтронно-активационной методики анализа атеросклеротических бляшек, образованных на различных стадиях развития процесса атеросклероза и изучение их состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования из Республиканского патологоанатомического центра МЗ РУз было получено 40 аутопсийных образцов атеросклеротических бляшек из сонной, почечной, подвздошной, мезентериальной артерий и восходящей аорты от 10 умерших мужчин, больных атеросклерозом, возраст которых был в интервале 60–70 лет. Согласно Хельсинской декларации, от родственников было получено согласие на забор биоматериала сосудов и атеросклеротических бляшек на проведение элементного анализа. С целью оценки изменений микроэлементного

Таблица 3. Ядерно-физические характеристики определяемых элементов

Элемент	Нуклид	Энергия гамма-квантов, кэВ	Период полураспада
Na	^{24}Na	1368.6	15 ч
Ca	$^{47}\text{Ca} \rightarrow ^{47}\text{Sc}$	159.4, 1297.1	3.35 сут, 4.54 сут
Sc	^{46}Sc	889.3, 1120.5	83.8 сут
Cr	^{51}Cr	320.1	27.7 сут
Fe	^{59}Fe	1098.2, 1291.6	44.5 сут
Co	^{60}Co	1173.2, 1332.5	5.27 года
Zn	^{65}Zn	1115.5	244 сут
Se	^{75}Se	264.6, 279.5	120 сут
Br	^{82}Br	554.3, 776.5	1.47 ч
Rb	^{86}Rb	1076.6	18.7 сут
Sr	^{85}Sr	514.0	64.8 сут
Sb	^{124}Sb	602.7, 1691.0	60.2 сут
Hg	^{203}Hg	279.2	46.6 сут

состава атеросклеротических бляшек весь биоматериал был разделен на 4 группы по стадиям развития процесса атеросклероза, по 10 образцов в каждой. Первую группу представляли липидные бляшки, вторую – фиброзные, третью – изъязвленные и четвертую – кальциноз.

По мере прогрессирования атеросклероза строение бляшек изменяется, в них нарастает содержание коллагена, эластина и они перерождаются вначале в фиброзную бляшку, затем – в изъязвленную, и впоследствии образуется кальциноз.

Полученный аутопсийный биоматериал делили на группы и тщательно отмывали от крови дистиллированной водой, затем сушили в сушильном шкафу при температуре не выше 60°C. Высушенные образцы биоматериала с различной стадией развития атеросклеротических бляшек взвешивали на аналитических весах и упаковывали в чистые маркированные полиэтиленовые пакеты для дальнейшего облучения на реакторе ВВР-СМ ИЯФ АН РУз.

Подготовленные образцы биоматериала, образцы сравнения и стандартные образцы состава заворачивали в алюминиевую фольгу, затем помещали в алюминиевый пенал и герметично заклеивали эпоксидной смолой, после чего облучали в «мокром» канале реактора потоком нейтронов $n \times 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 24 ч. Гамма-спектры наведенной активности образцов измеряли дважды. Для обнаружения среднеживущих радионуклидов с периодом полураспада от 1 до 10 сут время охлаждения составляло 10 сут, измерения – 200–300 с. Для идентификации долгоживущих нуклидов с периодом полураспада более 10 сут те же пробы выдерживали в течение 20 сут, после чего измеряли γ -спектр каждого образца в течение 600–800 с.

Наведенную активность облученных образцов регистрировали с использованием детектора из

германия высокой чистоты объемом 120 см³ с энергетическим разрешением 1.8 кэВ по гамма-линии ^{60}Co (1333 кэВ) и гамма-спектрометра высокого разрешения DSA-1000 (фирмы Canberra Industries Inc., США) с программным обеспечением по управлению спектрометром и обработке γ -спектров Genie-2000 (США). Энергетическую калибровку гамма-спектрометра осуществляли с использованием стандартных источников излучения ^{60}Co и ^{152}Eu по линиям 1173.2, 1332.5 кэВ кобальта-60 и 121.8, 344.3 и 1408.0 кэВ европия-152 из комплекта ОСГИ. Поскольку для расчета содержания определяемых элементов инструментальным нейтронно-активационным методом использовали относительный метод, калибровка по эффективности не представлялась необходимой.

Критерием правильности полученных результатов и надежности аналитической методики является анализ стандартных образцов состава. В качестве стандартных образцов состава для проверки правильности разработанной методики были выбраны следующие образцы: IAEA-336 Lichen (МАГАТЭ) и SRFM 1572 – Citrus leaves (NIST, США) [9].

В табл. 1, 2 приведены результаты анализа стандартных образцов состава.

Как видно из табл. 1 и 2, максимальная погрешность активационного метода не превышала 10–12%.

Исследованиями установлено 13 химических элементов в исследуемых объектах. В табл. 3 представлены ядерно-физические характеристики определяемых элементов.

Статистическую обработку данных выполняли с помощью пакета программ Microsoft Excel 2010.

Таблица 4. Среднее содержание элементов в атеросклеротических бляшках по стадиям развития заболевания, мкг/г

Элемент	Предел обнаружения	Эндотелий, липидное пятно ($n = 10$)	Фиброзная бляшка ($n = 10$)	Изыявленная бляшка ($n = 10$)	Кальциноз ($n = 10$)
Br	0.1	46 ± 2	48 ± 2	23 ± 1	35 ± 2
Ca, %	0.01	1.4 ± 0.6	5.8 ± 0.3	10.8 ± 0.8	7.0 ± 0.4
Co	0.01	0.13 ± 0.01	0.13 ± 0.09	0.046 ± 0.003	0.087 ± 0.005
Cr	0.1	0.18 ± 0.07	0.12 ± 0.08	<0.1	0.40 ± 0.03
Fe	5.0	42 ± 4	27 ± 2	110 ± 9	140 ± 8
Hg	0.01	0.032 ± 0.002	0.0062 ± 0.0005	0.024 ± 0.001	0.021 ± 0.001
Na, %	0.005	0.23 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.42 ± 0.02	0.22 ± 0.01
Rb	0.01	0.84 ± 0.06	0.33 ± 0.02	0.80 ± 0.06	1.0 ± 0.06
Sb	0.005	0.018 ± 0.008	0.010 ± 0.007	0.0079 ± 0.0006	0.017 ± 0.008
Sc	0.001	0.0014 ± 0.0008	0.0012 ± 0.0008	<0.001	0.0046 ± 0.0006
Se	0.1	0.49 ± 0.04	0.61 ± 0.04	0.64 ± 0.04	0.65 ± 0.04
Sr	1.0	18 ± 1	46 ± 3	89 ± 7	53 ± 4
Zn	1.0	57 ± 4	77 ± 6	89 ± 6	76 ± 5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования было проанализировано 40 образцов атеросклеротических бляшек. Полученные результаты представлены в табл. 4.

В табл. 4 представлены средние значения элементов в каждой группе из 10 пациентов. Содержание кальция в первой группе колеблется от 0.99 до 1.9%, хрома – от 0.18 до 0.1 мкг/г, скандия – от 0.001 до 0.0015 мкг/г, сурьмы – от 0.0082 до 0.029 мкг/г. Возможно, такой разброс в содержаниях элементов в первой и других группах связан с неравномерностью распределения элементов в самих бляшках и небольшой выборкой. Несмотря на это, анализ полученных результатов показывает, что с развитием атеросклероза в атеросклеротических бляшках увеличивается содержание кальция, стронция, селена, цинка и железа. Содержание Br повышается в липидных и фиброзных бляшках, а при дальнейшем прогрессировании процесса содержание брома в бляшках уменьшается.

По данным работы [7], роль железа в патогенезе атеросклероза связана прежде всего со способностью катализировать образование свободных радикалов кислорода и вызывать окисление липопротеиновых фракций крови.

Полученные результаты нуждаются в большем объеме статистического материала для выяснения механизма образования атеросклеротических бляшек и определения роли дефицита, избытка или дисбаланса элементов в развитии атеросклероза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана нейтронно-активационная методика определения содержания элементов в атеросклеротических бляшках. Определено содержание 13 элементов в исследуемых образцах. Установлено, что в процессе прогрессирования атеросклероза происходит изменение содержания ряда эссенциальных элементов, увеличивается содержание кальция, стронция, селена, цинка и железа и уменьшается содержание брома. Необходимо дальнейшие исследования для определения роли дефицита, избытка или дисбаланса микроэлементов в развитии патологического процесса атеросклероза.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данное исследование выполнено в соответствии с тематикой инновационного проекта «Клинико-биохимические и патогенетические проблемы заболеваний системы кровообращения (атерокальциноз сонных и подвздошных артерий), постковидные неврологические, психиатрические, костно-суставные осложнения, лечение» № ФМ-20230414707.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ВОЗ публикует статистику о ведущих причинах смертности и инвалидности во всем мире за период 2000–2019 гг. // Глобальный веб-сайт ВОЗ. URL: <https://www.who.int/ru/news/item/09-12-2020-who-reveals-leading-causes-of-death-and-disability-worldwide-2000-2019>
2. Струков А.И., Серов В.В. Патологическая анатомия: учебник / Под ред. В.С. Паукова. — М.: ГЭОТАР-Медия, 2015. 6-е изд. 880 с.
3. Латфуллин И.А. Атеросклероз (краткие сведения истории развития, причины, патогенез заболевания, факторы риска, принципы профилактики). Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. 144 с.
4. Полонская Я.В., Кашитанова Е.В. // Рос. кардиол. журн. 2019. Т. 24. № 5. С. 90–94. <http://dx.doi.org/10.15829/1560-4071-2019-5-90-94>
5. Данилова Е.А., Осинская Н.С., Хусниддинова С.Х., Ахмедов Я.А. // Микроэлементы в медицине. 2020. № 3. С. 23–33.
6. Рахманкулова З.Ж., Ходжамова Н.К., Абдукадирова М.К. // Евраз. вестн. педиатрии. 2019. Т. 3. № 3. С. 230–237
7. Давронов М.Э. Диагностика и лечение железодефицитной анемии у подростков допризывного возраста: Автореф. дис. ... к.м.н. Ташкент: Ин-т усовершенствования врачей, 2004. 20 с.
8. Kochkartaev S., Shatursunov Sh., Abdusattarov Kh., Danilova E., Osinskaya N. // J. Spine Res. Surg. 2021. Vol. 3. N1. Article 010–016.
9. IAEA AQCS Catalogue for Reference Materials and Intercomparison Run Exercises, (IAEA-336, Lichen), (IAEA-375, Soil). Vienna, Austria, 1998.

Development of a Neutron Activation Analysis Method for Studying the Elemental Composition of Atherosclerotic Plaques

E. A. Danilova^{a*}, N. S. Osinskaya^a, B. I. Kurbanov^a, S. K. Khudoynazarov^b, S. H. Khusniddinova^a

^a Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan

^b Republican Pathological Center, Ministry of Health of the Republic of Uzbekistan, ul. Shifokor 11, Tashkent, Uzbekistan

*e-mail: danilova@inp.uz

Received February 21, 2024; revised April 23, 2024; accepted April 24, 2024

Atherosclerosis is one of the most important problems of modern medicine. It involves changes in the structure and inner lining of the arteries. Studying chemical elements directly in vascular tissues allows us to understand the mechanisms of development of cardiovascular diseases, in particular, atherosclerosis. The purpose of this study is to develop a neutron activation technique for the analysis of atherosclerotic plaques formed at various stages of the atherosclerosis and to study their composition. The content of 13 elements in lipid, fibrous, ulcerated, and calcific plaques was determined using the developed method. It has been established that, as atherosclerosis progresses, the content of a number of essential elements changes, the content of calcium, strontium, selenium, zinc and iron increases, and the bromine content decreases. Also, it has been suggested that iron plays a role in the progression of atherosclerotic vascular lesions.

Keywords: neutron activation analysis, macroelements, microelements, atherosclerosis

УДК 551.77(571.1)

ПОЛУЧЕНИЕ ^{105}Rh С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ И НОВЫЙ СПОСОБ ЕГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ МИШЕНЕЙ

© 2024 г. А. Г. Казаков^{а,*}, Ю. С. Бабеня^а, Т. Ю. Екатова^а,
Е. Ю. Хворостинин^а, С. С. Бельшев^{а, б, в}, А. А. Кузнецов^{а, б, в},
В. В. Ханкин^{а, в}, С. Е. Винокуров^а, Б. Ф. Мясоедов^{а, г}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19;

^бМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, 1с2

^вМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобелева,
119991, Москва, Ленинские горы, 1с2

^гМежведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии РАН,
117997, Москва, ул. Профсоюзная, д. 64, стр. 6

*e-mail: adeptak92@mail.ru

Получена 10.10.2023, после доработки 27.02.2024, принята к публикации 07.03.2024

Изотоп ^{105}Rh является одним из перспективных бета-излучателей терапевтического назначения для ядерной медицины, но его применение до сих пор ограничивается его малой доступностью, что обуславливает поиск новых эффективных способов его получения. В нашей работе определён радионуклидный состав облучённой тормозными фотонами мишени из PdCl_2 и разработан способ выделения из нее ^{105}Rh без носителя с использованием коммерческого сорбента DGA, обеспечивающий высокую степень очистки целевого изотопа. Проведенные исследования будут способствовать практическому использованию ^{105}Rh для решения проблем ядерной медицины.

Ключевые слова: родий-105, изотопы родия, фотоядерный метод, экстракционная хроматография, ускорители электронов, ядерная медицина

DOI: 10.31857/S0033831124030096

ВВЕДЕНИЕ

Изотоп ^{105}Rh ($T_{1/2} = 35.4$ ч) — перспективный бета-излучатель для применения в терапии в ядерной медицине, также испускающий мягкие гамма-кванты с энергиями 319 и 306 кэВ (20 и 5% соответственно), что способствует его применению для целей терапии. При наличии удобных ядерных свойств он также обладает уникальными химическими свойствами в сравнении со свойствами используемых на сегодняшний день медицинских изотопов, так как родий относится к благородным металлам. Так, комплексы Rh(III) обладают высокой кинетической устойчивостью в организме человека, что очень важно для их применения в радиотерапии [1].

Известно, что медицинские изотопы в основном нарабатываются в реакторах, на циклотронах или ускорителях электронов. Эффективный способ получения ^{105}Rh , а именно облучение ^{104}Ru в реакторе, был разработан ещё в конце 1980-х гг. [2], что открыло доступ к исследованиям с его соединени-

ями. Поиск хелаторов ^{105}Rh продолжался до начала 2000-х гг. [3–13], однако при этом получали изотоп только на исследовательском реакторе Университета Миссури (MURR), где и была впервые разработана технология получения и извлечения ^{105}Rh , за исключением работы [13], в ходе которой облучение проводили в реакторе Японского института атомной энергии (JAERI). Затем цели исследований стали фокусироваться на получении ^{105}Rh с использованием циклотронов [14–17] ^{106}mAg , $^{100}\text{,}^{101}\text{Pd}$, and $^{100}\text{g+m,}^{101}\text{m,}^{105}\text{g+mRh}$ radionuclides through proton-induced reactions on natural palladium were measured up to 40 MeV by using a stacked foil activation technique combined with high-resolution γ -ray spectrometry. The production cross-sections of ^{101}Pd and $^{100}\text{g+m,}^{105}\text{g+mRh}$ radionuclides have been reported here for the first time from the natPd(p, x) и ускорителей электронов [18] и на совершенствовании способов его выделения и очистки [19, 20], в то время как число работ по поиску хелаторов существенно снизилось [21]. Задачи настоящей работы состояли в получении и выделении изотопов родия,

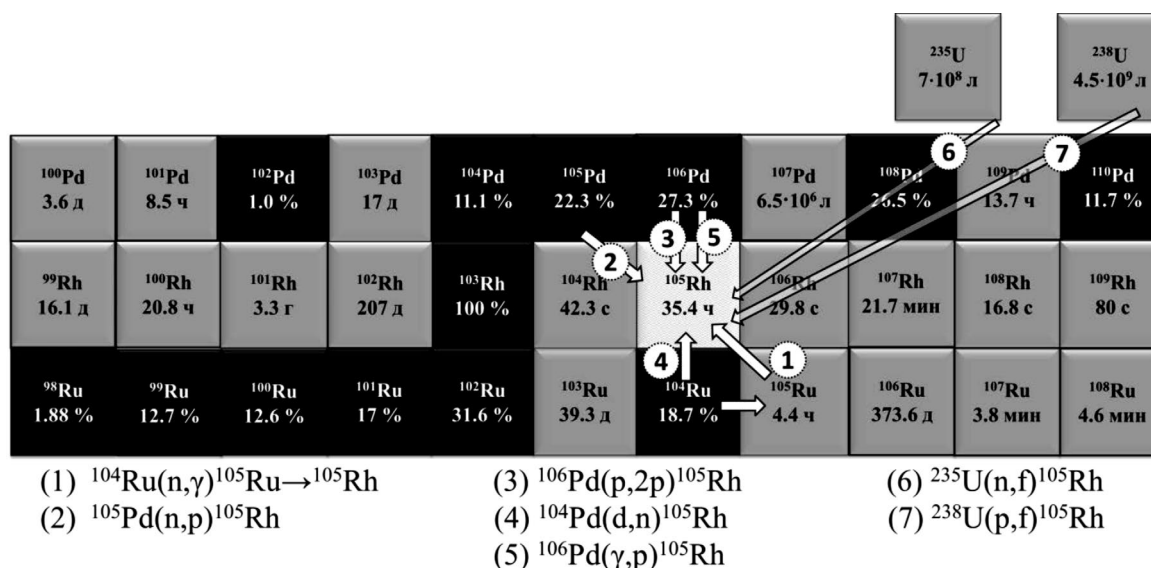


Рис. 1. Известные подходы к получению ^{105}Rh без носителя на фрагменте нуклидной карты. В чёрных клетках стабильные ядра и их содержание в естественной смеси, в серых — радиоактивные ядра и их $T_{1/2}$; метастабильные ядра не отмечены.

поэтому мы не будем фокусироваться на его применении, примеры которого освещены в недавних обзорах [1, 22].

