

Резюме на основните резултати и научните приноси

на гл. ас. д-р инж. Мария Атанасова Петрова

по конкурса за “доцент”

4.2. Химически науки (Неорганична химия)

В представените публикации е изследвана синергентната екстракция на металите от групата на лантаноидите (без радиоактивния прометий) със смеси от хелатен екстрагент (4-бензоил-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-он (HP), теноилтрифлуороацетон (HTTA), 8-хидроксихинолин (HQ), 5,7-дибромо-8-нидроксихинолин, 4-бензоил-3-фенил-5-изоксазолон (HPBI) и различни синергентни добавки (четвъртична амониева сол (метилтриалкил(C₈-C₁₀)амониев хлорид –Aliquat 336 в хлоридна (QCl) и перхлоратна форма (QClO₄), тридодециламин, N,N-диоктилметиламин, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, дибензо-18-краун-6, 18-краун-6, дибензо-24-краун-8, бензо-18-краун-6, 3,5-дихлорофенол, 2,3-диметил-1-фенил-3-пиразолин-5-он, дифенилсулфоксид, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил и различни фосфин оксиди. Терминът синергизъм се използва в екстракцията за да бъде отбелязана по-голямата ефективност на смес от екстрагенти при екстракция на метали в сравнение със сумарната им екстракция с всеки един от екстрагентите поотделно.

При изследване на синергизма е необходимо да бъде определен състава на смесените комплекси. Методът, който е намерил твърде широко приложение не само при изследване на синергентни екстракционни системи, но и в екстракционната химия изобщо, е т.н. метод на наклона. При прилагането му се изследва зависимостта на коефициента на разпределение на металния йон от рН на водната фаза и концентрацията на двата екстрагента. При всяка серия експерименти се променя само един от тези параметри, а останалите се запазват постоянни. Експериментите се провеждат при постоянна йонна сила на водната фаза, а концентрацията на екстрагентите в органичната фаза не превишава 0.1 mol/dm³, за да бъде намалено изменението на коефициентите на активност. Най-често концентрацията на металните йони е достатъчно ниска, за да могат равновесните концентрации на екстрагентите да бъдат приравнявани на началните им концентрации. Тогава, ако логаритмичните зависимости на коефициента на разпределение от концентрацията на екстрагентите и рН на водната фаза при условията на експериментите са линейни, наклоните на правите линии съответстват на стехиометричните коефициенти в екстракционното уравнение, а отрезите – на равновесната екстракционна константа. Методът може да бъде прилаган в случаите, когато асоциацията на екстрагентите в органичната фаза, както и хидролизата във водната фаза могат да бъдат пренебрегнати и няма конкуриращи реакции между екстрагентите.

Изследвания са имали за цел:

1. Да бъдат определени условията, при които се осъществява екстракция. Да бъде изяснен механизма на екстракционния процес и да бъде определен състава на екстрахираните комплекси в органичната фаза.

2. Да бъдат изчислени равновесните екстракционни константи и да се направи анализ на факторите, влияещи на равновесието (йонен радиус на металите, хелатен екстрагент, синергист).

3. Да бъде изследвано влиянието на инертните разтворители върху процеса на синергентна екстракция на лантаноидите.

4. Да бъдат изчислени синергентните коефициенти и коефициентите на разделяне на изследваните лантаноиди на база на получените експериментални резултати и да се направи анализ на факторите, оказващи влияние на тези параметри.

Интересът към синергентната екстракция е обусловен от факта, че екстракционните и йонообменни методи играят важна роля както за получаване, така и за разделяне на лантаноидите. Правилното подбиране на комбинация от екстрагенти в някои случаи води до увеличение на екстракцията на металите до 10^6 пъти, а в някои случаи и до по-доброто им разделяне. Ето защо правилният избор на екстрагенти е важна стъпка за ефективен екстракционен процес. Актуалността на изследванията се дължи на възможностите, които предлагат екстракционните методи за преработване и обезвреждане на ядрените отпадъци. Предварителното извличане на лантаноидите е необходимо условие за разрешаване на този важен технологичен и екологичен проблем.

