

Отчет о проделанной работе

## **«Экстракция благородных металлов новыми терпенсодержащими лигандами». Зубричева Дарья Владиславовна, НИОХ СО РАН. 15.11.2024**

### **Состав коллектива**

- Зубричева Дарья Владиславовна, м.н.с. ЛМА НИОХ СО РАН
- Петракова Светлана Юрьевна, м.н.с. ЛМА НИОХ СО РАН
- Тихова Вера Дмитриевна, к.х.н., зав.лабораторией микроанализа НИОХ СО РАН
- Ткачев Алексей Васильевич, д.х.н., профессор, зав.лабораторией терпеновых соединений НИОХ СО РАН

### **Аннотация**

Экспериментальное установление строения комплексов терпенсодержащих соединений с благородными элементами, образующихся в ходе экстракции, является сложной задачей, поскольку органическая фаза после экстракции содержит растворитель и лиганд в большом количестве, комплексы различного строения и состава в малых содержаниях. Однако, изучение строения образующихся комплексов важно для установления механизма экстракции и объяснения полученных в ходе экстракционных экспериментов данных и предсказания экстракционных процессов среди лигандов со схожими структурами. Квантово-химические расчеты использовались для объяснения экспериментальных данных по извлечению благородных элементов.

### **Финансовая поддержка**

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда № 23-23-10043, <https://rscf.ru/project/23-23-10043/>. Название: «Новые реагенты и материалы для извлечения благородных металлов». Руководитель: Ткачев Алексей Васильевич, Доктор химических наук. Срок выполнения: 2023-2024.

### **Научное содержание работы**

1. Исследование селективности экстракции благородных металлов с использованием новых органических полигетероатомных реагентов, содержащих в структуре терпеновые фрагменты, являлось общей целью данного исследования. Исходя из данной цели решалась следующая задача: объяснить полученные в экстракционных экспериментах данные по извлечению металлов при помощи квантово-химических расчетов

2. На момент выполнения работы терпенсодержащие лиганды ранее не использовались в литературе для экстракции благородных металлов и квантово-химические расчеты не применялись для объяснения результатов экстракционных экспериментов по извлечению благородных металлов данного типа лигандами.
3. При выполнении квантово-химических расчетов оптимизировалась геометрия используемых лигандов, их протонированных форм и комплексов с  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{AuCl}_2$ . Рассчитывалась энтальпия ( $\Delta H^\circ$ ) и энтропия ( $T\Delta S^\circ$ ) перехода лигандов, их протонированных форм и комплексов с  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{AuCl}_2$  между хлороформом и водой, из которых складывалась свободная энергия Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ). Для этого использовались следующие алгоритмы: DFT и HF в качестве методов расчета, PBE0 функционал для DFT, базисные наборы def2-SVP и def2-TZVP, RIJCOSX для упрощения расчета кулоновских и обменных взаимодействий, VarytightSCF в качестве критерия итеративной сходимости самосогласованного поля и D3BJ для учета дисперсионного взаимодействия. Влияние растворителей (хлороформ или вода) учитывалось при помощи SMD модели.
4. Полученные результаты. Рассчитаны  $\Delta H^\circ$ ,  $T\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  для указанных выше систем. Обнаружено, что расчетные данные подтверждают факт извлечения палладия в виде комплекса с терпенсодержащими лигандами из водной фазы в фазу хлороформа. Также найдены наиболее стабильные варианты координирования  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{AuCl}_2$  к терпеновым лигандам ряда дипинодиазафлуоренов.

### **Эффект от использования кластера**

Квантово-химические расчеты, выполненные на кластере в ИВЦ НГУ, оказались важными и полезными при объяснении экстракционных процессов извлечения благородных металлов терпенсодержащими лигандами, а также открывают возможность для заблаговременного предсказания результатов по экстрагированию данных элементов.

### **Перечень публикаций**

1. A.V. Tkachev, A.M. Agafontsev, D.V. Zubricheva, I.Yu. Bagryanskaya, V.D. Tikhova Chiral hybrid aza-oxa-terpene-based macrocycles as selective extractants for Pd(II) and Au(III) *Tetrahedron*, V. 156, 28 April 2024, 133921 doi:10.1016/j.tet.2024.133921, IF=3.9
2. D.V. Zubricheva, S.N. Bizyaev, V.D. Tikhova, A.V. Tkachev New reagents for selective extraction of Pd(ii) and Au(iii) from acidic media Check for updates *New J. Chem.*, 2023, 47(33), 15543-15552 doi:10.1039/D3NJ02061D, IF=3.3