Разработанные методы получения ^{105}Rh без носителя, описанные в литературе, представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, основной проблемой получения ^{105}Rh является наличие у ядер соседних элементов периодической таблицы по 6 стабильных изотопов в природной смеси. Это определяет необходимость использования мишеней из обогащённых по определённым изотопам рутения или палладия для получения ^{105}Rh с высокой радионуклидной чистотой. Основной способ (реакция (1), рис. 1) — это облучение мишеней из ^{104}Ru тепловыми нейтронами ($\sigma = 480$ мб), в результате чего образуется ^{105}Ru ($T_{1/2} = 4.4$ ч), распадающийся в ^{105}Rh , который затем извлекают путём отгонки летучего $^{104}\text{RuO}_4$ [2]. Известно также облучение $^{\text{nat}}\text{Ru}$ [13]; в этом случае единственным примесным изотопом родия является стабильный ^{103}Rh , образующийся по реакции $^{102}\text{Ru}(n,\gamma)^{103}\text{Ru} \rightarrow ^{103}\text{Rh}$. Этот способ существенно дешевле, удельная активность целевого изотопа ниже, чем при облучении ^{104}Ru . В реакторе также возможно получение ^{105}Rh при облучении обогащённого ^{105}Pd быстрыми нейтронами (реакция (2), рис. 1) [1, 23]. Сечение данной реакции почти на три порядка ниже, и способ сегодня не находит развития. Можно также получить ^{105}Rh при облучении ^{106}Ru на циклотронах (реакции (3) и (4), рис. 1) и на ускорителях электронов (реакция (5), рис. 1), максимум сечения на циклотроне достигает 45 мб [24–27]; оба способа в настоящее время исследуются. Наконец, ^{105}Rh образуется при делении ^{235}U и ^{238}U [17] (реакции (6), (7), рис. 1, до 1 % от всех осколков деления), однако пока не

предпринимались попытки извлечь ^{105}Rh из большого количества осколков деления урана.

На настоящее время получение медицинских изотопов на ускорителях электронов (или фотоядерным методом) используется всё активнее, так как, с одной стороны, стоимость получения изотопов этим способом ниже, чем в реакторе, с другой — число исследовательских реакторов в мире постепенно снижается [28]. Как следствие, использование ускорителей электронов рассматривают или как экономически обоснованную альтернативу реакторам и циклотронам (например, для получения ^{47}Sc , ^{67}Cu и ^{99}Mo), или как способ сделать медицинские изотопы доступнее для исследований с ними (например, ^{177}Lu , $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$). В литературе описана только одна работа по получению ^{105}Rh на ускорителе электронов (реакция (5), рис. 1) [18] при энергии электронов 20–40 МэВ, где также показана экономическая выгодность данного метода. Так, согласно расчётам авторов, за 24 ч облучения 10 г мишени из металлического палладия током 1 мА при энергии 40 МэВ возможно наработать 20 ГБк ^{105}Rh , что соизмеримо с его производством в реакторах. При этом, на настоящий момент не предпринималось попыток выделения изотопов родия из облучённого палладия.

В развитие этого направления в настоящей работе нами исследован способ получения ^{105}Rh на ускорителе электронов при энергии электронов 55 МэВ, определён изотопный состав облучённого PdCl_2 и впервые разработан способ выделения ^{105}Rh без носителя из облучённого палладия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение радионуклидного состава облучённого Pd

Облучения проводили на ускорителе электронов РТМ-55 МГУ им. М.В. Ломоносова с максимальной энергией тормозного спектра 55 МэВ [29]. Тормозными мишенями выступали вольфрамовые пластинки толщиной 1 мм, средний ток данного ускорителя составлял 100–200 нА.

В работе для определения радионуклидного состава облучённого Pd проводили облучение раствора Pd, содержащего также природный изотоп ^{197}Au (монитор тока ускорителя). Раствор для облучения готовили следующим образом. Металлическое золото массой 17,5 мг растворили в царской водке, довели объём раствора в мерной колбе до 50 мл, в результате получив раствор с содержанием золота 0,35 мг/мл. Навеску 270 мг PdCl_2 растворяли в 2 мл царской водки в стеклянном стакане, после чего переливали содержимое во флакон с крышкой объемом 5 мл, добавляли 1,14 мл полученного раствора золота и промывали стакан водой, добавляя промывные растворы во флакон. Полученный раствор для облучений содержал 160 мг Pd и 0,4 мг золота. Раствор облучали в течение 42 мин, после чего сразу же проводили регистрацию гамма-спектров с использованием гамма-спектрометра с детектором из высокочистого германия GC3019 (Canberra Ind, США). Идентификацию максимума пика в спектрах осуществляли с помощью разработанной нами автоматической системы регистрации и анализа спектров. В базу данных сохранялись спектры длительностью по 3.5 с каждый, а система анализа позволяла их суммировать и отображать суммарный спектр заданной длительности [30]. Прошедший заряд вычисляли, используя известное сечение реакции $^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}$, что позволило затем определить активности всех идентифицированных изотопов на момент конца облучения.

Разработка метода выделения ^{105}Rh

Для разработки метода выделения ^{105}Rh использовали порошки PdCl_2 , облучаемые на ускорителе электронов, запечатанные в цилиндрические пластиковые контейнеры (масса в каждом случае около 1 г). Проводили несколько сеансов облучений длительностью от 4 до 7 ч, после чего облученные порошки извлекали из контейнеров и растворяли в растворе 2 М HCl для дальнейших исследований по выделению изотопов родия.

Выделение изотопов родия без носителя из раствора облученного PdCl_2 проводили методом экстракционной хроматографии с использованием коммерческих сорбентов DGA-Normal и TEVA (TrisKem Int., Франция); основа — N,N,N',N'-тетраоктил-1,5-дигликольамид и четвертичная аммониевая соль Aliquat 336 соответственно; размер частиц 100–150 мкм. Предварительно определяли коэффициенты распределения K_d Rh(III) и Pd(II) на сорбенте TEVA и Pd(II) на сорбенте

DGA, в то время как известный K_d Rh(III) на DGA был взят из работы [31].

Для определения K_d Rh(III) раствор, содержащий радиоактивные изотопы родия, выделенного с колонки, выпаривали досуха, затем растворяли в воде, после чего добавляли аликвоту полученного раствора к раствору HCl в пробирку типа Eppendorf, чтобы объём раствора составлял 1 мл, в которую затем вносили навеску сорбента. Пробирку перемешивали в течение 1 ч при 1100 об/мин, после чего пропускали раствор через фильтр, отбирали аликвоту водной фазы, смешивали её с 1 мл сцинтилляционного коктейля UltimaGold (Perkin Elmer Inc., США) и регистрировали скорость счёта на ЖС-спектрометре GreenStar (Россия). K_d Rh(III) рассчитывали по формуле (1):

$$K_d = \frac{I_0 - I_s}{I_s} \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где I_0 — начальная скорость счёта раствора (имп/с), I_s — скорость счёта раствора после сорбции (имп/с), V — объём раствора (мл), m — масса сорбента (г), K_d — коэффициент распределения (мл/г). Содержание родия определяли на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором из высокочистого германия GC1020 (Canberra Ind., США).

Для определения K_d Pd(II) на изучаемых сорбентах использовали раствор стабильного PdCl_2 . Для этого навеску PdCl_2 растворяли в растворе HCl необходимой концентрации в ультразвуковой ванне при нагревании в течение 30 мин, затем разбавляли до содержания палладия в растворе 0,015 мг/мл. Далее проводили сорбцию, как описано выше. Содержание Pd(II) в растворах до и после сорбции определяли на спектрофотометре Unicam UV-300 (Thermo Fisher, США) по линии 280 нм. Калибровку прибора проводили отдельно для каждой изучаемой среды. K_d Pd(II) определяли по формуле (1), используя вместо скоростей счёта оптические плотности растворов до и после сорбции соответственно.

До выделения изотопов родия из облучённого палладия сорбенты предварительно выдерживали в растворе 1 М HCl в течение 1 ч, затем заполняли ими колонку объёмом 3 мл и диаметром 6 мм, промывали колонку 15 мл раствора 2 М HCl , после чего пропускали через неё полученный после облучения и растворения мишени раствор PdCl_2 в 2 М HCl . Собирали полученные фракции элюата по 1 мл, определяя содержание родия и палладия методом гамма-спектрометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Радионуклидный состав облученного PdCl_2

При исследовании радионуклидного состава облучённого PdCl_2 методом гамма-спектрометрии обнаружены изотопы $^{100,101m,105}\text{Rh}$ и $^{100,103,109}\text{Pd}$, активности которых на момент конца облучения и выходы

Таблица 1. Радионуклидный состав облученного раствора объемом 5 мл, содержащего 267 мг PdCl_2 , активности и выходы полученных изотопов

Изотоп	E_γ , кэВ	$T_{1/2}$, ч	Основная реакция	Активность после облучения, кБк	Выход, кБк/(мкА·ч)
^{100}Pd	84 (52%) 126 (8%)	87.1	$^{102}\text{Pd}(\gamma, 2n)$	0.1	2.9
^{101}Pd	296 (19%) 270 (6%)	8.5	$^{102}\text{Pd}(\gamma, n)$	5.3	151.4
^{109}Pd	88 (4%)	13.7	$^{110}\text{Pd}(\gamma, n)$	40	1142.9
^{100}Rh	446 (12%) 540 (81%)	20.8	$^{102}\text{Pd}(\gamma, np)$	0.08	2.3
^{105}Rh	319 (20%)	35.4	$^{106}\text{Pd}(\gamma, p)$	2.1	60.0
^{101m}Rh	545 (4%)	106.3	$^{102}\text{Pd}(\gamma, 2n)$	0.4	11.4

соответствующих реакций представлены в табл. 1. Установлено, что при облучении 270 мг PdCl_2 током 100 нА в течение 1 ч сумма выходов трёх изотопов родия составляет 73.7 кБк/(мкА·ч), из них выход целевого ^{105}Rh составляет 60 кБк/(мкА·ч). Таким образом, содержание ^{105}Rh составляет по активности 82%. Поэтому для получения ^{105}Rh с большей радионуклидной чистотой необходимо использовать мишени, обогащённые по ^{106}Pd .

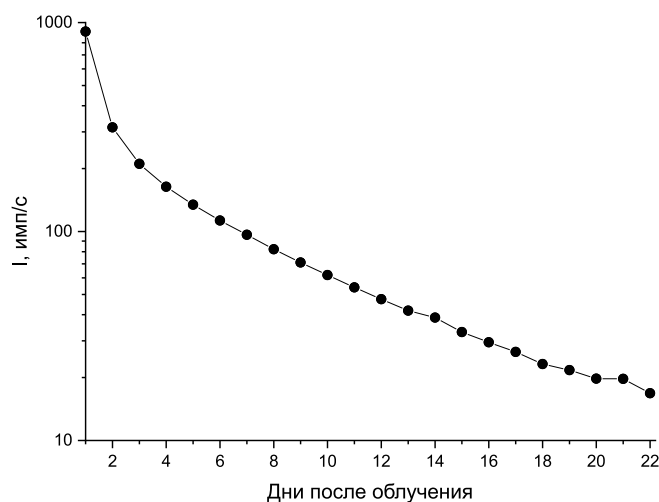
Как видно из табл. 1, суммарная активность всей облучённой мишени определяется в основном активностью изотопов палладия (95% от общей активности), при этом $T_{1/2}$ каждого изотопа не превышает 4.5 сут. Из полученной нами зависимости скорости счёта мишени от времени после облучения установлено, что уже через неделю скорость счёта составляет 11%, а через три недели — 2% от исходной. При этом PdCl_2 легко может быть получен из элюата фракций палладия путём

упаривания раствора до сухих солей. Это позволяет через месяц выдержки облучённой мишени повторно её использовать для наработки ^{105}Rh , что снижает стоимость его регулярной наработки в случае использования обогащённой по ^{106}Pd мишени.

Таким образом, исследованный нами метод получения ^{105}Rh на ускорителях электронов при 55 МэВ позволяет достигать более высокого выхода целевого изотопа, чем при энергиях 20–40 МэВ. Так, согласно данным работы [18], при 40 МэВ нарабатывается 88 кБк целевого изотопа при облучении 50 мг Pd в течение 10 мин при токе 100 мкА, в то время как в нашей работе облучали 160 мг Pd при 55 МэВ в течение 42 мин при токе 100 нА, получив 2.1 кБк. Таким образом, при грубой оценке активность при одинаковом времени облучения, массе мишени и токе при 55 МэВ будет почти в два раза больше, чем при 40 МэВ. В этой же работе на основе определённых выходов ^{105}Rh показана возможность производства десятков ГБк ^{105}Rh на мощных ускорителях электронов. Таким образом, изученный нами способ получения изотопа ^{105}Rh медицинского назначения может быть конкурентной и целесообразной альтернативой его получению в реакторах и на циклотронах.

Выделение изотопов родия без носителя с использованием сорбентов DGA и TEVA

Родий является металлом платиновой группы (МПП), который широко используется во многих отраслях [31]. В литературе отсутствуют данные о выделении следовых количеств родия из макроколичеств палладия, но в то же время описано большое количество способов совместного выделения МПП из различного природного и техногенного сырья с их дальнейшим разделением, а также метод извлечения ^{105}Rh из облучённого в реакторе $^{104}\text{RuO}_4$. Для первой цели в основном используется экстракция с применением трибутилфосфата или серосодержащих соединений [32–34],

**Рис. 2.** Суммарная скорость счёта гамма-линий облученного PdCl_2 в зависимости от времени после облучения

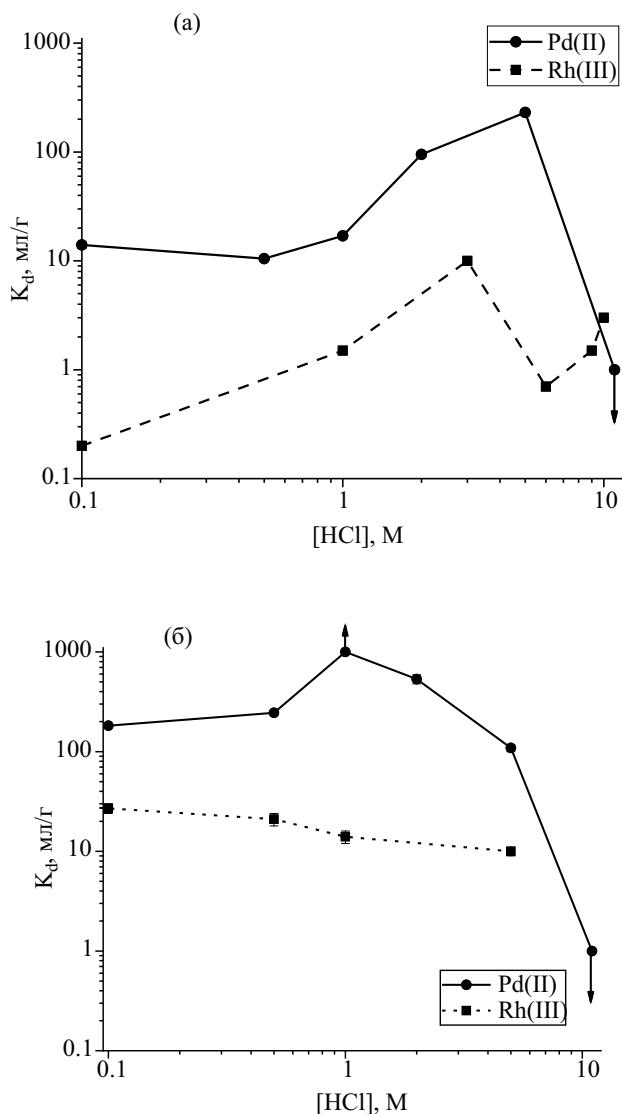


Рис. 3. K_d палладия на DGA (а) и палладия и родия на TEVA (б) в зависимости от концентрации растворов HCl.

а также ионообменная хроматография с использованием анионообменных смол Amberlite, Purolite и других [35, 36]. Стоит отметить, что при переработке растворов, содержащих МПГ, в том числе Pd и Rh, процесс разделения всегда включает последовательное выделение МПГ, в котором Rh остаётся в растворе на последней стадии разделения, будучи очищенным от остальных МПГ, так как количество соединений, селективно связывающих Rh, крайне мало. Известен единственный способ выделения ^{105}Rh для ядерной медицины после облучения в результате металлического ^{104}Ru , который растворяют, окисляют и отгоняют в форме $^{104}\text{RuO}_4$, в то время как ^{105}Rh остаётся в растворе [37]. Отмечена неполная очистка ^{105}Rh от материала мишени при его получении данным методом. В то же время известно, что для получения изотопов медицинского

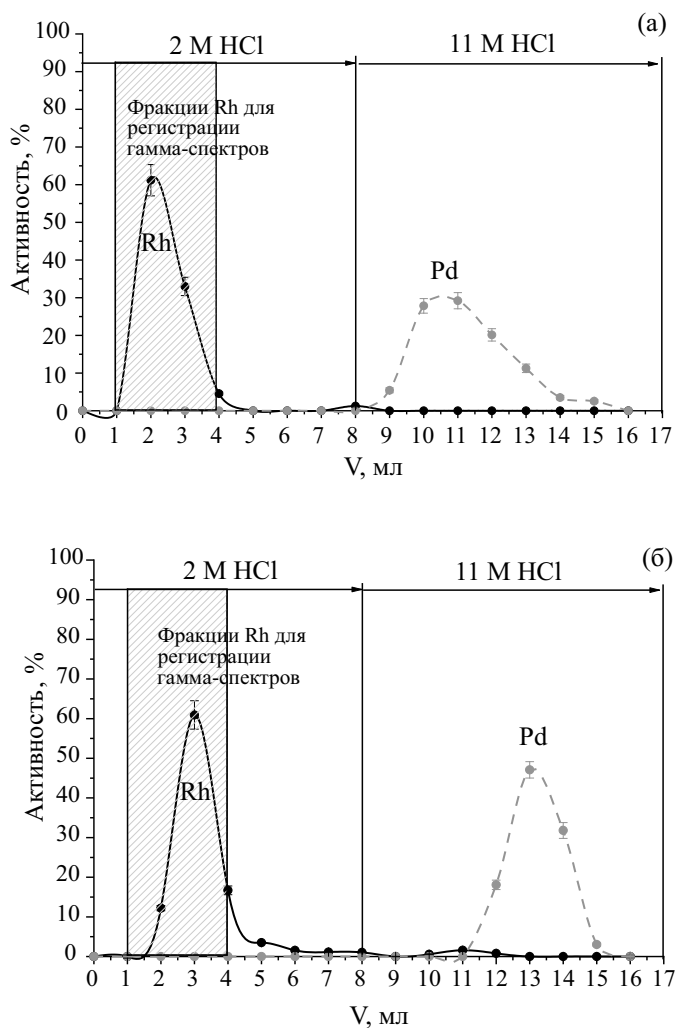


Рис. 4. Кривые элюирования палладия и родия на DGA (а), TEVA (б).

назначения с высокой степенью очистки от материала мишени применяется метод экстракционной хроматографии, поэтому при разработке способа выделения изотопов родия нами использовался данный подход.