Научната стойност и актуалност на изследванията се потвърждава и от факта, че те (макар и публикувани неотдавна) са забелязани и цитирани от редица известни изследователи (повече от 100 цитата), работещи в най-големите научни лаборатории по проблемите на химията на екстракционните процеси и на отработеното ядрено гориво.

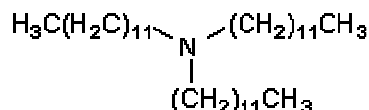
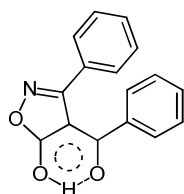
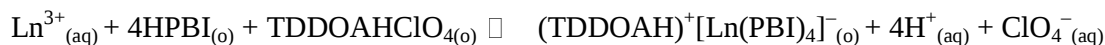
Научни резултати и приноси:

1. При екстракция на лантаноиди с теноилтрифлуороацетон (НТТА), 5,7-дибромо-8-хидроксихинолин и 8-хидроксихинолин (НҚ) се екстрахират хелатни комплекси от типа $\text{Ln}(\text{TTA})_3$ в C_6H_{12} и LnQ_3 (Hydrometallurgy, 68, 2003, 89-96; Russ. J. Inorg. Chem., 52 (8)2007, 1304-1311; J. Serb. Chem. Soc., 73(1), 2008, 29-39; Balkan Conference of Young Scientists, Plovdiv, 2005, Series C: 211-217; Ecology, 2005, vol.3, part 2, 105-110), а при екстракцията им с 4-бензоил-3-метил-1-фенил-пиразол-5-он (НР) е установено наличие на автосинергизъм, в резултат на което се образуват адуктите $\text{LnP}_3 \cdot \text{HP}$ (Sep. Sci. Technol., 37 (14), 2002, 3349-3356; Annual Proceedings of Technical University in Varna, 2004, 187-191).

2. Всички изследвани системи показват наличие на значителен синергентен ефект, който може да достигне до 10^6 , но в повечето случаи превишава 10^3 .

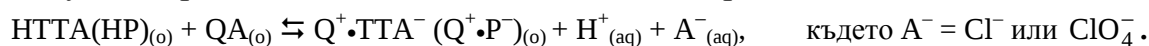
3. При екстракция на лантаноиди със смеси от хелатен екстрагент (НТТА, НР, НРВІ) и четвъртична амониева сол Aliquat 336 е установено

извличане на комплекси от анионен тип $Q^+[Ln(TTA)_4]^-$, $Q^+[LnP_4]^-$ и $Q^+[Ln(PBI)_4]^-$. Синергентната екстракция на Ln(III) със смес от 4-бензоил-3-фенил-5-изоксазолон и тридодециламин или N,N-диоктилметиламин се описва с уравненията



Установено е значително влияние на аниона на синергентния агент (четвъртичната амониева сол) върху екстракционния процес. Дадено е теоретично обяснение на процеса с хлориден и перхлоратен анион на солта. При смяна на аниона на солта (Cl^- с ClO_4^-) екстракционните константи намаляват с 3-4 порядъка. Данните за екстракция на изследваните лантаноиди с посочените хлоридна и перхлоратна форма на солта позволяват да бъде направен извод, че в образуването на комплексите взема участие ЧАС, а не йонна двойка $Q^+ \cdot P^-$ (или $Q^+ \cdot TTA^-$), получена при взаимодействие на екстрагентите (Journal of UCTM, 36, 2001, 9-16; Solvent Extr. Ion Exch., 2001; Hydrometallurgy, 2002; Hydrometallurgy, 2003; Journal of UCTM, 2002; Sep. Sci. Technol., 39, 2004, 227-239; Sep. Purif. Technol., 20, 2004, 171-176; Solvent Extr. Ion Exch., 27, 2009, 159-171; Sep. Purif. Technol. 74(2010), 300-304).

