

центные свойства. Подобные изменения сильно влияют и на возбужденные комплексы этих молекул с переносом заряда – эксиплексы. Одним из наиболее интересных заместителей для детального исследования механизма образования эксиплексов в условиях рентгеновского облучения, а также изучения влияния заместителей на эффективность образования таких комплексов и их люминесцентные свойства, является фтор. Известно, что ион-радикалы фторсодержащих ароматических соединений обычно имеют характерные большие константы сверхтонкого взаимодействия, что позволяет использовать методы оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР) и спектроскопии пересечения уровней (МАРИ спектроскопия) для изучения процессов, происходящих в растворе с их участием.

В данной работе по реакции кросс-сочетания Соногаширы были синтезированы несколько фторированных производных ДФА и БФЭБ: 1-(перфторфенилэтинил)бензол (5F-ДФА), N,N-диметил-4-(перфтор-фенилэтинил)анилин (NMe₂-5F-ДФА), 1,4-бис(перфтор-фенилэтинил)-бензол (10F-БФЭБ), 1,4-бис(фенилэтинил)-перфторбензол (4F-БФЭБ). Для всех синтезированных молекул были определены квантовый выход и время люминесценции в циклогексане, которые для 5F-ДФА, 10F-БФЭБ, 4F-БФЭБ, БФЭБ и NMe₂-5F-ДФА составили, соответственно, 0,01, 0,65, 0,77, 0,62, 0,20 и

< 200 пс, 580 пс, 610 пс, 570 пс, 770 пс. С помощью МАРИ спектроскопии были исследованы ион-радикалы синтезированных молекул. Было обнаружено, что NMe₂-5F-ДФА в смеси с дейтеробензолом имеет характерный МАРИ спектр (зависимость производной интенсивности рекомбинационной люминесценции от величины внешнего магнитного поля) с дополнительными линиями в магнитных полях величиной 5 мТл и 8 мТл. Согласно предварительным квантово-химическим расчетам методом функционала плотности (uscam-b3lyp/epg-iii) константы СТВ в анион-радикале N,N-диметил-4-(перфторфенилэтинил)анилина равны: 1F – 13,34 мТл; 2F – 4,74 мТл ; 2F – 2,41 мТл.

Также было показано, что в условиях рентгеновского облучения при концентрации выше 1 мМ молекула N,N-диметил-4-(перфтор-фенилэтинил)анилина образует эксимеры, а в смесях с 10F-БФЭБ и 4F-БФЭБ образует рекомбинационные эксиплексы. Стоит отметить, что в данной системе оба компонента смеси имеют достаточно короткое время люминесценции (см. выше), что исключает возможность образования эксиплексов в объемной диффузионно-контролируемой реакции при используемых концентрациях компонентов смеси.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-03-00578.

РАВНОВЕСИЕ КОНКУРЕНТНОЙ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ И ГЕРМАНИЯ (IV) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НА АНИОНИТЕ АН-31

Е.А. Строганова¹, А.Ю. Стрельникова²

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Г. Безрядин

¹Оренбургский государственный университет

460018, Россия, г. Оренбург, пр. Победы 13, stroganova_helen@mail.ru

²Филиал РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в г. Оренбурге

460047, Россия, г. Оренбург, ул. Юных Ленинцев 20, anna_56_97@bk.ru

Разработка новых технологий добычи и концентрирования цветных и редких металлов является одним из приоритетных направлений развития науки. Особое внимание уделяется гидрометаллургическим схемам переработки твердых отходов медеплавильного производства. Поскольку на предприятиях основным методом концентрирования ионов цветных и редких металлов из растворов гидрометаллургической переработки полиметаллического сырья является

сорбция на ионообменные смолы, целью настоящей работы явилось исследование равновесия конкурентной сорбции ионов германия (IV) и меди (II) на низкоосновный анионит АН-31 (Cl⁻) из хлоридных растворов.

Подготовку сорбента осуществляли по методике ГОСТ 101986. Сорбцию проводили в статическом режиме при температуре 25±2 °С продолжительностью контакта раствора с сорбентом 5 суток с периодическим перемешивани-

ем. Концентрацию ионов германия (IV) и меди (II) в растворе определяли методами спектрофотометрии и йодометрии. Изотермы сорбции [1] и селективности определены методом изомольярных серий для растворов с переменной концентрацией фонового электролита (0, 1 и 5 моль/л NaCl), pH=5,0–5,5. Содержание ионов металлов в фазе сорбента осуществляли методом пересчета.

Сравнительный анализ изотерм сорбции ионов металлов из индивидуальных растворов показал, что анионит АН-31 обладает наибольшей избирательной способностью по отношению к ионам германия, поскольку коэффициенты распределения K_d ионов германия (IV) в среднем в 30 раз превышают коэффициенты распределения ионов меди (II) при сорбции из растворов с переменной концентрацией NaCl. При этом рабочая емкость ионита гораздо выше по ионам меди (II), что указывает на возможность извлечения полиядерных частиц. Введение изомольярных концентраций ионов металла-конкурента приводит к снижению всех равновесных параметров сорбции ионов германия в среднем на 30%. При этом по ионам меди (II) наблюдается существенное увеличение коэффициентов распределения и рабочей емкости ионита более чем на 40%. Следует отметить, что особенно резкое увеличение равновесных параметров сорбции ионов меди происходит в германийсодержащих растворах с концентрацией фонового электролита 1 моль/л. Подобный синергетический эффект можно объяснить формированием ассоциатов ионных и незаряженных комплексов меди

и германия, извлечение которых в фазу АН-31 может происходить в результате соосаждения в полостях сорбента, либо в результате сорбции гетероядерных германий-поликупратных комплексов.

По характеру изотерм селективности относительно прямой изоселективности, следует, что в бессолевых и высокоминерализованных хлоридных растворах ионит АН-31 проявляет наибольшую избирательность по отношению к ионам германия при различных мольных соотношениях ионов металлов. Однако, изомольярное распределение в 1 М хлоридных растворах показало возможность избирательной сорбции ионов меди в широком интервале мольных соотношений ионов металлов $Ge^{4+}:Cu^{2+}$ от 1:3 до 1:1, что подтверждает образование гетероядерных германий-поликупратных комплексов.

Таким образом, экспериментально определено, что анионит АН-31 проявляет наибольшую избирательную способность к ионам германия (IV). Выявлено влияние хлоридного фона на селективность сорбента и равновесные параметры сорбции ионов меди. Обнаружено, что в медно-германиевых растворах в присутствии хлорида натрия с концентрацией 1 моль/л происходит резкое увеличение равновесных параметров сорбции меди (II), а также наблюдается инверсия селективности сорбента в области мольных соотношений элементов $Ge^{4+}:Cu^{2+}$ от 1:3 до 1:1, что косвенно свидетельствует об образовании гетероядерных германий-поликупратных комплексов с хлоридными мостиками в составе поликупратных ионов.

Список литературы

1. Строганова Е.А., Ануфриенко В.Ф., Ларина Т.В., Васенин Н.Т., Лебедев Ю.А., Пармон В.Н. // Журнал физической химии, 2017.– Т.91.– №8.– С.1383–1391.