Сорбент DGA, где нанесённым экстрагентом является дигликольамид, применяется преимущественно для разделения лантанидов и актинидов. При этом в работе [38] nitric plus hydrofluoric, and hydrochloric acids on Eichrom TODGA extraction chromatography resin. The K_d s are used to devise a multi-element extraction scheme for high-precision elemental and isotopic analyses of Ca, Hf, Lu, Th and U in geological materials, using highpurity lithium metaborate (LiBO_2 показано, что родий не удерживается на сорбенте DGA в растворах HCl ($K_d < 10$). В то же время основанный на четвертичном амине сорбент TEVA успешно используется в настоящее время для разделения четырехвалентных актинидов и технеция [39, 40], а палладий, как показано в работе [41], также эффективно сорбируется на анионообменных

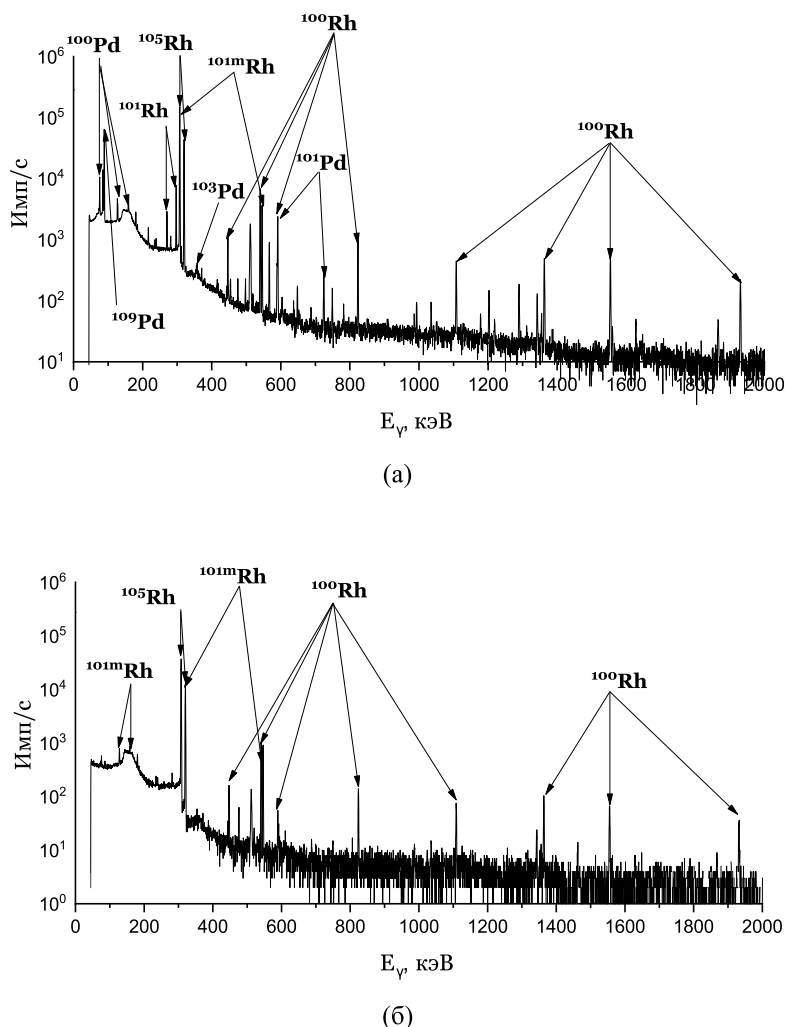


Рис. 5. Гамма-спектры облученного PdCl_2 (а) и фракций родия после извлечения на DGA (б).

сорбентах. В настоящей работе нами определены K_d палладия на сорбентах DGA и TEVA, а также родия на сорбенте TEVA, результаты представлены на рис. 2, где также приведены значения K_d родия на DGA, взятые из работы [38].

При изучении K_d палладия на DGA (рис. 2а) установлено, что в диапазоне концентраций HCl от 0.1 до 1 М палладий слабо удерживается сорбентом (K_d около 10), но при дальнейшем увеличении концентрации кислоты до 5 М K_d возрастает до значений около 250 и затем снижается до значений ниже 1 в 11 М HCl , что, вероятно, объясняется конкуренцией хлорид-ионов с анионными хлоридными комплексами палладия за связывание с сорбентом.

При изучении K_d родия и палладия на TEVA (рис. 2б) установлено, что родий умеренно удерживается сорбентом во всем диапазоне изученных концентраций HCl ($15 \leq K_d \leq 40$), так как не склонен к образованию анионных комплексов в данных средах. В то же время K_d склонного к образованию таких

комплексов палладия в растворе 0.1 М HCl составил около 200, возрастая при повышении кислотности до 1 М до значений больше 1000, после чего снижался до 100 при 5 М и резко снижался затем до значений <1 в растворе 11 М HCl , что, вероятно, как и в случае с DGA, объясняется конкуренцией с хлорид-ионами.

Извлечение изотопов родия из облученного PdCl_2 на изучаемых сорбентах проводили путём растворения PdCl_2 в 2 М HCl и пропускания раствора через колонку. При этом в случае как с DGA, так и с TEVA родий частично сорбировался на колонках, а палладий сорбировался полностью. Колонки затем промывали раствором 2 М HCl до полного удаления родия, после чего промывали их раствором 11 М HCl для десорбции палладия; кривые элюирования представлены на рис. 3. Из данных на рис. 3а видно, что почти весь родий быстро десорбируется с колонки при пропускании раствора 2 М HCl , при этом при смене среды около 2% родия выходит в первой фракции элюата, после чего количественно десорбируется палладий. Это может быть связано как с существованием различных форм

родия в растворе, так и с тем, что палладий как макро-компонент частично выступает неизотопным носителем родия. Из данных на рис. 3б видно, что родий медленно десорбируется с колонки TEVA, в связи с чем не удаётся достичь полного разделения палладия и родия на данном сорбенте.

Для определения степени очистки родия от палладия регистрировали гамма-спектр фракций, обозначенных на рис. 3, в течение 24 ч. Спектры облучённого PdCl_2 и фракций родия, полученных с использованием DGA для извлечения родия, представлены для сравнения на рис. 4. Установлено, что при использовании сорбента DGA в спектре фракций родия отсутствовали пики изотопов палладия (рис. 4б), а коэффициент разделения Pd/Rh составлял не менее 10^5 . В то же время во фракциях родия, выделенного на TEVA, пики палладия присутствовали, и коэффициент разделения не превышал 10^3 .

Таким образом, показано, что оптимальным способом выделения ^{105}Rh является использование сорбента DGA. При этом в работе впервые разработан простой и удобный способ извлечения изотопов родия без носителя из облучённого палладия, а использование экстракционной хроматографии для этого будет удобно для регулярного применения в практике. Выделенный с колонки раствор, содержащий палладий в HCl , может быть упарен для получения PdCl_2 для повторного облучения, что снижает стоимость продукта и минимизирует количество образующихся радиоактивных отходов.

В заключение можно отметить, что одной из уникальных особенностей ^{105}Ru является то, что его экономически выгодное производство возможно как в реакторе, так и на циклотронах и на ускорителях электронов, как показано нами в настоящей работе. Подчеркнем, что нами впервые разработан способ получения ^{105}Rh на ускорителе электронов при энергии 55 МэВ и его выделения из облучённого палладия с использованием коммерческого сорбента, обеспечивающий его высокую степень очистки от палладия — материала мишени. Оптимальным способом выделения ^{105}Rh является использование коммерческого сорбента DGA-Normal (Triskem, 100–150 мкм); при этом облучённый PdCl_2 следует растворить в 2 М HCl , пропустить через колонку, элюируя раствором 2 М HCl до полной десорбции ^{105}Rh , после чего десорбировать палладий раствором 11 М HCl .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда no. 21-13-00449, <https://rscf.ru/project/21-13-00449/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boros E., Packard A.B. // Chem. Rev. 2019. Vol. 119. N2. P. 870–901.
2. Grazman B. // Int. J. Radiat. Appl. Instr. A. 1988. Vol. 39. N3. P. 257–260.
3. John C.S., Pillai M.R.A., Lo J.M., Troutner D.E. // Int. J. Radiat. Appl. Instr. A. 1989. Vol. 40. N8. P. 701–705.
4. Lo J.M., Pillai M.R.A., John C.S., Troutner D.E. // Int. J. Radiat. Appl. Instr. A. 1990. Vol. 41. N1. P. 63–67.
5. Pillai M.R. A., Lo J.M., John C.S., Troutner D.E. // Int. J. Rad. Appl. Instr. A. 1990. Vol. 17. N4. P. 419–426.
6. Li N., Eberlein C.M., Volkert W.A., Ochrymowycz L., Barnes C., Ketring A.R. // Radiochim. Acta. 1996. Vol. 75. N2. P. 83–95.
7. Venkatesh M., Goswami N., Volkert W.A., Schlemper E.O., Ketring A.R., Barnes C.L., Jurisson S. // Nucl. Med. Biol. 1996. Vol. 23. N1. P. 33–40.
8. Jurisson S.S., Ketring A.R., Volkert W.A. // Transit. Met. Chem. 1997. Vol. 22. N3. P. 315–317.
9. Li N., Struttman M., Higginbotham C., Grall A.J., Skerlj J.F., Vollano J.F., Bridger S.A., Ochrymowycz L.A., Ketring A.R., Abrams M.J., Volkert W.A. // Nucl. Med. Biol. 1997. Vol. 24. N1. P. 85–92.
10. Venkatesh M., Schlemper E.O., Jurisson S., Ketring A.R., Volkert W.A., Corlija M. // Radiochim. Acta. 1999. Vol. 85. N3–4. P. 157–164.
11. Brooks R.C., Carnochan P., Vollano J.F., Powell N.A., Zweit J., Sosabowski J.K., Martellucci S., Darkes M.C., Fricker S.P., Murrer B.A. // Nucl. Med. Biol. 1999. Vol. 26. N4. P. 421–430.
12. Goswami N., Higginbotham C., Volkert W., Alberto R., Nef W., Jurisson S. // Nucl. Med. Biol. 1999. Vol. 26. N8. P. 951–957.
13. Ando A., Ando I., Tonami N., Kinuya S., Okamoto N., Sugimoto M., Fukuda N., Matsumoto S. // Appl. Radiat. Isot. 2000. Vol. 52. N2. P. 211–215.
14. Khandaker M.U., Kim K., Kim G., Otuka N. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At. 2010. Vol. 268. N14. P. 2303–2311.
15. Khandaker M.U., Kim K., Lee M., Cho Y.S., Lee Y.O., Kim G. // Trans. Korean Nucl. Soc. Spring Meet. Gyeongju, Korea, May 29–30, 2008. P. 147–148.
16. Khandaker M.U., Kim K., Kim G. // Pramana – J. Phys. 2012. Vol. 79. N2. P. 243–248.
17. Najumunnisa T., Musthafa M.M., Midhun C.V., Aslam M., Rajesh K.K., Surendran P., Nair J.P., Shanbhag A., Ghugre S. // Nucl. Phys. A. 2023. Vol. 1032. Article 122611.
18. Inagaki M., Sekimoto S., Tanaka W., Tadokoro T., Ueno Y., Kani Y., Ohtsuki T. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 322. N3. P. 1703–1709.
19. Unni P.R., Pillai M.R.A. // Radiochim. Acta. 2002. Vol. 90. N6. P. 363–369.
20. Okoye N.C., Phelps T.E., Charles A., McCormick J.B., Wycoff D.E., Lydon J.D., Embree M.F., Guthrie J.,

- Kelley S.P., Barnes C.L., Ketrin A.R., Hennkens H.M., Jurisson S.S. // *Appl. Radiat. Isot.* 2021. Vol. 176. Article 109847.
21. Krajewski S., Bilewicz A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010. Vol. 285. N2. P. 293–300.
 22. Feng Y., Phelps T.E., Carroll V., Galazzi F., Sieckman G., Hoffman T.J., Barnes C.L., Ketrin A.R., Hennkens H.M., Jurisson S.S. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N42. P. 14677–14690.
 23. Jia B.W., Ma D., Volkert E.W., Ketrin A.R., Ehrhardt G.J., Jurisson S.S. // *Platin. Met. Rev.* 2000. N2. P. 50–55.
 24. Herman M., Marcinkowski A., Bielewicz J., Oblozinsky P. // *Nucl. Phys. A.* 1978. Vol. 297. P. 335–346.
 25. Tarkanyi F., Ditroi F., Takacs S., Hermanne A., Ignatyuk A.V., Spahn I., Spellerberg S. // *Appl. Radiat. Isot.* 2021. Vol. 168. Article 109401.
 26. Khandaker M.U., Kim K., Lee M., Kim K. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At.* 2008. Vol. 266. N22. P. 4877–4887.
 27. Panikkath P. // *Appl. Radiat. Isot.* 2019. Vol. 153. Article 108819.
 28. Kazakov A.G., Ekatova T.Y., Babenya J.S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 328. N2. P. 493–505.
 29. Ermakov A.N., Ishkhanov B.S., Kamanin A.N., Pakhomov N.I., Khankin V.V., Shvedunov V.I., Shvedunov V.I., Zhuravlev E.E., Karev A.I., Sobenin N.P. // *Instrum. Exp. Tech.* 2018. Vol. 61. N2. P. 173–191.
 30. Belyshev S.S., Stopani K.A. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 2013. Vol. 68. N1. P. 88–91.
 31. Nguyen T.H., Sonu C.H., Lee M.S. // *Hydrometallurgy.* 2016. Vol. 164. P. 71–77.
 32. Zhang C., Huang K., Yu P., Liu H. // *Sep. Purif. Technol.* 2013. Vol. 108. P. 166–173.
 33. Gupta B., Singh I. // *Hydrometallurgy.* 2013. Vol. 134–135. P. 11–18.
 34. Gupta B., Singh I., Mahandra H. // *Sep. Purif. Technol.* 2014. Vol. 132. P. 102–109.
 35. Gaita R., Al-Bazi S.J. // *Talanta.* 1995. Vol. 42. N2. P. 249–255.
 36. Rovira M., Cortina J.L., Amaldos J., Sastre A.M. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1998. Vol. 16. N5. P. 1279–1302.
 37. Okoye N.C., Phelps T.E., Charles A., McCormick J.B., Wycoff D.E., Lydon J.D., Embree M.F., Guthrie J., Kelley S.P., Barnes C.L., Ketrin A.R., Hennkens H.M., Jurisson S.S. // *Appl. Radiat. Isot.* 2021. Vol. 176. Article 109847.
 38. Pourmand A., Dauphas N. // *Talanta.* 2010. Vol. 81. N3. P. 741–753.
 39. Zhang Z.L., Zhou G.Q., Lin J.F., Ma Y., Yi X.W. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 314. N1. P. 161–166.
 40. Yokoyama T., Makishima A., Nakamura E. // *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. N1. P. 135–141.
 41. Makishima A., Nakanishi M., Nakamura E. // *Anal. Chem.* 2001. Vol. 73. N21. P. 5240–5246.

Production of ^{105}Rh Using Electron Accelerators and a New Method for Its Separation from Irradiated Targets

A. G. Kazakov^{a*}, Yu. S. Babenya^a, T. Yu. Ekatova^a, E. Yu. Khvorostinin^a, S. S. Belyshev^{a, b, c}, A. A. Kuznetsov^{a, b, c}, V. V. Khankin^{a, c}, S. E. Vinokurov^a, and B. F. Myasoedov^{a, d}

^a Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 19, Moscow, 119991 Russia

^b Physical Department, Moscow State University, Leninskie gory 1, str. 2, Moscow, 119991 Russia

^c Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Leninskie gory 1, str. 2, Moscow, 119991 Russia

^d Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 64, str. 6, Moscow, 117997 Russia

*e-mail: adeptak92@mail.ru

Received October 10, 2023; revised February 27, 2024; accepted March 7, 2024

^{105}Rh is one of the promising beta-emitters for therapeutic purposes for nuclear medicine, but its use is limited, among other things, by its low availability, which necessitates the search for new effective ways to obtain it. In this work, the radionuclide composition of a PdCl_2 target irradiated by bremsstrahlung photons is determined and a method is proposed for recovery ^{105}Rh from it without a carrier using a commercial DGA sorbent, which ensures a high degree of purification of the target isotope. The studies carried out in the future may contribute to the practical use of ^{105}Rh for nuclear medicine.

Keywords: rhodium-105, rhodium isotopes, photonuclear method, extraction chromatography, electron accelerators, nuclear medicine

УДК 546.11.027*3+547.995.15+661.635.41

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ [³H]ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ГИДРОКСИАПАТИТОМ

© 2024 г. Г. А. Бадун*, А. В. Северин, Е. А. Зайцева

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия

*e-mail: badunga@my.msu.ru

Получена 07.02.2024, после доработки 07.02.2024, принята к публикации 23.04.2024

С помощью метода термической активации трития получена [³H]гиалуроновая кислота (ГК) с молекулярной массой 2.37 МДа и удельной радиоактивностью 35 ГБк/г. Меченые препараты ГК с молекулярной массой 2.37, 0.20 и 0.10 МДа использовали для исследования адсорбции на гидроксиапатите (ГАП) в двух текстурных модификациях: водная суспензия и порошок. Обнаружено отличие в кинетике адсорбции и изотермах адсорбции, что связано с различием во взаимодействии между молекулами полисахарида и рассматриваемыми формами сорбента. Изотермы адсорбции ГК на ГАП оказались линейными. Показано, что образуются прочные комплексы ГК-ГАП, за 2 сут не обнаружено десорбции ГК в воду и 0.9% раствор NaCl.

Ключевые слова: тритий, меченые соединения, гиалуроновая кислота, гидроксиапатит

DOI: 10.31857/S0033831124030102

Использование биосовместимых компонентов, которые могут проявлять свои полезные свойства в составе современных медицинских препаратов, является важной актуальной задачей. Логично видится поиск сочетания веществ, которые присутствуют в физиологической среде и не будут рассматриваться организмом как чужеродные, но при этом способствовать доставке и дозированному высвобождению лекарственного средства. Одним из перспективных вариантов такого сочетания является комплекс гидроксиапатита и гиалуроновой кислоты. Гидроксиапатит (ГАП) – основной неорганический компонент костной ткани [1–3]. Гиалуроновая кислота (ГК) – полисахарид, играющий важную роль во многих биологических процессах, таких как регуляция клеточной адгезии, пролиферация клеток, их дифференцирование и многие другие [4, 5]. Оба вещества уже используются в медицине [6–8].

Предполагается, что композиционные материалы на основе гидроксиапатита и гиалуроновой кислоты расширят спектр своего применения за счет комплексного действия, в том числе при лечении заболеваний десен и костей, для ускоренного заживления костных дефектов, в лечении артритов и артрозов. Такие композиты могут найти свое место также и в ядерной медицине при создании современных перспективных радиофармпрепаратов (РФП), поскольку гидроксиапатит уже давно рассматривается как потенциальный носитель терапевтических и диагностических радионуклидов [9, 10]. Здесь ГК

может выполнять функцию защитного покрытия наночастиц гидроксиапатита для предотвращения преждевременного высвобождения радионуклидов за счет их комплексообразования с компонентами физиологической среды. Для радионуклидов, неспособных связываться с ГАП, но образующих прочные комплексы с ГК, последняя может выполнить роль молекулы-линкера, а ГАП обеспечит доставку и удержание препарата.