4. Изследвано е взаимодействието между екстрагентите НТТА– $QCl(QClO_4)$ и $HP-QCl(QClO_4)$ в органичната фаза. Стойностите на концентрациите на йонните двойки $Q^+ \cdot L^-$, получени при използване на ЧАС в перхлоратна форма са с повече от два порядъка по-ниски от тези получени при взаимодействие на хелатния екстрагент с QCl .



Стойностите на равновесната константа описваща образуването на йонната двойка намаляват в реда: циклохексан–тетрахлорметан–бензен–хлороформ за всички комбинации от екстрагенти (Journal of UCTM, 2001; Proceedings of the Jubilee Conference with International Participation, UCTM, 2003, Journal of UCTM, (3), 2003).

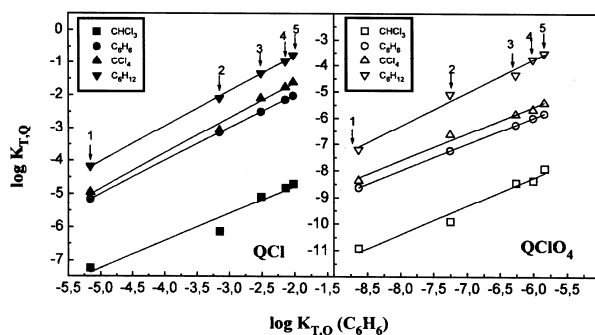
5. При синергентната екстракция на Pг със смеси от екстрагентите НТТА– $QCl(QClO_4)$ и $HP-QCl(QClO_4)$ в C_6H_6 с предварително получаване на йонна двойка се установи, че образувана йонна двойка $Q^+ \cdot L^-$ не оказва забележимо влияние на екстракционния процес (Solvent Extr. Ion Exch., 2001; Annual Proceeding of Technical University of Varna, 2004, 181-191).

6. Установено е, че при екстракция на лантаноидите със смес от два β -дикетона се екстрахират комплекси от типа $LnP_3 \cdot НТТА$ (където P^- е аниона на хелатния екстрагент 4-бензоил-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-

он). β -дикетона с по-малка стойност на pK_a т.е. НТТА участва като неутрална молекула в образуването на комплекс от смесен тип (Ecology, 2005, vol.3, part 2, 99-104).

7. Изследвана е синергентната екстракция на лантаноидите със смес от три екстрагента: 4-бензоил-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-он(НР), теноилтрифлуороацетон (НТТА) и четвъртичната амониева сол –Aliquat 336 (QCl) в C_6H_6 . Въз основа на метода на наклона е установено образуването на комплекс $Q[LnP_3(TTA)]$ в органичната фаза. Стойностите на равновесните константи са изчислени за металите La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} . За металите Eu^{3+} , Gd^{3+} и останалите членове на 4f серията е установен антагонизъм (40th Congress IUPAC, 2005 in Beijing; Научна конференция 60 години катедра “Неорганична химия”, 11 ноември, 2005; Journal of UCTM (1), 2006, 75-80: 2 цитирания).

8. Установено е, че използваните инертни разтворители оказват значително влияние върху коефициентите на разпределение на металите от лантаноидната серия. Това влияние се обяснява със солватационните взаимодействия на разтворителите с екстрагентите (Hydrometallurgy, 2003: 14 цитирания; Sep. Purif. Technol., 2004: 16 цитирания; Journal of UCTM, (3), 2004).



Фигура 1. Сравнение на $\log K_{T,Q}$ за $CHCl_3$, C_6H_6 , CCl_4 и C_6H_{12} с $\log K_{T,Q}$ за C_6H_6 (1-La, 2-Nd, 3-Eu, 4-Ho, 5-Lu).