Такие органо-минеральные комплексы можно создать как сокристаллизационным, так и сорбционным способом. В работах авторов [11, 12] было показано, что использование раствора ГК как активной среды синтеза ГАП может существенно повлиять на структуру и морфологию формирующихся наночастиц. Однако до сих пор не было получено информации о количестве ГК, связавшейся с ГАП, а также прочности полученного комплекса в водной и физиологической среде. Это связано с тем, что с применением традиционных аналитических методов очень трудно определить содержание гиалуроновой кислоты в изучаемой системе. Решить эту проблему можно, используя метод радиоактивных индикаторов. Для этих целей удобно использовать долгоживущие радионуклиды химических элементов, входящих в состав ГК – тритий или ¹⁴C. Введение ¹⁴C без химической модификации ГК невозможно или потребует проведения сложного синтеза [13]. Недавно был разработан способ введения трития в гиалуроновую кислоту с помощью метода термической активации

в одну стадию путем изотопного замещения водорода на тритий [14]. Было показано, что меченные тритием препараты ГК сохраняют свои свойства, имеют высокую удельную радиоактивность и могут быть использованы в длительных экспериментах без заметной деградации. $[^3\text{H}]$ ГК была успешно использована для определения условий создания адсорбционных покрытий, образующихся на поверхности наноалмазов и содержащих в своем составе лекарственный препарат мирамистин [15]. Также с помощью $[^3\text{H}]$ ГК исследовали получение бислойных хитозан/ГК покрытий биологических протезов сердечных клапанов, их устойчивость и антимикробные свойства [16].

В цитированных работах использовали препараты ГК с молекулярной массой от 0.1 до 0.35 МДа. В нашей работе предложено использовать высокомолекулярную ГК (2.37 МДа), так как предполагается, что полисахарид с такой массой в комплексе с ГАП может найти медицинское применение в антираковой терапии [17]. Таким образом, целью данной работы является получение меченной тритием гиалуроновой кислоты со средней молекулярной массой 2.37 МДа и определение особенностей её сорбционного взаимодействия с ГАП, имеющим разную текстуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ГК в форме натриевых солей производства BLOOMAGE BIOTECHNOLOGY CORP., LTD., (средняя молекулярная масса M_w 2.37 МДа), а также Lifecore (M_w 0.1 и 0.2 МДа). Для введения трития в ГК применили метод термической активации. Использовали условия проведения экспериментов и очистки препаратов, как описано в [14]. На всех этапах работы радиоактивность измеряли на жидкостном сцинтилляционном спектрометре RackBeta 1215 (LKB, Финляндия), внося аликвоты растворов в сцинтилляционную жидкость UltimaGold (PerkinElmer).

В сорбционных экспериментах использовали гидроксипатит двух типов:

1) водная суспензия ГАП (ГАП_c) полученная по стандартной методике [18] с содержанием твердой фазы $7.7 \pm 0.5 \text{ мас}\%$ (по массе). Средний размер частиц ГАП_c — $100 \times 40 \times 10 \text{ нм}$ — был определен из данных трансмиссионной электронной микроскопии [18].

2) порошок ГАП (ГАП_n), полученный при высушивании суспензии ГАП_c до постоянной массы при температуре 800°C и размолотый в фарфоровой ступке до размеров частиц 120–180 мкм.

Для введения трития в ГК (2.37 МДа) готовили водный раствор с концентрацией 1 г/л и проводили очистку от низкомолекулярных компонентов с помощью диализа через мембраны (MWCO 8–10 кДа Float-A-LyzerG2 (Spectra/Por)) против

дистиллированной воды в течение 3 недель при 4°C . Очищенный препарат равномерно наносили на внутренние стенки реакционного сосуда, замораживали с помощью жидкого азота, удаляли воду лиофилизацией при комнатной температуре в течение 1 ч. Реакционный сосуд присоединяли к установке для работы с газообразным тритием и вакуумировали до остаточного давления 0.005 Па в течение 1 ч. Затем охлаждали стенки жидким азотом, заполняли систему газообразным тритием до 0.5 Па и активировали реакцию изотопного обмена нагреванием вольфрамовой проволоки электрическим током до температуры 1850 К в течение 10 с.

Меченое вещество смывали со стенок реакционного сосуда 4 мл дистиллированной воды. Для очистки препарата от трития в лабильных положениях молекулы ГК, а также от низкомолекулярных продуктов реакции проводили диализ через мембрану MWCO 810 кДа против дистиллированной воды при температуре 4°C . Периодически заменяли внешний раствор и измеряли его радиоактивность. Для очистки потребовалось проводить диализ в течение 16 сут. В работе также использовали препараты ГК с молекулярной массой 0.10 и 0.20 МДа, полученные по аналогичной методике ранее. Для получения препаратов нужной концентрации меченые препараты смешивали с исходной ГК и хранили при 4°C . Препарат ГАП_n перед экспериментом замачивали в воде, для чего к навеске массой 10 мг добавляли 0.1 мл дистиллированной воды и выдерживали 1 сут, периодически перемешивая. ГАП_c использовали в готовом виде.

Для определения кинетики адсорбции добавляли 1 мл раствора $[^3\text{H}]$ ГК к 0.1 мл суспензии ГАП_c или ГАП_n , перемешивали встряхиванием и оставляли в стационарном положении, периодически встряхивая. Через определенный промежуток времени проводили разделение фаз центрифугированием в течение 3 мин на центрифуге MiniSpin (Eppendorf) при 3000g. Затем отбирали с помощью автоматического дозатора 50 мкл надосадочной жидкости для определения ее радиоактивности.

Для определения изотермы адсорбции готовили растворы $[^3\text{H}]$ ГК с требуемой концентрацией (в интервале от 0.1 до 1.0 г/л). Далее эксперимент проводили по схеме, использованной в кинетическом эксперименте. Использовали время выдержки 7 сут для препаратов ГК M_w 2.37 МДа и 1 сут для препаратов ГК M_w 0.2 и 0.1 МДа.

Эксперименты по десорбции $[^3\text{H}]$ ГК с ГАП-ГК проводили в воде и в 0.9 %-ном растворе NaCl (физиологический раствор, Гематек, Россия). Сначала получали адсорбционный комплекс ГАП_c и ГАП_n с ГК (2.37 и 0.20 МДа) по схеме, описанной в таблице 1. Затем каждый препарат тщательно перемешивали, разделяли на две равные части с весовым контролем и центрифугировали (3 мин, центрифуга MLWT.51.1, 3000g). Раствор над осадком отбирали,

Таблица 1. Соотношение компонентов при проведении предварительной сорбции (точность – 1–3%).

Обозначение образца	Образец	M_w полимера, МДа	$m(\text{ГК}), \text{г}$	$m(\text{H}_2\text{O}), \text{г}$	$m([\text{}^3\text{H}]\text{ГК}), \text{г}$
1п	порошок	2.37	0.050	0.496	4.871
2п	порошок	0.20	0.050	0.495	5.077
1с	суспензия	2.37	0.511	—	5.041
2с	суспензия	0.20	0.502	—	5.054

заменяли на дистиллированную воду или физиологический раствор, интенсивно перемешали, а затем выдерживали при комнатной температуре, периодически встряхивая. Через 1, 5, 24 и 48 ч отбирали по 0.3 мл суспензии в пластиковые пробирки с крышкой объемом 1.5 мл, центрифугировали (3 мин при 5000g, центрифуга MiniSpin, Eppendorf) и отбирали аликвоту надосадочной жидкости (50 мкл) для измерения радиоактивности.

Все сорбционные эксперименты проводили при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью метода термической активации был получен меченный тритием препарат ГК (M_w 2.37 МДа). Удельная радиоактивность препарата составила $A_{\text{уд.масс}} = 35 \text{ ГБк/г}$. Для препаратов ГК с молекулярной массой 0.1–0.35 МДа в аналогичных условиях была получена удельная активность от 43 до 52 ГБк/г [14]. Таким образом в этой работе

показано, что удельная массовая радиоактивность ГК мало зависит от среднего количества звеньев в цепи биополимера. Удельная молярная радиоактивность препарата с M_w 2.37 МДа достигает величины $A_{\text{уд.мол}} = 82 \text{ ПБк/моль}$, то есть каждая молекула биополимера содержит в среднем 77 атомов трития. Для сорбционных экспериментов меченые препараты разбавляли носителем до удельной радиоактивности от 28 до 333 МБк/г.

Кинетика адсорбции ГК (2.37 МДа) из растворов с концентрацией 0.98 г/л на ГАП_n и ГАП_c представлена на рис. 1. При этой концентрации раствор ГК был еще достаточно вязким, и максимальная величина связывания ГК для ГАП_n достигалась за 1 сут. Для ГАП_c кинетика была гораздо более медленной. Концентрация ГК в растворе переставала существенно меняться через 7 сут. Количество ГК было выше в составе комплекса с ГАП_c.

При разбавлении раствора в 10 раз (концентрация 0.1 г/л) вязкость раствора стала намного ниже, и кинетика адсорбции высокомолекулярной ГК

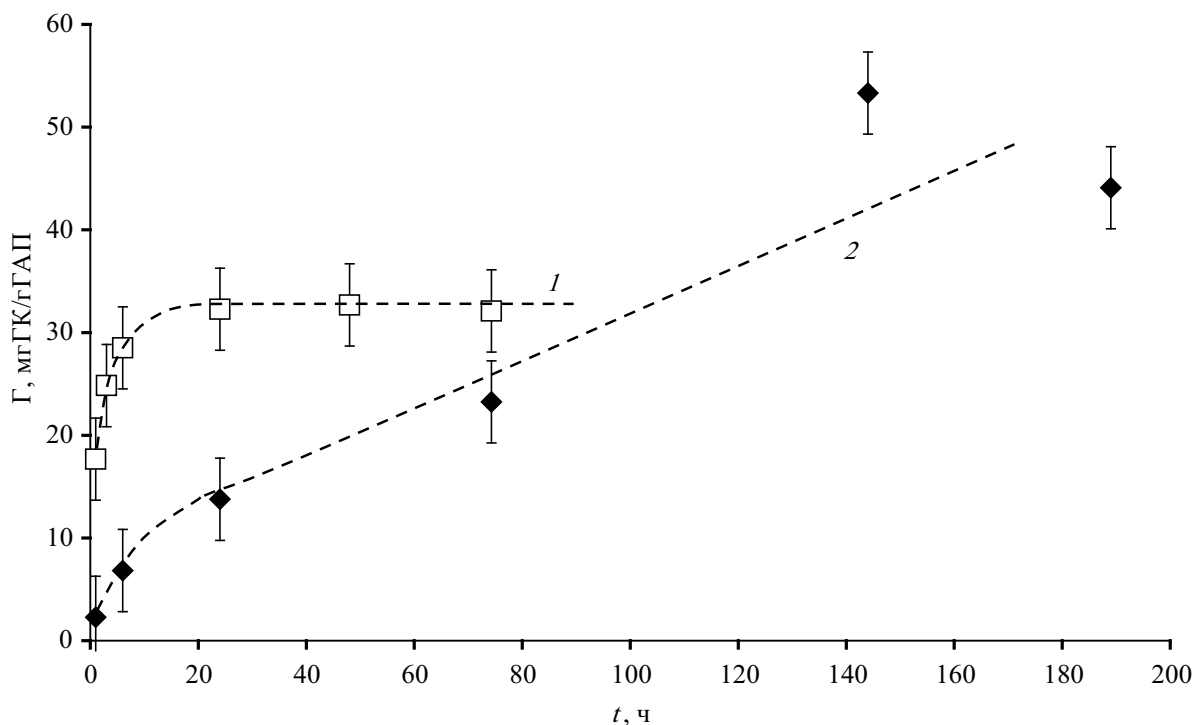
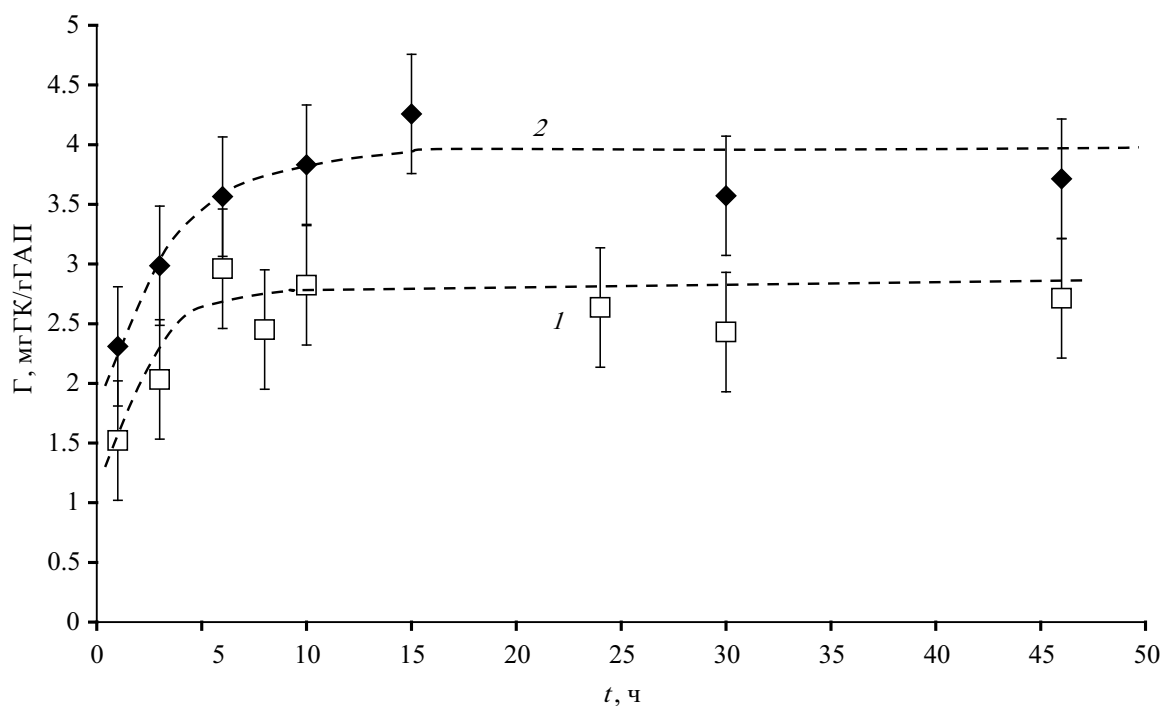
**Рис. 1.** Кинетические кривые сорбции ГК (2.37 МДа, $c = 1 \text{ г/л}$) на ГАП_n (1) и ГАП_c (2).

Таблица 2. Параметры кинетики адсорбции гиалуроновой кислоты с различной молекулярной массой на образцах ГАПп и ГАПс (точность 4–6%).

№	Сорбент	M _w ГК, МДа	C _{ГК} , г/л	Время выхода на стационар, ч	Модель псевдо- первого порядка		Модель псевдовторого порядка		
					k ₁ , ч ⁻¹	R ²	Γ _е , мг/г	k ₂ , (мг/г) ⁻¹ ч ⁻¹	R ²
1	ГАПп	2.37	0.98	24	0.144	0.965	33.3	0.032	0.999
2	ГАПс	2.37	0.98	168	9·10 ⁻³	0.989	58.8	3·10 ⁻⁴	0.820
3	ГАПп	2.37	0.10	10	0.044	0.763	2.7	0.335	0.994
4	ГАПс	2.37	0.10	10	0.017	0.300	3.7	0.205	0.996
5	ГАПп	0.20	1.00	1	0.813	0.750	27.1	0.030	0.971
6	ГАПс	0.20	1.00	7	0.309	0.965	28.3	0.040	0.989

**Рис. 2.** Кинетические кривые сорбции ГК (2.37 МДа, c = 0.1 г/л) на ГАПп (1) и ГАПс (2).

существенно изменилась (рис. 2). Для ГАП_п равновесие наступало за 10 ч, а ГАП_с — за 6 ч. Равновесное содержание ГК в составе комплекса также оказалось выше для ГАП_с, хотя различие стало меньше.

Для ГК (0,20 МДа) вязкость раствора при концентрации 1.0 г/л была низкой и адсорбционное равновесие наступало быстрее для двух препаратов ГАП (рис. 3). Величина максимальной адсорбции оказалась одинаковой для порошка и суспензии, и была меньше, чем для высокомолекулярной ГК.

Полученные данные по кинетике адсорбции описали с использованием моделей псевдопервого и псевдовторого порядка Лагергена [19, 20]. Модель псевдопервого порядка описывается

уравнением $-\frac{dm}{dt} = k_1(\Gamma_e - \Gamma)$. Из графика зависимости $\ln(\Gamma_e - \Gamma) = f(t)$ по тангенсу угла наклона прямой определяли константу скорости псевдопервого порядка. В модели псевдовторого порядка $-\frac{dm}{dt} = k_2(\Gamma_e - \Gamma)^2$ после преобразования к виду $\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k_2\Gamma_e^2} + \frac{1}{\Gamma_e}t$ из графика зависимости $t/\Gamma = f(t)$ по тангенсу угла наклона определяли Γ_e , а по точке пересечения оси ординат — константу скорости псевдовторого порядка. Результаты математической обработки представлены в таблице 2.

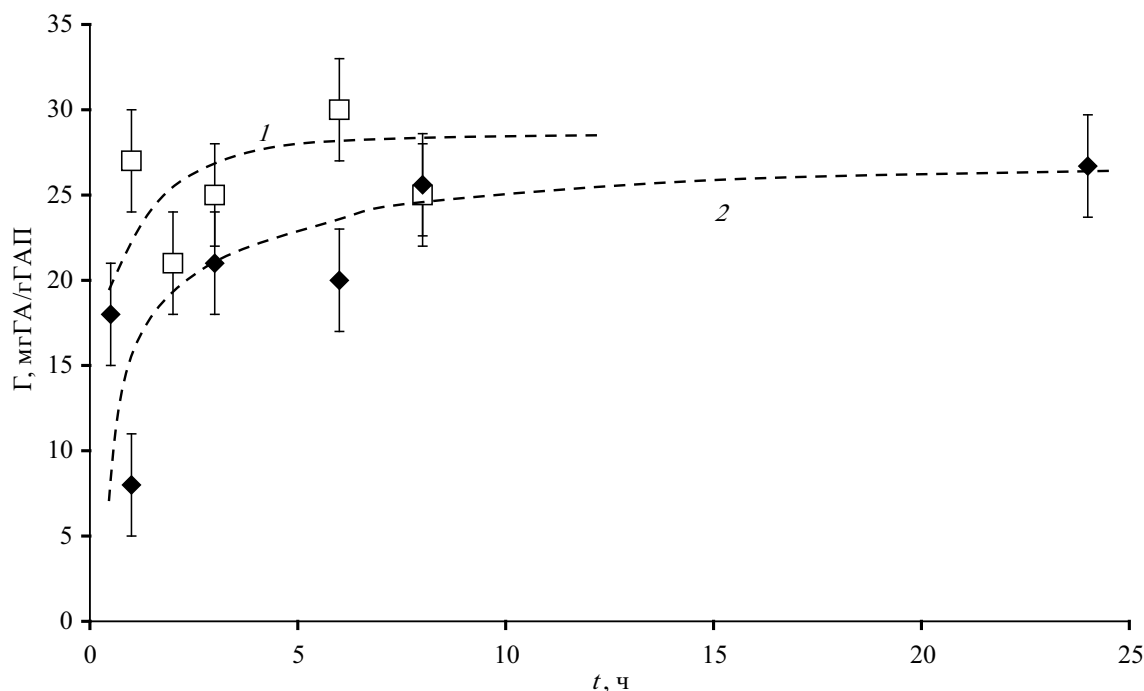


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ГК (0.20 МДа, $c = 1.0$ г/л) на ГАПп (1) и ГАПс (2).

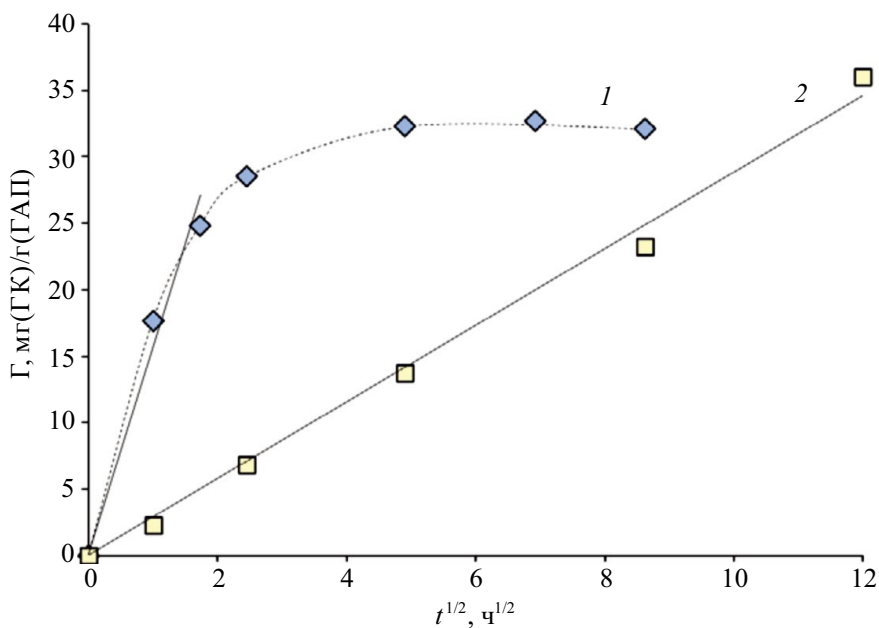


Рис. 4. Линейзация кинетических данных диффузионной моделью при адсорбции ГК 2.37 МДа (1.0 г/л) на ГАПп (1) и ГАПс (2).

Если в качестве критерия выбора модели использовать коэффициент детерминации, то для растворов ГК (2.37 МДа, $c = 0.1$ г/л) и ГК (0.20 МДа, $c = 1$ г/л) адсорбция лучше описывается моделью псевдо-второго порядка. В работах [21, 22] показано, что кинетика сорбционных процессов (в том числе и на фосфатах кальция) часто описывается именно

уравнением псевдо-второго порядка. Применимость такой модели не зависит от механизмов, определяющих скорость сорбционного процесса, и не требует привлечения представлений о хемосорбции и специальных уравнений кинетики, лимитируемой химическими реакциями или диффузией. В случае, когда модель псевдовторого порядка выполняется

Таблица 3. Параметры экспериментальных изотерм сорбции.

№	Сорбент	M_w ГК, МДа	Константа Генри, k_T л/г	R^2
1	ГАПп	2.37	52.3 ± 5.5	0.986
2	ГАПс	2.37	73.0 ± 7.5	0.989
3	ГАПп	0.20	37.7 ± 3.8	0.953
4	ГАПс	0.20	27.8 ± 2.8	0.902
5	ГАПп	0.10	32.0 ± 3.5	0.910
6	ГАПс	0.10	27.3 ± 2.7	0.924

с высоким коэффициентом детерминации, можно предположить, что в адсорбционном слое взаимодействие адсорбат-адсорбат значительно слабее взаимодействия адсорбат-адсорбент.

Тем не менее для раствора ГК (2.37 МДа, $c = 0.98$ г/л) кинетика адсорбции на ГАПс лучше описывается моделью псевдо-первого порядка. Тогда, вероятно, скорость адсорбции определяется взаимным движением как наночастиц ГАПс, так и структурной реорганизацией молекул ГК в вязком растворе. В этом случае в координатах $\Gamma - t^{1/2}$ наблюдается линейная зависимость (рис. 4).

На рис. 5 и 6 представлены изотермы адсорбции ГК на двух типах ГАП. В рассматриваемом диапазоне концентраций ГК (0.1–1.0 г/л) изотермы оказались линейными, то есть могут быть описаны

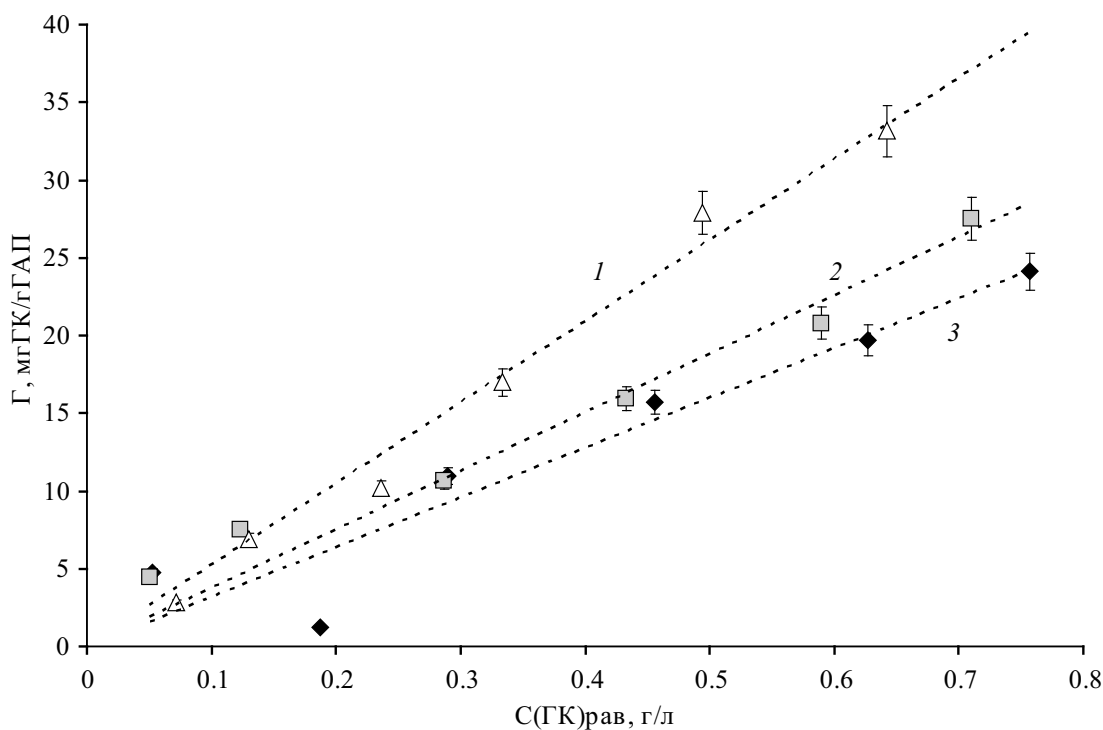
уравнением, аналогичным уравнению Генри. Параметры уравнений адсорбции приведены в таблице 3.

Адсорбция ГК (2.37 МДа) на двух вариантах ГАП оказалась выше, чем адсорбция ГК с массой 0.1 и 0.2 МДа. Для ГАП_п различие составляло примерно в 1.5 раза, а для ГАП_с – в 2.6 раза.

Наблюдалось существенное различие в адсорбции ГК (2.37 МДа) на двух типах ГАП: самая высокая константа в адсорбционном уравнении 73 л/г была получена для ГК (2,37 МДа) на ГАП_с, а на ГАП_п она оказалась на 30% меньше. Для ГК (0.20 МДа) наблюдалась обратная картина: адсорбция была выше для ГАП_п на 36%. Для ГК (0.10 МДа) изотермы на двух типах ГАП были одинаковыми в пределах ошибки эксперимента.

Совокупность полученных данных по кинетике и величине адсорбции ГК на двух типах ГАП говорит о сложности процессов, протекающих в рассматриваемой системе. Рассмотрим зависимость констант в уравнении типа Генри от молекулярной массы ГК (рис. 7).

Для суспензии зависимость близка к функции $k_T \sim (M_w)^{1/3}$, то есть k_T фактически пропорциональна линейному размеру макромолекул ГК. Для порошка ГАП зависимость k_T от M_w более слабая. Учитывая то, что суспензия ГАП в диспергированном виде представляет собой пластинки размером в десятки нм, процесс образования устойчивого комплекса ГАПс-ГК в растворе высокомолекулярной ГК может протекать медленно, так как требует изменения

**Рис. 5.** Изотерма сорбции ГК различной M_w на ГАП_п: 1 – 2.37 МДа; 2 – 0.2 МДа; 3 – 0.1 МДа.

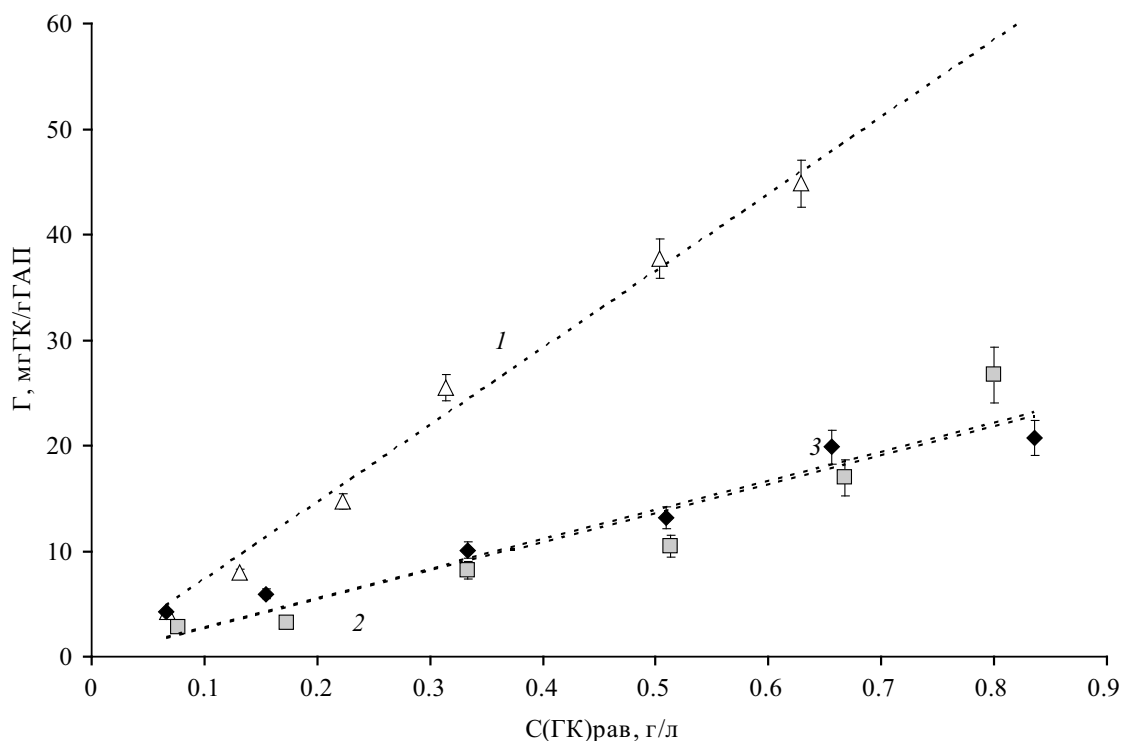


Рис. 6. Изотерма сорбции ГК различной M_w на ГАП_с: 1 – 2.37 МДа; 2 – 0.2 МДа; 3 – 0.1 МДа.

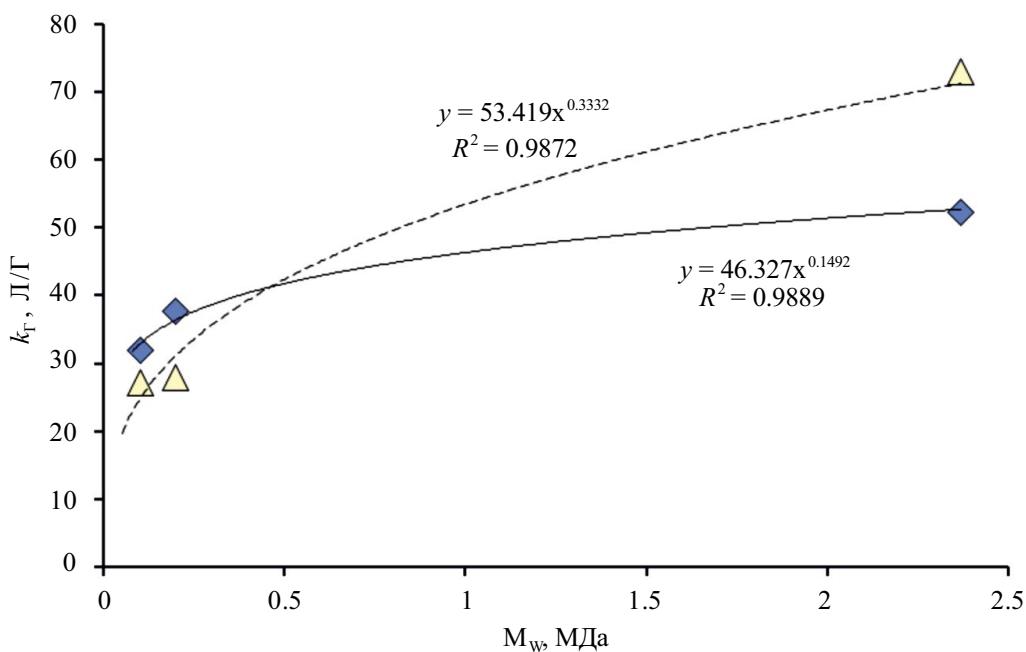


Рис. 7. Зависимость константы Генри в уравнении адсорбции ГК от молекулярной массы для ГАП_с и ГАП_н.

конформации макромолекул и медленной диффузии агрегатов в вязкой среде. Кроме того, возможен обратный процесс – сорбция нанопластин ГАП на агрегатах макромолекул ГК, что еще больше замедляет процесс. Уменьшение концентрации ГК или

ее молекулярной массы ускоряет процесс образования адсорбционного комплекса, и увеличивает число молекул в комплексе пропорционально доступной поверхности сорбента. Как результат адсорбция или удельное содержание ГК в комплексе

с $GAП_c$ ($m_{ГК}/m_{GAП}$) будут связаны с молекулярной массой и удельной поверхностью молекул ГК как $V_{ГК}/S_{ГК} \sim (M_w)^{1/3}$, что и отразилось в зависимости k_T от M_w .

Для порошка ГАП в растворе ГК M_w 2.37 МДа с концентрацией 1 г/л адсорбция происходит также достаточно медленно, однако в 7 быстрее, чем в случае суспензии, так как не требует структурных перестроек и, кроме того, обратная сорбция микрочастиц порошка невозможна. В этом случае, вероятно, внутренняя поверхность пор недоступна для адсорбции ГК с большой молекулярной массой, однако при снижении молекулярной массы ГК доступность пор для адсорбции возрастает. Следствием этого становится слабая зависимость k_T от M_w . В тоже время сорбция ГК с меньшей молекулярной массой может приводить к усилению процесса агрегации наночастиц ГАП в суспензии. В результате эффективная сорбционная поверхность $GAП_c$ снижается и это приводит во-первых — к уменьшению максимальной сорбции ГК на $GAП_c$, а во-вторых — к нивелированию различий в сорбции ГК с молекулярной массой 0.2 и 0.1 МДа. Безусловно, для надежного установления механизма адсорбции ГК на ГАП потребуются дополнительные исследования.

Результаты десорбционного эксперимента показали незначительный выход ГК в воду и физиологический раствор за период времени от 1 до 48 ч. Во всех образцах отмечен быстрый выход радиоактивности в раствор, что связано не с десорбцией, а с разбавлением остаточного маточного раствора. Результаты для образцов 1п и 2с (см. табл. 1) показали незначительный избыточный выход ГК (около 4–6% от сорбированного количества ГК) при десорбции в водную среду, для остальных образцов эта величина еще меньше и в среднем не превышает 1%, что говорит о прочном связывании биополимера с сорбентом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая все выше сказанное, отметим, что впервые получена меченная тритием гиалуроновая кислота с M_w 2.37 МДа и удельной радиоактивностью 35 ГБк/г, что позволило выявить особенности поведения высокомолекулярного полимера при контакте с различными типами сорбентов на основе ГАП, в том числе и в сравнении с препаратами ГК с M_w 0.1 и 0.2 МДа. В наших экспериментальных условиях кинетика сорбции ГК на ГАП оказалась диффузионно-контролируемым процессом. При этом время выхода системы на стационарное состояние и величина максимальной сорбции логично уменьшались с уменьшением концентрации ГК и ее молекулярной массы. Показано, что кинетика адсорбции может быть удовлетворительно описана в рамках модели псевдотортого порядка Лагергена. Найдено, что изотермы связывания [³H]ГК с ГАП в диапазоне

концентраций от 0.1 до 1 г/л имеют линейный вид и описываются уравнением изотермы типа Генри. При этом с уменьшением молекулярной массы различия между изотермами сорбции на одном типе сорбента нивелируются. Это связано с различием во взаимодействии между молекулами полисахарида и различными текстурами сорбента. Было показано, что в результате контактного взаимодействия образуется очень прочный адсорбционный комплекс ГК-ГАП. Десорбция ГК в воду и физиологический раствор практически не происходит за 2 сут.