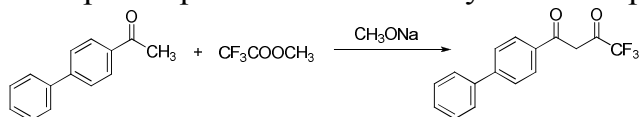
9. Намерено е, че в редица случаи при екстракция на лантаноидите със смеси от хелатен екстрагент и различни синергисти се наблюдава не само увеличение на екстракцията, но и на разделянето на лантаноидите. Част от научните изследвания (7 научни съобщения) са върху екстракция на лантаноиди с използването на краун-етери като синергентни добавки. В хода на тези изследвания са направени редица изводи относно ролята им върху екстракционния процес, както и влиянието на природата на синергиста върху механизма и селективността. При използването на краун етери, коефициентите на разделяне на тежките лантаноиди (чието разделяне по принцип е трудно) са значително по-високи от тези, получени при използване на индивидуалните екстрагенти и на някои други синергентни системи. Основният извод е, че краун-етерите са ефективните синергисти с особено добре изразени селективни свойства. (Plovdiv, 2005; Russ. J. Inorg. Chem., 2007; Chem. Papers, 2008, J. Serb. Chem. Soc., 2008; Bul. Chem. Comm., 2007).

10. Използването на синергентните системи НТТА и НР в комбинация с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и 4-(2-пиридилазо)-резорцин за

екстракция на лантаноиди описано в публикации (Sep. Purif. Technol. 49 (2006) 101-105; Proceedings Est. Ac. Sci., 55 (4), 2006, 202-211) е не случайно обект на внимание от голям брой изследователи (11 цитирания). Получените стойности на синергентни коефициенти и коефициенти на разделяне демонстрират разликата между леките и тежките лантаноиди. Установеният синергизъм във втората половина на 4f-серията, Gd+Lu, е значително по-добре изразен. Получената селективност е изключително висока.

11. Систематичното изследване на екстракцията на металите от 4f-серията при използване на синергентната добавка дифенилсулфоксид, съдържащ S=O група със силно изразена координационна способност демонстрира екстрахирането на адукти в органичната фаза не само със значително подобрена екстракция и синергизъм, но и подобрена селективност в сравнение със системите при използването само на хелатния екстрагент НТТА или НР. Дискутиран е различният механизъм на получаване на адуктите наблюдаван при двете синергентни системи НТТА(НР)–DPSO. (J. Solution Chem. 38 (2009)).

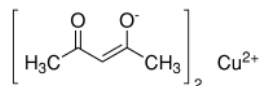
12. В изследването (Acta Chim. Slovenika, 2010) е показано, че вида на оксо-донора (ТОРО, ТРРО, ТВРО) оказва голямо влияние както върху вида на образуваните адукти, така и върху стойностите на равновесните константи при използването на 4,4,4-трифлуоро-1-(бифенил-4-ил)бутан-1,3-дион, синтезиран с цел изучаване на комплексообразуващите му свойства в разтвор и използването му като екстрагент за лантаноиди.



13. Установен е голям синергентен ефект от 10^2 до 10^6 при екстракция на Ln(III) йони с НТТА и НВРІ в присъствие на 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридил. Наблюдавано е, че 1,10-фенантролин е с по-силно изразена екстракционна способност използван като синерист от 2,2'-бипиридил. Получените стойности за равновесни константи и синергентни коефициенти са с два порядъка по-ниски при използването на последния синергист. Демонстрирано е въз основа на получените данни и предишни изследвания, че видът на хелатния екстрагент е от първостепенно значение за селективността на металите от лантаноидната серия. Основният извод е, че ефективната екстракция води до малко разделяне на металите. В повечето случаи синергентните системи, при използването на които екстракционните константи са най-големи, осигуряват по-малка селективност (по-малки възможности за разделяне) на лантаноидите. (J. Chem. Eng. Data, 2010).