Таким образом, результаты нашей работы показывают перспективность использования сорбционного способа создания прочного композита ГАП-ГК, что делает его потенциально доступным для использования, в том числе и для создания новых лекарственных препаратов на их основе.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Госзадания № 122012600116-4 «Получение и использование радионуклидов и меченных соединений для целей ядерной медицины, изучения биологически значимых процессов и взаимодействия живых организмов с ионизирующим излучением».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hench L.L. // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. N7. P. 1705.
2. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с японского. Киев: Наукова думка, 1998. С. 17–109.
3. White T.J., Li Z.D. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2003. Vol. 59. P. 1.
4. Lippender G., Fehrer S., Reitingen S.V. // Chemistry and biology of hyaluronan / Eds H. Garga, H.G. Hales. Oxford, UK: Elsevier, 2004. 343 p.
5. Азбукина Н.В., Астахова А.А., Горьяинов С.В., Чистяков В.В., Сергеева М.Г. // Биологические мембраны. 2020. Т. 37. № 2. С. 102 (Azbukina N.V., Astakhova A.A., Goriainov S.V., Chistiakov V.V., Sergeeva M.G. // Biochem. Moscow, Suppl. Ser. A. 2020. Vol. 14. N2. P. 126).
6. Хабаров В.Н., Бойков П.Я., Колосов В.А., Иванов П.Л. Гиалуронан в артрологии. Комплексы гиалуроновой кислоты с низкомолекулярными биорегуляторами — новая страница в лечении суставных патологий. М.: Издательство ООО «Тисо принт». 2014. 208 с..

7. Suzuki K., Anada T., Miyazaki T. // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10. P. 531.
8. Сарычев В.В. Экспериментальное изучение остеопластических свойств новых гелевых композиций на основе гиалуроновой кислоты для замещения дефектов челюстной кости: Дис. ... к.м.н. М., 2005. 149 с.
9. Vasiliev A.N., Severin A.V., Lapshina E.V., Chernykh E.A., Ermolaev S.V., Kalmykov S.N. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 311. N2. P. 1503.
10. Kazakov A.G., Severin A.V. // *J. Radioanalytical and Nuclear Chem.* 2020. Vol. 5. P. 1..
11. Северин А.В., Иванов П.Л., Костина Ю.В., Хабаров В.Н., Калмыкова Т.П., Антонов С.В. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 2016. Т. 58. № 4. С. 314. (переводная версия: Severin A.V., Ivanov P.L., Kostina J.V., Habarov V.N., Kalmykova T.P., Antonov S.V. // *Polymer Science, Series B.* 2016. Vol. 58. N4. P. 428).
12. Калмыкова Т.П., Костина Ю.В., Ильин С.О., Богданова Ю.Г., Северин А.В., Иванов П.Л., Антонов С.В. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 2020. Т. 62. № 1. С. 68. (переводная версия: Kalmykova T.P., Kostina J.V., Ilyin S.O., Bogdanova J.G., Severin A.V., Ivanov P.L., Antonov S.V. // *Polymer Science, Series B.* 2020. Vol. 62. N1. P. 61).
13. Cozikova D., Laznickova A., Hermannova M., Svanovsky E., Palek L., Buffa R., Sedova P., Koppova R., Petrik M., Smejkalova D., Laznicek M., Velebny V. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2010. Vol. 52. N4. P. 517.
14. Синолиц А.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. // *Радиохимия.* 2021. Т. 63. № 4. С. 395. (переводная версия: Sinolits A.V., Chernysheva M.G., Badun G.A. // *Radiochemistry.* 2021. Vol. 63. P. 507).
15. Chernysheva M.G., Sinolits A.V., Votyakova V.S., Popov A.G., Badun G.A. // *Mendelev Communications.* 2022. Vol. 32. P. 501.
16. Chaschin I.S., Sinolits M.A., Badun G.A., Chernysheva M.G., Anuchina N.M., Krashennnikov S.V., Khugaev G.A., Petlenko A.A., Britikov D.V., Zubko A.V., Kurilov A.D., Dreger E.I., Bakuleva N.P. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2022. Vol. 222 (Pt B). P. 2761.
17. Delpech B., Girard N., Bertrand P., Courel M.N. // *J. Inter. Med.* 1997. Vol. 7. P. 41.
18. Северин А.В., Панкратов Д.А. // *Журнал неорганической химии.* 2016. Т. 61. № 3. С. 279. (переводная версия: Severin A.V., Pankratov D.A. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2016. Vol. 61. N3. P. 265).
19. Kaludjerovic-Radoicic T., Raicevic S. // *Chem. Engin. J.* 2010. Vol. 160. P. 503.
20. Хамизов Р.Х. // *Журнал физической химии.* 2020. Т. 94. № 1. С. 125. (переводная версия: Khamizov R.Kh. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. Vol. 94. N1. P. 171).
21. Guan Y., Cao W., Guan H., Lei X. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2018. Vol. 548. P. 85.
22. Гопин А.В., Долгова В.К., Северин А.В., Логутенкова Е.А. // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2023. Т. 72. № 5. С. 1505. (переводная версия: Gopin A.V., Dolgova V.K., Severin A.V., Logutenkova E.A. // *Russian Chemical Bulletin.* 2023. Vol. 72. N7.P. 1505).

Features of the Sorption Interaction of [^3H]Hyaluronic Acid with Hydroxyapatite

G. A. Badun*, A. V. Severin, and E. A. Zaitseva

Chemical Department, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: badunga@my.msu.ru*

Received February 7, 2024; revised February 7, 2024; accepted April 23, 2024

[^3H]Hyaluronic acid with a molecular weight of 2.37 MDa and a specific radioactivity of 35 GBq/g was obtained using the tritium thermal activation method. Tritium labelled preparations of hyaluronic acid (HA) with a molecular weight of 2.37, 0.20 and 0.10 MDa were used to study their adsorption on hydroxyapatite (HAP) in two textural modifications: aqueous suspension and powder. Differences in adsorption kinetics and adsorption isotherms were observed due to variations in the interaction between polysaccharide molecules and the sorbent forms under consideration. The adsorption isotherms of HA on HAP turned out to be linear. It is shown that strong HA-CAP complexes are formed, and no desorption of HA into water and 0.9% NaCl solution was detected in 2 days.

Keywords: tritium, labeled compounds, hyaluronic acid, hydroxyapatite

УДК 546.100.02.3:547.15/17

ПУТИ АКТИВАЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ДОФАМИНА С D₂O

© 2024 г. В. П. Шевченко, И. Ю. Нагаев*, Н. Ф. Мясоедов

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»),
123182 Москва, Россия, пл. Курчатова, 2***e-mail: nagaev.img@yandex.ru*

Получена 15.02.2024, после доработки 16.04.2024, принята к публикации 22.04.2024

Рассмотрены различные способы введения дейтерия в дофамин с помощью изотопного обмена и показано, что наилучший результат достигается при изотопном обмене с дейтериевой водой при 190°C в течение 30 мин с использованием следующих катализаторов: (а) трифторуксусной кислоты; (б) 5% Pd/Al₂O₃, предварительно насыщенного газообразным дейтерием. В первом случае выход дейтерированного дофамина составил 65–70%, среднее содержание дейтерия 2.4–2.5 ат./молекула. Во втором случае выход снижался до 35–40%, но содержание дейтерия возрастало до 3.50–3.60 ат./молекула. Полученный результат подчеркивает эффективность комплексного подхода для введения изотопов водорода в органические молекулы, когда на катализаторе и нанесенном на него веществе образуются активированные частицы изотопа водорода, которые способствуют повышению эффективности изотопного обмена с дейтериевой водой при нагревании.

Ключевые слова: дейтерий, дофамин, изотопный обмен**DOI:** 10.31857/S0033831124030119

Влияние дофамина на функционирование живых организмов многообразно [1–4]. Он влияет на жизнедеятельность нервной системы, сердца, на сосуды, пищеварение и др. Наиболее известными патологиями, связанными с дофамином, являются шизофрения и паркинсонизм. Дофамин играет немаловажную роль в обеспечении когнитивной деятельности и используется мозгом для оценки и мотивации, закрепляя важные для выживания и продолжения рода действия. Существует по меньшей мере пять различных подтипов дофаминовых рецепторов.

Анализ процессов, происходящих в организме, упрощается при использовании изотопномеченных препаратов. Поэтому при отработке методик введения метки стараются их сделать приемлемыми для введения и дейтерия, и трития. При использовании дейтериевых аналогов в биологических исследованиях важно, чтобы в препарате присутствовало два и более атомов дейтерия для более достоверной интерпретации полученных масс-спектрометрических данных. Поэтому используются известные и новые методы стимулирования изотопного обмена. Изотопный обмен активируют, протонируя реакционную смесь, проводя реакцию в присутствии гетерогенных и гомогенных катализаторов, совмещая твердофазные и жидкофазные методы [5]. Здесь надо пояснить, какие методики получили название твердофазных и жидкофазных: твердофазные реакции проводятся без использования растворителя, жидкофазные — идут в растворе.

Естественно, в разных случаях преимущества того или иного метода зависят от природы биологически активного соединения. Например, совмещение твердофазного и жидкофазного методов может вызвать и негативные последствия. Очевидно, что активация изотопного обмена ионами D⁺ из F₃CCOOD, образовавшимся при взаимодействии дейтериевой воды с трифторуксусной кислотой, будет иметь другие характеристики, чем ионами D⁺, образовавшимся при взаимодействии газообразного дейтерия с 5% Pd/Al₂O₃ [6–8]. Катионы дейтерия, генерируемые на катализаторе, образуют на носителе и в веществе кислотные центры Бренстеда, которые, с одной стороны, способствуют увеличению подвижности протонов в молекулах вещества, с другой — сильнее протонируют функциональные группы органического соединения, что может привести к их деградации [5].

Целью данной работы было продолжение изучения условий повышения эффективности изотопного обмена с D₂O, при насыщении смеси дофамин-5% Pd/Al₂O₃—Al₂O₃ активированными частицами дейтерия. Оценку активации изотопного обмена проводили, используя при введении дейтерия кислоту или катализатор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы, растворители, реагенты — коммерческие препараты. Использовали солянокислый

дофамин (Sigma–Aldrich, США, H8502–5g, чистота >97.5%).

Для анализа реакционных смесей использовали методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии. ВЭЖХ проводили на хроматографе Милихром–А02, колонка ProntoSIL–120–5–C₁₈ AQ (2 × 75 мм, размер частиц 5 мкм). Температура колонки 35°C. Длина волны 210 нм. Элюент А – 0.2 М LiClO₄ + 0.005М HClO₄, элюент Б – метанол, линейный градиент от 0 до 50% Б за 10 мин. Скорость подачи элюента 150 мкл/мин. Время удерживания дофамина 3.20 мин.

Масс-спектрометрические данные получали на приборе LCQ Advantage MAX (Thermo Electron, США) с ионизацией электрораспылением, прямым вводом раствора образца с концентрацией 10 мкг/мл в метаноле и дальнейшей фрагментацией молекулярного пика в анализаторе методом ионных соударений при 35 эВ. Включение дейтерия в ароматическую часть дофамина определяли по фрагменту с $m/z = 109.1$, в молекулу дофамина – по молекулярному пику с $m/z = 154.1$ (мономолекулярные массы). Выход и содержание дейтерия в дофамине приведены в табл. 1 и 2.

Приготовление смеси солянокислый дофамин–5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃ (1 : 5 : 20)

Солянокислый дофамин (25.0 мг) растворяли в 0.1 мл дейтериевой воды, вносили 500 мг Al₂O₃ и обрабатывали ультразвуком для равномерного распределения раствора в порошке. Замораживали смесь жидким азотом и вакуумировали 5 ч. Образовавшийся осадок измельчали и лиофилизировали 16 ч. Высушенный остаток растирали с 5% Pd/Al₂O₃ (125 мг) и вновь лиофилизировали 16 ч. В результате получали смесь солянокислый дофамин–5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃ (1 : 5 : 20).

Использование смеси солянокислый дофамин–5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃ (1 : 5 : 20)

(а) Смесь солянокислый дофамин–5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃ (15 мг) помещали в ампулу (объем 2 мл) и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч в атмосфере газообразного дейтерия (давление 400 гПа). К насыщенной дейтерием смеси солянокислый дофамин–5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃ добавляли 0.2 мл дейтериевой воды, ампулу продували аргоном, запаивали и выдерживали 30 мин при 190°C (по расчетам, при такой температуре 80% D₂O присутствует в жидкой фазе). Затем растворитель удаляли лиофилизацией. К смеси добавляли 0.5 мл метанола, катализатор отфильтровывали и промывали метанолом три раза по 0.5 мл. Экстракты упаривали. Сухой остаток растворяли в 0.58 мл воды и анализировали. После определения выхода [D]дофамина раствор в воде выдерживали 1 ч для обмена лабильного дейтерия и снимали масс-спектр.

Таблица 1. Зависимость изотопного обмена дофамина с дейтериевой водой от температуры и времени проведения реакции

Температура, °C (время, мин)	Выход, %	Среднее ΣD
150 (30)	82	0.15
150 (60)	81	0.25
170 (60)	73	0.35
190 (30)	50	1.46
210 (30)	43	1.68

Таблица 2. Зависимость содержания дейтерия и выхода дофамина от состава реакционной среды

Условия реакции	Выход	Среднее ΣD
Смесь дофамин–5% Pd/Al ₂ O ₃ –Al ₂ O ₃ (D ₂ O)*	40	3.82
Смесь дофамин–5% Pd/Al ₂ O ₃ –Al ₂ O ₃ (D ₂)	2	1.23
D ₂ O	53	1.48
D ₂ O–TFA (10 : 1)	70	2.52

* – предварительное насыщение D₂ смеси дофамин–5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃ (1 : 5 : 20).

(б) Смесь солянокислый дофамин–5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃ (13 мг) выдерживали в атмосфере газообразного дейтерия (давление 400 гПа) в течение 30 мин при 190°C. Затем обрабатывали, как описано выше.

Использование солянокислого дофамина

(а) Готовили раствор солянокислого дофамина (5.0 мг) в дейтериевой воде (1 мл). Раствор (50 мкл) помещали в ампулу и разбавляли 200 мкл дейтериевой воды. Ампулу заполняли аргоном, запаивали и грели в термостате при 150–210°C в течение 30–60 мин. Затем обрабатывали, как описано выше.

(б) Готовили раствор солянокислого дофамина (5.0 мг) в дейтериевой воде (1 мл). Раствор (50 мкл) помещали в ампулу и разбавляли 200 мкл дейтериевой воды, содержащей трифторуксусную кислоту (TFA). Конечное соотношение дейтериевая вода–TFA составило 10 : 1. Ампулу заполняли аргоном, запаивали и грели в термостате при 190 или 210°C в течение 30 мин. Затем обрабатывали, как описано выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Устойчивость солянокислого дофамина оказалась относительно высокой (табл. 1). Выход был приемлемым даже при температуре выше 200°C. По масс-спектрометрическим данным, включение

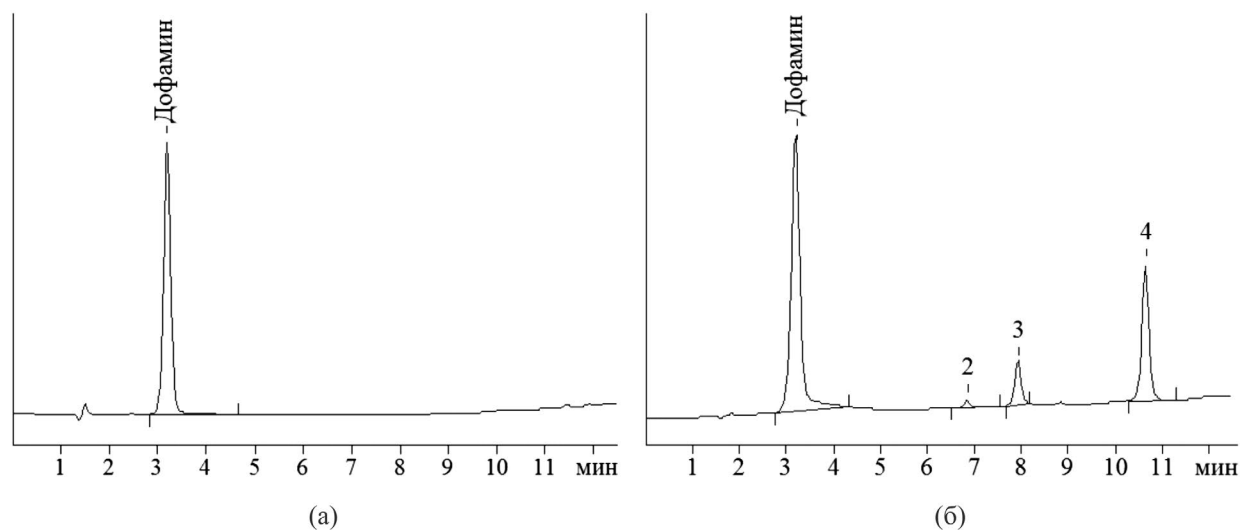


Рис. 1. Анализ на хроматографе Милихром А-02 реакционной смеси после проведения препаративных опытов (первый пик — дофамин): а — активация изотопного обмена TFA; б — активация изотопного обмена 5% Pd/Al₂O₃.

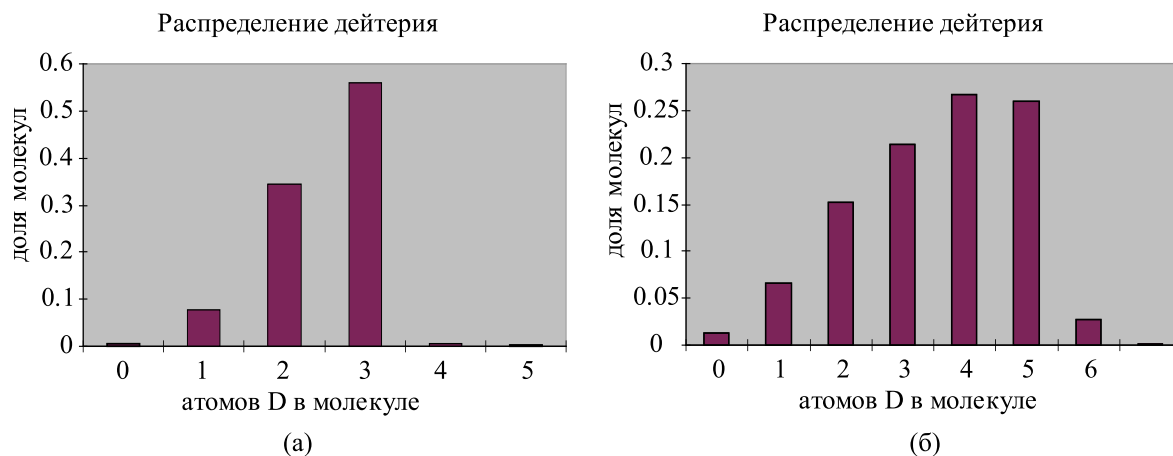


Рис. 2. Изотопомеры в [D]дофамине после проведения препаративных опытов: а — активация изотопного обмена TFA; б — активация изотопного обмена 5% Pd/Al₂O₃.

дейтерия в алифатическую часть дофамина было примерно в два раза ниже, чем в ароматическую.