14. Изследвана е възможността за адсорбция на твърдите комплекси $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и $\text{Cr}(\text{phen})_3$ в междуслойното пространство на бентонит. Получените хибридни материали са изследвани с IR, X-ray, TG-DTA, ТЕМ и Атомна абсорбция. Разгледано е влиянието на йоните Na^+ , K^+ , Ba^{2+} и Fe^{3+} върху вмъкването на комплексите в междуслойното пространство на

глината. Установено е, че активирания бентонит адсорбира 4.9×10^{-4} mol от хелата $\text{Cu}(\text{acac})_2$ за разлика от не активирания глина, която адсорбира 1.6×10^{-5} mol. Природата и вида на йоните използвани за модифициране на глината оказват значително влияние върху адсорбиращите и способности. (Journal of UCTM 35, 2000, 73-80; Journal of UCTM 39 (2)2004, 199-208).



15. Методът на електрония баланс е приложен за изравняване на сложни окислително–редукционни реакции (Chemistry, 15 (3), 2006, 192-197). Предложен е алтернативен метод за изравняване на окислително–редукционни реакции, позволяващ лесно и без формални допускания да бъдат намерени стехиометричните коефициенти на участващите вещества (Chemistry, 18(4) 2009, 280-285). Методът на материалния баланс беше използван за изравняване на сложно редокс уравнение, което зависи от пет независими променливи (има пет степени на свобода). Уравнението е публикувано в J. Chem. Education без да бъде изравнено. Методът дава възможност за успешно изравняване на сложни редокс уравнения. (Chemistry, 19 (2), 2010, 141-144). Предложена е и модифицирана форма на метода на материалния баланс за изравняване на редокс уравнения, притежаващи две степени на свобода, с различни набори от непропорционални стехиометрични коефициенти. Подходът дава възможност да бъде намален значително броя на уравненията даващи баланса на атомите на всеки елемент в лявата и дясната част на химичното уравнение и позволява наборите от стехиометрични коефициенти да бъдат определени лесно и бързо. (Chemistry, 20 (1), 2011, 67-75). Посочени са предимствата на метода пред популярния метод на електронния баланс, който в повечето случаи (ако не е известен механизма на реакцията) позволява намиране само на един набор коефициенти и се избягват приписване на нехарактерни степени на окисление на някои елементи, както е в FeAsS , както и други формални допускания.

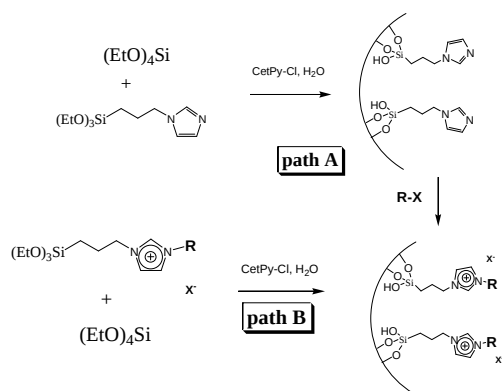
16. Публикацията (Chemistry, 19(5), 2010, 336-349) включва най-важните препоръки на IUPAC в номенклатурата на координационните съединения от 2005. Популяризирането на предложените правила за съставяне на формули и имена е важно, тъй като в последната ревизия на неорганичната номенклатура бяха направени важни промени и в областта на координационните съединения. Многобройни примери илюстрират предложените правила.

17. Разгледана е връзката на константата на Авогадро с единицата за количество вещество в SI (mol). Коментирани са новите предложения на Международния комитет по мерки и теглилки за редефиниране на 4 базови единици (килограм, ампер, келвин и мол). Предложенията за новите дефиниции на мол и килограм включват константата на Авогадро. Посочени са някои методи, чрез които може да бъде изчислена

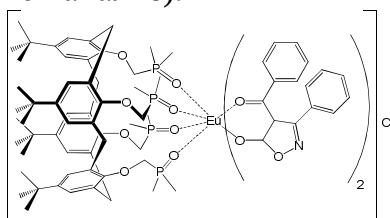
константата, както и промяната на стойността и с усъвършенстване на експерименталните методи (Chemistry 20, 3 (2011) 183-190).

Други изследвания, невключени в материалите представени в конкурса за „доцент“:

- Продължение на работата по тези проблеми са изследванията върху екстракция на анионите ReO_4^- и TcO_4^- със специално синтезирани хибридни материали по метода зол-гел, съдържащи предварително синтезирани различни видове прекурсори (room temperature ionic liquids)), осъществени в лабораториите “Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructure” и в CEA-Marcoule във Франция, за което е подготвена публикация. Синтезирани и охарактеризирани са 8 хибридни материали (IR, XRD, TG, ^{13}C -, ^{29}Si -solid NMR, BET) съдържащи различни прекурсори (^1H -, ^{13}C -NMR) по метода зол-гел с цел екстракция на анионите ReO_4^- и TcO_4^- .



- Завършени са изследванията върху синергентна екстракция на лантаноиди с различни видове каликс[n]арени в ролята им на синергентни добавки в сътрудничество с учени от БАН. Установен е състава не само на екстрахираните комплекси на лантаноидите със смеси от НТТА, НР или с НРВІ в присъствие на каликсарен, но и на синтезирани твърди комплекси (IR, NMR, X-ray, Елементен анализ).

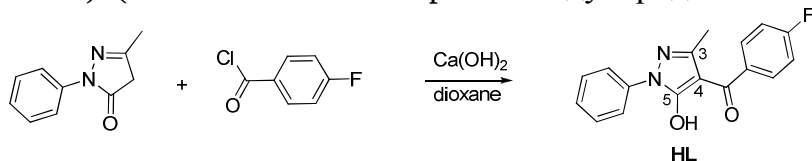


Синтезиран и охарактеризиран е нов каликсарен 5,11,17,23,29,35,41,47-octa(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-49, 50,51,52,53,54,55,56-octakis(dimethyl-phosphinoethylmethoxy)calix[8]arene (^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR, IR, ES-MS, Елементен анализ) и са установени неговите комплексообразуващи свойства и селективност при екстракция на Lp в комбинация с НР. Получените резултати са публикувани в реномирани международни списания с импакт-фактор, които не са включени в основния пакет публикации за участие в настоящия конкурс. В ход са експерименти за получаване на данни завършващи серия от систематични изследвания. Паралелно се изследват и комплексообразуващите свойства

на лигандите при синтез на твърди комплекси. (Подготвя се публикуване на две статии).

Продължава работата по синтеза на ефикасни екстрагенти, съвместно с Института по Органична химия с център по фотохимия и Института по Полимери на БАН, (основно каликсарени) съдържащи различни функционални групи в долната и горната част на молекулата даващи възможност за съчетаване на висока екстракционна способност, характерна за синергентната екстракция с висока селективност (разделяне на лантаноидите).

- Основна част в настоящите изследвания на д-р Атанасова в сътрудничество с учени от БАН са и синтез на нови и моделни хелатни екстрагенти основно ацилпиразолони и изоксазолони, както и изследване на взаимодействието им с неутрални екстрагенти (ТОРО, ТВРО, ТРРО, ТВР) в отсъствие и присъствие на метал в органичната фаза (^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR). (2 submitted manuscripts в международни списания).



- Предвидено е в бъдещи проекти синтез и охарактеризиране на различни йонни течности (Ionic Liquids), както и Task Specific Ionic Liquids с цел да бъдат използвани вместо конвенционалните органични разтворители и в същото време да имат роля на синергентни добавки. “Зелената химия” цели предпазване на човешкото здраве и околната среда, които се осъществяват чрез намаляване на отпадъците и на токсичността на използваните химикали. Това ще бъде целта в бъдещите изследвания на д-р Атанасова съвместно с учени от БАН и Франция.

22.07.2011

София

/гл.ас.д-р инж. Мария Атанасова Петрова/