Необходимо отметить, что при увеличении температуры на 20°C, со 150 до 170°C, включение дейтерия и выход дофамина не сильно отличались. В то же время при увеличении температуры со 170 до 190°C изотопный обмен существенно возрастал. При нагревании еще на 20°C, со 190 до 210°C, рост включения дейтерия замедлялся. По-видимому, это связано с тем, что более подвижные протоны в дофамине находятся в ароматическом кольце. Поэтому, начиная с определенной температуры, включение дейтерия в кольцо заметно возрастало и достигало равновесных значений для данного соединения. Дальнейший рост температуры мало сказывался на изотопном обмене и в большей степени способствовал только деградации дофамина.

При использовании TFA или предварительно насыщенной дейтерием смеси солянокислый дофамин-5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃ (1 : 5 : 20), удалось активировать изотопный обмен (табл. 2). Для достоверной оценки эффективности изотопного обмена при сравнении этих двух методик запаянные ампулы с разным составом реакционной среды одновременно грели при 190°C в течение 30 мин. Ампулы охлаждали до комнатной температуры и анализировали.

Как следует из приведенных данных (табл. 2), использование дейтериевой воды имеет преимущества перед использованием газообразного дейтерия. Интересно отметить, что при использовании дейтериевой воды в ароматическое кольцо включалось 40–50% метки, в то время как при использовании газообразного дейтерия около 28–30%.

При использовании дейтериевой воды или смеси дейтериевая вода—трифторуксусная кислота (соотношение 10: 1) выход [D]дофамина был выше, чем при использовании 5% Pd/Al₂O₃. Но включение дейтерия оказывается больше в присутствии активированного катализатора.

Попытки увеличить изотопный обмен при проведении реакций при 210°C были неудачными: включение дейтерия изменялось незначительно при заметном падении выхода [D]дофамина.

Препаративный синтез [D]дофамина вели со смесью дейтериевой воды и TFA (соотношение 10 : 1) при 190°C в течение 30 мин. В ампулу вносили 50 мг дофамина и 1.5 мл смеси D₂O—TFA. Ампулу заполняли аргоном, запаивали и помещали в термостат. Выход [D]дофамина 65–70%, среднее содержание дейтерия 2.42–2.49 атомов.

Препаративный синтез [D]дофамина реакцией со смесью солянокислый дофамин-5% Pd/Al₂O₃—Al₂O₃ (1 : 5 : 20) вели (после часового выдерживания в атмосфере дейтерия) в 1.5 мл D₂O при 190°C в течение 30 мин. Выход [D]дофамина составлял 35–40% при среднем содержании 3.50–3.60 атомов дейтерия. Более низкий выход [D]дофамина при использовании смеси солянокислый дофамин-5% Pd/Al₂O₃—Al₂O₃ (1 : 5 : 20), по-видимому, связан с тем, что устойчивость дофамина выше в растворе с TFA, чем в нейтральной среде.

Анализ методом ВЭЖХ показал, что при использовании смеси дейтериевой воды и трифторуксусной кислоты не только выход [D]дофамина выше, но и реакционная смесь содержит меньше побочных продуктов, чем при использовании 5% Pd/Al₂O₃ (рис. 1).

Содержание изотопомеров в дофамине после препаративных опытов с дейтериевой водой приведено на рис. 2.

Как видно из приведенных данных (рис. 2), при использовании обеих методик содержание изотомера дофамина без дейтерия было небольшим, что важно для масс-спектрометрического анализа.

Фрагментация молекулярных пиков показала, что в ароматическое кольцо дофамина при активации изотопного обмена TFA включается около 70–75% дейтерия. При активации изотопного обмена 5% Pd/Al₂O₃ — около 39–43% дейтерия. Видно, что при использовании методики с 5% Pd/Al₂O₃ включение метки происходит более равномерно. При активации TFA метка преимущественно включается в ароматическое кольцо дофамина.

В целом можно разделить работу на несколько этапов.

Реакции с дейтериевой водой позволяют представить изначальную эффективность изотопного обмена данного соединения в зависимости от температуры и времени проведения реакции. Определяли, насколько легко ввести дейтерий в данное

соединение изотопным обменом. Оказалось, что наиболее эффективно метка включается при температуре около 190°C (табл. 1). Дальнейшее исследование проводили с учетом этих данных. Сравнение твердофазного изотопного обмена, когда используется газообразный дейтерий и реакцию проводят без растворителя, с жидкофазным изотопным обменом с использованием растворителя приведено в табл. 2. Смесь солянокислый дофамин-5% Pd/Al₂O₃—Al₂O₃ (1 : 5 : 20) можно было и обработать D₂ при 190 °C, и насытить D₂ при комнатной температуре с последующей реакцией с D₂O при 190°C. При этом оказалось, что даже при температуре, когда выход меченого дофамина составлял всего 2%, включение дейтерия в дофамин при использовании твердофазного изотопного обмена было меньше, чем при изотопном обмене с D₂O. Таким образом, было установлено, что в данном случае новая методика более предпочтительна для введения дейтерия в дофамин.

Данная работа подтвердила связь между повышением эффективности изотопного обмена дофамина с D₂O и предварительной обработкой дофамина активированными частицами дейтерия (D⁺, e⁻), образовавшимися при взаимодействии газообразного дейтерия с катализатором [5]. Здесь еще раз нужно подчеркнуть большую роль, которую играет связка катион дейтерия—электрон [9–13]. По-видимому, это связано с тем, что генерируемые катализатором частицы D⁺, e⁻ более эффективны при образовании кислоты Бренстеда, чем частицы D⁺ из кислот. А кислотные центры Бренстеда понижают активационный барьер при взаимодействии изотопов водорода с C—H группами вещества, что повышает вероятность изотопного обмена. Для того, чтобы убедиться в этом, провели изотопный обмен дофамина с D₂O—TFA (10 : 1). Результат приведен в табл. 2. Включение метки при этом упало на треть.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катунина Е.А. // Consilium Medicum. Приложение к журн. «Неврология и ревматология». 2010. № 2. С. 46–49.
2. Преображенская И.С. // Consilium Medicum. Приложение к журн. «Неврология и ревматология». 2008. № 1. С. 53–58.

3. Wenzel J.M., Rauscher N.A., Cheer J.F., Oleson E.B. // ACS Chem. Neurosci. 2015. Vol. 6. N1. P. 16–26. <https://doi.org/10.1021/cn500255p>
4. Mehta M.A., Riedel W.J. // Curr. Pharm. Des. 2006. Vol. 12. N20. P. 2487–2500. <https://doi.org/10.2174/138161206777698891>
5. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 349–354. <https://doi.org/10.31857/S0033831123040068>
6. Bhering D.L., Ramirez-Solis A., Mota C.J.A. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. N18. P. 4342–4347. <https://doi.org/10.1021/jp022331z>
7. Kresse G., Furthmuller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. Vol. 6. N1. P. 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
8. Zheng A., Li Sh., Liu S.-B., Deng F. // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49. N4. P. 655–663. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00007>
9. Esaki H., Ito N., Sakai Sh., Maegawa T., Monguchi Y., Sajiki H. // Tetrahedron. 2006. Vol. 62. N47. P. 10954–10961. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.08.088>
10. Chiesa M., Giamello E., Murphy D.M., Pacchioni G., Paganini M.C., Soave R., Sojka Z. // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. N2. P. 497–505. <https://doi.org/10.1021/jp002794+>
11. Chiesa M., Giamello E., Paganini M.C. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116. N10. P. 4266–4274. <https://doi.org/10.1063/1.1447907>
12. Chiesa M., Paganini M.C., Spoto G., Giamello E., Di Valentin C., Del Vitto A., Pacchioni G. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. N15. P. 7314–7322. <https://doi.org/10.1021/jp044783c>
13. Chiesa M., Paganini M.C., Giamello E., Murphy D.M., Di Valentin C., Pacchioni G. // Acc. Chem. Res. 2006. Vol. 39. N11. P. 861–867. <https://doi.org/10.1021/ar068144r>

Pathways for Activating Isotope Exchange of Dopamine with D₂O

© V. P. Shevchenko, I. Yu. Nagaev*, and N. F. Myasoedov

National Research Centre Kurchatov Institute, pl. Kurchatova 2, Moscow, 123182 Russia

*e-mail: nagaev.img@yandex.ru

Received February 15, 2024; revised April 16, 2024; accepted April 22, 2024

Various methods of introducing deuterium into dopamine using isotope exchange are considered. The best result is achieved by isotope exchange with deuterated water at 190°C for 30 min using (a) trifluoroacetic acid as a catalyst and (b) 5% Pd/Al₂O₃ catalyst presaturated with deuterium gas. In the first case, the yield of deuterated dopamine was 65–70%, and the average deuterium content was 2.4–2.5 at./molecule. In the second case, the yield decreased to 35–40%, but the deuterium content increased to 3.50–3.60 at./molecule. The obtained result highlights the effectiveness of an integrated approach to introducing hydrogen isotopes into organic molecules, when activated hydrogen isotope species are formed on the catalyst and the substance deposited on it, which contribute to increasing the efficiency of isotope exchange with deuterated water when heated.

Keywords: deuterium, dopamine, isotope exchange

УДК 546.100.02.3:547.15/17

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ Вос-Trp-Pro-Pro-Trp, Trp-Pro-Pro-Trp И ДЕЙТЕРИЕВОЙ ВОДОЙ

© 2024 г. В. П. Шевченко, К. В. Шевченко, И. Ю. Нагаев*, Л. А. Андреева

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»), 123182
Москва, Россия, пл. Курчатова, 2

*e-mail: nagaev.img@yandex.ru

Получена 15.02.2024, после доработки 18.04.2024, принята к публикации 22.04.2024

Отработаны условия введения дейтерия в Trp-Pro-Pro-Trp и Вос-Trp-Pro-Pro-Trp изотопным обменом с D₂O в присутствии катализатора 5% Pd/Al₂O₃. Термостабильность Trp-Pro-Pro-Trp при введении дейтерия оказалась значительно ниже, чем у Вос-защитного пептида. Выход дейтерированного Trp-Pro-Pro-Trp не превышал 10–15%, а включение дейтерия составило около 0.9–1.1 ат./молекула при 125°C. Введение дейтерия в Вос-Trp-Pro-Pro-Trp оказалось возможным при 150°C, что повысило содержание дейтерия до 3.75 ат./молекула. Было найдено, что в триптофановый фрагмент молекулы включается примерно в 2 раза больше дейтерия, чем в пролиновый фрагмент. Установлено, что предварительная обработка газообразным дейтерием Вос-Trp-Pro-Pro-Trp не только активирует изотопный обмен, но и способствует удалению Вос-защиты. Полученные данные свидетельствуют о том, что причина этого феномена связана с генерацией катализатором катионов дейтерия на молекулах Вос-Trp-Pro-Pro-Trp.

Ключевые слова: аналоги ПАМ, дейтерий, синтез, меченые соединения**DOI:** 10.31857/S0033831124030123

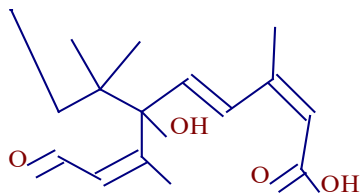
В настоящее время продолжают поиски новых антидементных препаратов, которые лишены побочных эффектов [1]. Можно перечислить ряд препаратов, которые облегчают страдания больных с нарушением высших психических функций альцгеймеровского типа вследствие органического заболевания головного мозга. К ним относятся донепезил, ривастигмин и галантамин, мемантин и листья Гинкго билоба. Но эти средства не обладают длительным действием. Необходим препарат со стимулирующим влиянием на интегративные функции мозга, облегчающий обучаемость, улучшающий память, обладающий нейропротекторным действием, который может быть использован для лечения болезни Альцгеймера. На эту роль претендует 3,7-бис(2,3-дигидро-1-бензофуран-5-илкарбонил)-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он (ПАМ-43). Но, как и всякое химическое соединение, не имеющее соответствующих аналогов в живых организмах, ПАМ-43 обладает цитотоксичностью, что делает необходимым использовать его со всеми известными предосторожностями. Выход часто находят, используя пептидные аналоги. Пептиды, состоящие из природных аминокислот, как правило, можно применять в широком диапазоне доз, не опасаясь побочного действия в процессе лечения. В качестве

альтернативы предложены Вос-Trp-Pro-Pro-Trp и Trp-Pro-Pro-Trp. Дейтерированные аналоги этих пептидов необходимы как реперы для масс-спектрометрического анализа при биологических исследованиях.

Изотопы водорода можно ввести в биологически активные соединения при использовании газообразного дейтерия (третия) и дейтериевой (три-тиевой) воды [2–4]. В настоящее время наиболее распространенный метод введения изотопов водорода в биологически активные соединения – изотопный обмен. Поэтому большие усилия прилагаются для повышения эффективности изотопного обмена. Все реакции, которые проводят без растворителя, называются твердофазными реакциями. Если для проведения реакции применяется растворитель, то они называются жидкофазными реакциями. То есть, если твердую смесь вещества с катализатором обрабатывают газообразным изотопом водорода, это твердофазный метод. При реализации жидкофазного метода раствор вещества с катализатором или без катализатора обрабатывают газообразным дейтерием (третием), дейтериевой (три-тиевой) водой или другим растворителем, содержащим изотоп водорода. Для изотопного обмена применяют твердофазный и жидкофазный методы, а также их комбинации. Естественно,

эффективность такого совмещения можно определить, имея данные о введении дейтерия каждым из этих методов отдельно. Поэтому удобно работать с соединениями, нанесенными на катализатор, которые можно использовать в твердофазных и жидкофазных реакциях.

Если вещество выдерживает высокие температуры, то можно вводить метку при нагревании без катализатора [5]. При изотопном обмене с D_2O в абсцисовую кислоту удалось ввести больше трех атомов дейтерия:



Ампулу с раствором вещества заполняли аргонном, вносили диизопропилэтиламин и запаивали. Реакцию вели 20 мин при 220 °С. Интересно, что при использовании катализатора в этом случае происходила полная деградация вещества.

Без использования катализатора изотопный обмен можно активировать и при катализе сильными органическими и неорганическими кислотами, а также кислотами Льюиса (гептафтормасляная, трифторуксусная, соляная кислоты, $BF_3/Et_2O/^3H_2O$ или $BF_3/^3H_3PO_4$). Разные методы при использовании гомогенных и гетерогенных катализаторов для введения дейтерия и трития в органические соединения приведены в обзоре [4]. Особенно интересна работа [6], где авторам удалось ввести шесть атомов дейтерия в жирную кислоту при использовании гомогенных катализаторов без гидрирования двойных связей и нарушения исходного строения соединения (схема 1).

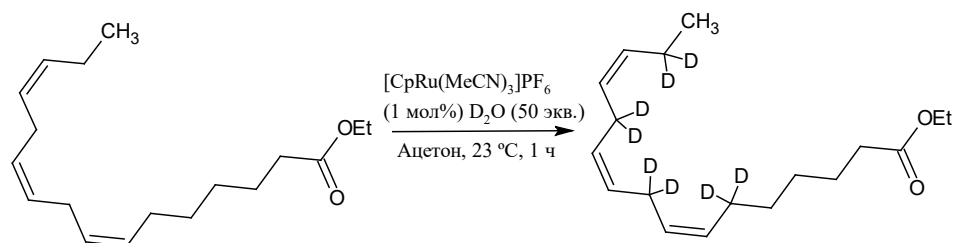


Схема 1. Введение дейтерия в полиненасыщенные жирные кислоты.

Но для введения трития этот метод не годится, так как для своей реализации он требует большое количество D_2O , которая стабилизирует образование необходимого комплекса.

Особый интерес для этой работы представляют исследования, которые связывают образование на носителе активированных частиц изотопов водорода при выдерживании катализатора в атмосфере газообразного дейтерия или трития с результатами, полученными в процессе катализа [7–11]. Согласно этим представлениям, катионы изотопов водорода при взаимодействии с молекулами воды образуют на поверхности катализатора и в объеме вещества, нанесенного на катализатор, кислотные центры $^3H^+(^3H_2O)$. Квантово-химические расчеты таких систем приведены в работе [12]. Из приведенных расчетов следует, что эти кислотные центры сильно влияют на эффективность изотопного обмена.

Такого рода процессы приводят к образованию кислот Бренстеда на Al_2O_3 . Возможность образования положительно заряженных кластеров, например, $[Al^{3+}O^{2-}]^+$ или $[Al^{3+}(OH^-)_2]^+$ смоделирована вычислительными методами [13–15]. Естественно, взаимодействие активированных частиц изотопов

водорода с молекулами пептида увеличивает вероятность образования побочных продуктов; следовательно, необходимо для каждого соединения находить оптимальные условия проведения реакции [16].

Цель данной работы — отработать условия дейтерирования Вос-Трп-Pro-Pro-Трп и Трп-Pro-Pro-Трп, которые могут быть применимы для получения соответствующих тритийсодержащих аналогов, и продолжить исследование влияния на изотопный обмен процессов, происходящих в присутствии катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы, реагенты и растворители — коммерческие препараты. Синтез Трп-Pro-Pro-Трп и Вос-Трп-Pro-Pro-Трп проведен в НИЦ «Курчатовский институт». Исходные соединения и реакционные смеси охарактеризованы с использованием методов высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии.

Масс-спектрометрические данные получали на приборе LCQ Advantage MAX (Thermo Electron,

США), с ионизацией электрораспылением, прямым вводом раствора образца с концентрацией 10 мкг/мл в 0.1%-ной уксусной кислоте и дальнейшей фрагментацией молекулярного пика в анализаторе методом ионных соударений при 35 эВ. Для сбора и обработки хроматографических данных использовалась система «МультиХром 1.5» (ЗАО «Амперсэнд», Россия).

Препараты очищали и анализировали методом ВЭЖХ. Анализ проводили на хроматографе Милихром-А02, колонка ProntoSIL-120-5- C_{18} AQ (2×75 мм, размер частиц 5 мкм). Температура колонки 35°C. Длина волны 210 нм. Элюент А – 200 мМ $LiClO_4$ + 10 мМ $HClO_4$, элюент Б – метанол, линейный градиент от 5 до 100% Б за 20 мин. Скорость подачи элюента 150 мкл/мин. Время удерживания 15.01 и 16.51 мин для Trp-Pro-Pro-Trp и Вос-Trp-Pro-Pro-Trp соответственно.

Препаративную очистку проводили на колонке Reprosil pur C18aq (20×150 мм, размер частиц 10 мкм). Элюент А – метанол–вода–уксусная кислота (50 : 50 : 0.1), элюент Б – метанол, линейный градиент от 0 до 100% Б за 15 мин. Скорость подачи элюента 20 мл/мин.

Методика введения дейтерия

1. Приготовление смеси пептид-5% $Pd/Al_2O_3-Al_2O_3$ (1 : 5 : 30). Раствор 10 мг Вос-Trp-Pro-Pro-Trp или Trp-Pro-Pro-Trp в 0.1 мл метанола добавляли к 300 мг Al_2O_3 . Метанол удаляли упариванием на ротонном испарителе и остаток лиофилизировали. Затем 50 мг 5% Pd/Al_2O_3 тщательно перетирали со смесью пептида и Al_2O_3 .

2. Проведение твердофазной реакции. Для каждого эксперимента в контейнер (50 мл) помещали 18 мг смеси, вакуумировали до давления 0.1 Па, заполняли газообразным дейтерием до давления 400 гПа и выдерживали при определенной температуре (125, 140, 155, 170, 175°C) в течение 10 мин. Избыток газообразного дейтерия удаляли ваку-

умированием. Вещество с катализатора экстрагировали метанолом (5×2 мл) в процессе фильтрования. Лабильный дейтерий удаляли несколько раз, растворяя вещество в метаноле (5×2 мл) и упаривая последний. Среднее включение дейтерия изменялось от 0.14 до 0.95 атома.

3. Проведение изотопного обмена с D_2O . 7.2 мг смеси пептид-5% $Pd/Al_2O_3-Al_2O_3$ помещали в ампулу объемом 2 мл, вносили туда 50 мкл дейтериевой воды и заполняли аргоном. Ампулу запаивали. Реакцию вели при 125, 135 и 150°C в течение 10 минут. Выход пептидов при использовании дейтериевой воды составил при 125°C, 30–35%, 135°C – 15–20%, 150°C – 6–8%. При этом включение дейтерия повышалось в среднем от 0.25–0.28 до 0.85–1.00 атома.

4. Проведение изотопного обмена с использованием D_2 и D_2O .

(а) 18 мг смеси Вос-Trp-Pro-Pro-Trp-5% $Pd/Al_2O_3-Al_2O_3$ (1 : 5 : 30) помещали в ампулу (2 мл), которую помещали в контейнер (50 мл), вакуумировали до давления 0.1 Па, заполняли газообразным дейтерием до давления 400 гПа и выдерживали при комнатной температуре 2 ч. Затем в ампулу помещали 150 мкл D_2O , заполняли аргоном и запаивали. Ампулу помещали в термостат и выдерживали при 125, 135, 150°C в течение 30 мин.

(б) После обработки газообразным дейтерием, как описано выше, 9 мг смеси Trp-Pro-Pro-Trp-5% $Pd/Al_2O_3-Al_2O_3$ (1 : 5 : 30) обрабатывали 125 мкл D_2O при 125°C в течение 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сравнения эффективности изотопного обмена с газообразным дейтерием и дейтериевой водой приготовили смесь Вос-Trp-Pro-Pro-Trp-5% $Pd/Al_2O_3-Al_2O_3$ (1 : 5 : 30). В случае использования D_2O смесь помещали в стеклянную ампулу, вносили туда дейтериевую воду, заполняли аргоном, и ампулу запаивали. Уже при 150°C выход

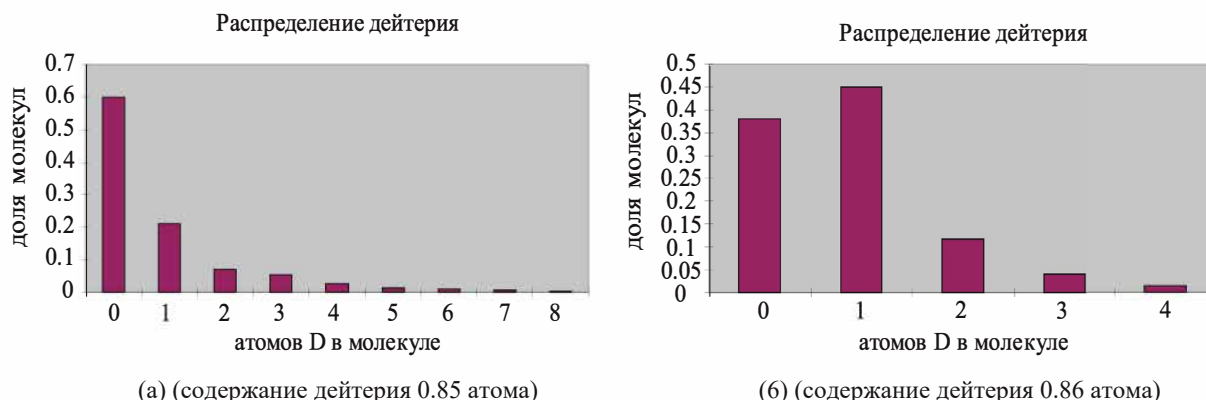


Рис. 1. Изотопмеры пептида, образующиеся при обработке смеси Вос-Trp-Pro-Pro-Trp-5% $Pd/Al_2O_3-Al_2O_3$ (1 : 5 : 30): (а) D_2 (твердофазный метод), 170°C; (б) D_2O (жидкофазный метод), 150°C.

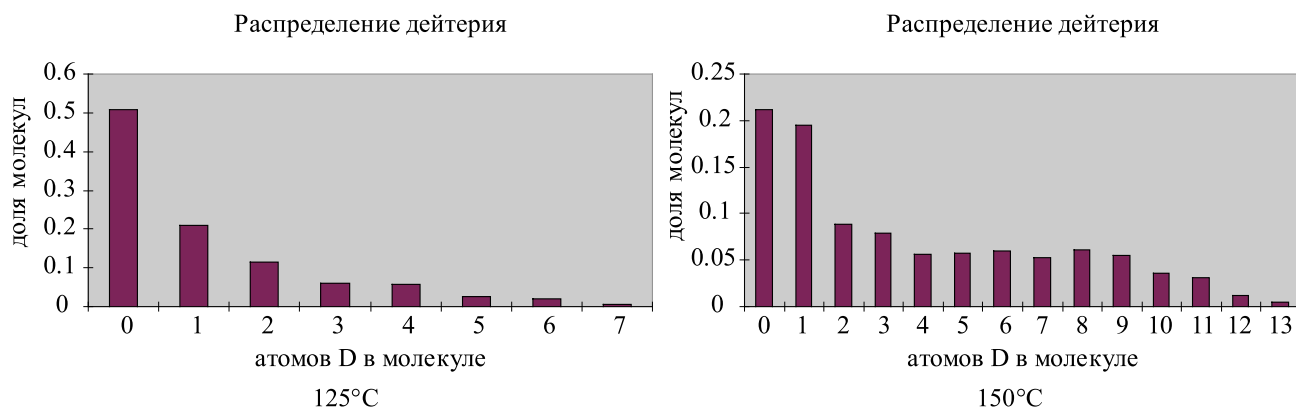


Рис. 2. Изотопомеры пептида, образующиеся при изотопном обмене с D_2O после предварительной обработки D_2 смеси Вос-Trp-Pro-Pro-Trp-5% Pd/ Al_2O_3 - Al_2O_3 (1 : 5 : 30).

не достигал 10%. При этом включение дейтерия в Вос-Trp-Pro-Pro-Trp не превышало в среднем и одного атома (рис. 1).

При использовании твердофазного метода была проведена серия опытов, где одинаковую смесь выдерживали в атмосфере газообразного дейтерия при разных температурах (125–170°C) в течение 10 мин. При этом оказалось, что включение дейтерия при использовании твердофазного метода, даже при более высокой температуре, не имело преимуществ перед использованием D_2O (рис. 1).

Набор изотопомеров при твердофазном и жидкофазном введении дейтерия отличается. В присутствии дейтериевой воды изотопный обмен возможен со всеми фрагментами молекулы пептида. Поэтому метка включается в основном изотопным обменом с наиболее подвижными протонами в С–Н-связях. Образуются главным образом изотопомеры с одним-двумя атомами дейтерия. При твердофазном варианте, по-видимому, спилlover активированного дейтерия в объем вещества затруднен. Это может быть связано со стерическими затруднениями или из-за протонирования различных групп в молекуле соединения. За счет этого сольватация активированных частиц дейтерия в объеме пептида не происходит, и изотопный обмен идет только в зонах контакта пептида с поверхностью катализатора. В результате большая часть молекул пептида не попадает в зону реакции. Масс-спектрометрический анализ показал, что остается большое количество пептида, вовсе не содержащего дейтерий (рис. 1а).

Таким образом, удалось синтезировать [D]Вос-Trp-Pro-Pro-Trp при использовании отдельно жидкофазного и твердофазного методов, но содержание дейтерия и особенно выходы пептида при этом оказались неудовлетворительными.

Использование комплексного метода (рис. 2), когда смесь Вос-Trp-Pro-Pro-Trp-5% Pd/ Al_2O_3 - Al_2O_3 (1 : 5 : 30) предварительно насыщали при комнат-

Таблица 1. Зависимость изотопного обмена предварительно обработанной дейтерием смеси Вос-Trp-Pro-Pro-Trp-5% Pd/ Al_2O_3 - Al_2O_3 (1 : 5 : 30) с D_2O от температуры

Изотопомеры	Температура, °C			
	125	125*	150	150*
D ₀	50.80	74.59	21.18	35.79
D ₁	20.94	14.89	19.50	20.93
D ₂	11.52	8.33	8.91	14.54
D ₃	6.05	2.00	7.95	7.21
D ₄	5.83	0.32	5.58	9.69
D ₅	2.63	—	5.75	6.53
D ₆	2.02	—	6.04	4.66
D ₇	0.55	—	5.30	0.66
D ₈	—	—	6.06	0.08
D ₉	—	—	5.54	—
D ₁₀	—	—	3.63	—
D ₁₁	—	—	3.09	—
D ₁₂	—	—	1.20	—
D ₁₃	—	—	0.46	—

* — включение дейтерия во фрагмент Вос-Trp.

ной температуре газообразным дейтерием, затем D_2 удаляли и смесь обрабатывали D_2O , позволило получить [D]Вос-Trp-Pro-Pro-Trp при 125°C с выходом около 22% (содержание дейтерия в среднем 1.15 атома), при 135°C с выходом около 15% (1.5–2.0 атома), а при 150°C с выходом примерно 4% (3.75 атома).

При повышении температуры большее количество атомов протия становится достаточно подвижным, и становится возможен изотопный обмен D_2O с Вос-Trp-Pro-Pro-Trp (рис. 2). Данные об изотопном составе в молекуле пептида (табл. 1),

показали, что при этих условиях включение дейтерия увеличивается за счет образования изотопомеров с большим содержанием дейтерия. Появились изотопомеры, содержащие до 13 атомов дейтерия. Кроме этого, резко уменьшилось содержание молекул Вос-Trp-Pro-Pro-Trp без дейтерия (табл. 1). Оценка распределения дейтерия в пептиде с привлечением данных, полученных при фракционировании молекулы пептида в масс-спектрометрическом модуле, показала, что в триптофановые фрагменты включается примерно в два раза больше изотопа, чем в пролиновые.

Таким образом, комплексное использование твердофазного и жидкофазного методов позволило получить [D]Вос-Trp-Pro-Pro-Trp с более высоким содержанием дейтерия, чем при использовании каждого из методов отдельно.

Установлено, что при нагревании с дейтериевой водой смеси пептид-5% Pd/Al₂O₃—Al₂O₃ (1 : 5 : 30), предварительно обработанной при комнатной температуре газообразным дейтерием, параллельно с изотопным обменом происходило удаление Вос-защиты. По классическому методу этот процесс происходит при комнатной температуре в кислой среде (pH < 1). Обнаруженный эффект отчетливо наблюдался при повышении температуры реакции. При 150°C количество Trp-Pro-Pro-Trp превосходило количество Вос-Trp-Pro-Pro-Trp в 5 раз. При 175°C происходило полное снятие защитной группы. Этот вновь обнаруженный эффект можно объяснить причинами, приведенными во Введении, а именно возникновением на поверхности Al₂O₃ положительного заряда за счет спilloвера активированных частиц дейтерия с металла-катализатора, которые разрушают Вос-защиту. Возможно, в этом процессе принимает участие электрон, образующий с катионами водорода кластеры на поверхности катализатора и в объеме пептида.

Подобного рода предположение подтверждено данными, полученными при реакции с дейтериевой водой без предварительной обработки смеси пептид-катализатор—Al₂O₃ газообразным дейтерием. При проведении реакции при 135°C Вос-защита практически не затрагивалась (отношение Trp-Pro-Pro-Trp к Вос-Trp-Pro-Pro-Trp составило 1 : 200). После предварительной обработки газообразным дейтерием при тех же условиях отношение Trp-Pro-Pro-Trp к Вос-Trp-Pro-Pro-Trp составило практически 1 : 1.

Таким образом, из Вос-Trp-Pro-Pro-Trp можно получить меченые Вос-Trp-Pro-Pro-Trp и Trp-Pro-Pro-Trp, которые образуются одновременно.

Этот подход привлекателен в отношении введения дейтерия в Trp-Pro-Pro-Trp, так как термостойкость Trp-Pro-Pro-Trp оказалась ниже, чем у Вос-Trp-Pro-Pro-Trp.

Синтез [D]Trp-Pro-Pro-Trp после предварительной обработки при комнатной температуре газообразным дейтерием смеси Trp-Pro-Pro-Trp-5% Pd/Al₂O₃—Al₂O₃ проводили изотопным обменом с D₂O при 125°C, 30 мин. В этом случае при выходе 15% включение дейтерия в Trp-Pro-Pro-Trp — около 0.9–1.1 атома. В то же время при обработке смеси Вос-Trp-Pro-Pro-Trp-5% Pd/Al₂O₃—Al₂O₃ последовательно D₂ и D₂O при 135°C в течение 30 мин выход [D]Trp-Pro-Pro-Trp, образовавшегося из [D]Вос-Trp-Pro-Pro-Trp, составил те же 15% со средним содержанием дейтерия 1.5–2.0 атома в обоих пептидах. Кроме того, [D]Trp-Pro-Pro-Trp, полученный из Вос-Trp-Pro-Pro-Trp, имеет лучшие характеристики (например, количество изотомера D₀ снизилось почти в 2 раза), чем у [D]Trp-Pro-Pro-Trp, синтезированного непосредственно из Trp-Pro-Pro-Trp.

Таким образом, установлено, что в дейтериевой воде, если перед реакцией смесь предварительно обработать газообразным дейтерием, происходит частичное или полное удаление Вос-защиты. Полученные данные позволили сделать вывод, что этот процесс происходит под действием катионов дейтерия, которые образуются при обработке D₂ смеси пептид-5% Pd/Al₂O₃—Al₂O₃. Такой вывод подтверждает выдвинутую концепцию о том, что активация изотопного обмена с D₂O после предварительной обработки этой смеси газообразным дейтерием происходит под действием катионов дейтерия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prince M.J., Wimo A., Guerchet M.M., Ali G.C., Wu Y.T., Prina M. World Alzheimer Report 2015—The Global Impact of Dementia: An Analysis of Prevalence, Incidence, cost and Trends. Alzheimer's Disease International. London. 87 p.
2. Shevchenko V.P., Nagaev I. Yu., Myasoedov N.F., Susan A.B. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2007. Vol. 50. N5–6. С. 416–417. <https://doi.org/10.1002/jlcr.1167>
3. Shevchenko V.P., Nagaev I. Yu., Myasoedov N.F. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53. N11–12. P. 693–703. <https://doi.org/10.1002/jlcr.1828>

4. Kopf S., Bourriquen F., Li W., Neumann H., Junge K., Beller M. // Chem. Rev. 2022. Vol. 122. N6. P. 6634–6718. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00795>
5. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шапошников А.И., Шевченко К.В., Белимов А.А., Баташева С.Н., Гоголева Н.Е., Гоголев Ю.В., Мясоедов Н.Ф. // Докл. АН. 2018. Т. 483. № 3. С. 274–278. <https://doi.org/10.31857/S086956520003247-4>
6. Smarun A.V., Petkovic M., Shchepinov M.S., Vidovic D. // J. Org. Chem. 2017. Vol. 82. N24. P. 13115–13120. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b02169>
7. Esaki H., Ito N., Sakai Sh., Maegawa T., Monguchi Y., Sajiki H. // Tetrahedron. 2006. Vol. 62. N47. P. 10954–10961. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.08.088>
8. Chiesa M., Giamello E., Murphy D.M., Pacchioni G., Paganini M.C., Soave R., Sojka Z. // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. N2. P. 497–505. <https://doi.org/10.1021/jp002794+>
9. Chiesa M., Giamello E., Paganini M.C. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116. N10. P. 4266–4274. <https://doi.org/10.1063/1.1447907>
10. Chiesa M., Paganini M.C., Spoto G., Giamello E., Di Valentin C., Del Vitto A., Pacchioni G. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. N15. P. 7314–7322. <https://doi.org/10.1021/jp044783c>
11. Chiesa M., Paganini M.C., Giamello E., Murphy D.M., Di Valentin C., Pacchioni G. // Acc. Chem. Res. 2006. Vol. 39. N11. P. 861–867. <https://doi.org/10.1021/ar068144r>
12. Борусов Ю.А., Золотарев Ю.А. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 4. С. 727–731.
13. Bhering D.L., Ramirez-Solis A., Mota C.J.A. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. N18. P. 4342–4347. <https://doi.org/10.1021/jp022331z>
14. Kresse G., Furthmuller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. Vol. 6. N1. P. 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
15. Zheng A., Li Sh., Liu Sh.-B., Deng F. // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49. N4. P. 655–663. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00007>
16. Баитов А.А., Сидоров Г.В., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 3. С. 282–284.

Study of the Activation Process of Isotope Exchange between Boc-Trp-Pro-Pro-Trp, Trp-Pro-Pro-Trp and Deuterated Water

V. P. Shevchenko*, K. V. Shevchenko, I. Yu. Nagaev, and L. A. Andreeva

National Research Centre Kurchatov Institute, pl. Kurchatova 2, Moscow, 123182 Russia,

*e-mail: nagaev.img@yandex.ru

Received February 15, 2024; revised April 18, 2024; accepted April 22, 2024

The conditions for introducing deuterium into Trp-Pro-Pro-Trp and Boc-Trp-Pro-Pro-Trp by isotope exchange with D₂O in the presence of a 5% Pd/Al₂O₃ catalyst were developed. The thermal stability of Trp-Pro-Pro-Trp upon introduction of deuterium was significantly lower than that of the Boc-protected peptide. The yield of deuterated Trp-Pro-Pro-Trp did not exceed 10–15%, and the inclusion of deuterium was about 0.9–1.1 at./molecule at 125°C. The introduction of deuterium into Boc-Trp-Pro-Pro-Trp was possible at 150°C, which increased the deuterium content to 3.75 at./molecule. It was found that the tryptophan fragment of the molecule contains approximately 2 times more deuterium than the proline fragment. It was found that pretreatment of Boc-Trp-Pro-Pro-Trp with deuterium gas not only activates isotope exchange, but also promotes the removal of Boc protection. The data obtained indicate that the reason for this phenomenon is associated with the generation of deuterium cations on Boc-Trp-Pro-Pro-Trp molecules by the catalyst.

Keywords: PAM analogues, deuterium, synthesis, labeled compounds