



Обзор

УДК 546.9+546.59+546.57 +547.565+547.89: 66.061+66.081.+541.57

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29001

Перспективы использования краун-эфиров и каликс[4]резорцинов в процессах выделения, концентрирования и разделения благородных металлов

Е. В. Гусева¹✉, Е. В. Фесик^{2,3}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 07.09.2025 г.; после доработки: 16.11.2025 г.; принята в печать: 19.11.2025 г.

Аннотация – В обзоре проведен всесторонний анализ современных данных, представленных в различных литературных источниках, касательно процессов выделения, концентрирования и разделения благородных металлов. Подчеркнута значимость цепочки этапов, включающей прогнозирование добычи, переработку и ценообразование с последующим сбытом. Рассмотрены различные типы химических соединений и методы, обеспечивающие наиболее эффективное выделение, концентрирование и разделение благородных металлов из сложных смесей. Проанализированы преимущества и недостатки таких методов, как осаждение, SX (Solvent Extraction), IX (Ion Exchange) и MRT™ (Molecular Recognition Technology). Особое внимание уделено системам молекулярного распознавания (MRT™), которые позволяют соблюдать принципы «зеленой химии» и «зеленой инженерии». На основе проведенных авторами статьи исследований представлены результаты применения соединений родия и платины с O-, N-, P-содержащими краун-эфирами и каликс[4]резорцинами в неводных средах. Оценены выходы твердых целевых продуктов, что может служить основой для разработки эффективных технологий выделения, концентрирования и разделения благородных металлов.

Ключевые слова: краун-эфиры, каликс[4]резорцины, благородные металлы, выделение, концентрирование, разделение

Review

UDC 546.9+546.59+546.57 +547.565+547.89: 66.061+66.081.+541.57

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29001

Prospects for the use of crown esters and of calix[4]resorcins in the processes of isolation, concentration and separation of precious metals

Elena V. Guseva^{1✉} and *Elena V. Fesik*^{2,3}

¹Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: leylaha@mail.ru

²D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

³«MIREA – Russian Technological University», Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

Received: September 7, 2025; Revised: November 16, 2025; Accepted: November 19, 2025

Abstract – The review provides a comprehensive analysis of current data presented in various literature sources on the processes of separation, concentration and separation of precious metals. The importance of the chain of stages, including production forecasting, processing and pricing with subsequent sales, is emphasized. Various types of chemical compounds and methods providing the most effective isolation, concentration and separation of precious metals from complex mixtures are considered. The advantages and disadvantages of such methods as deposition, SX (Solvent Extraction), IX (Ion Exchange) and MRT™ (Molecular Recognition Technology) are analyzed. Special attention is paid to molecular recognition systems (MRT™), which allow us to comply with the principles of «green chemistry» and «green engineering». Based on the research conducted by the authors of the article, the results of the use of rhodium and platinum compounds with O-, N-, and P-containing crown esters and calix[4]resorcins in non-aqueous media are presented. The yields of solid target products have been estimated, which can serve as a basis for the development of effective technologies for the separation, concentration and separation of precious metals.

Keywords: crown esters, calix[4]resorcins, precious metals, isolation, concentration, separation

ВВЕДЕНИЕ

К благородным металлам (БМ) относятся металлы платиновой группы (МПП), золото и серебро. Они являются критически важными стратегическими ресурсами для современной высокотехнологичной промышленности и национальной обороны в связи с их уникальными физическими и химическими характеристиками [1]. Очевидно, что совершенствование технологических процессов переработки БМ [2–13], как и прогнозирование объемов добычи и ценообразования [14–19] на БМ является приоритетной задачей в данной области.

Извлечение БМ из сырья, получаемого из первичной добытой руды, становится все более трудным и на это есть ряд причин. Например, увеличение потребности в БМ в разных сферах народного хозяйства привело к увеличению их добычи, в том числе, на больших глубинах, что приводит к росту затрат. В тоже время активное использование соединений БМ в разных отраслях народного хозяйства ведет к образованию большого числа их вторичных источников. Так, технологические растворы химической промышленности могут содержать как остатки органических веществ, так и остатки БМ или остатки соединений в сплавах с другими металлами. Данный вид отходов образуют, например, отработанные промышленные катализаторы [20–24], различные элементы электронной промышленности [23], промышленные сточные воды [24]. Вторичными источниками МПП, золота и серебра являются,

например, технологические растворы от переработки руд цветных металлов [25] или отвалы переработанной руды цветных металлов [26].

Эффективными и селективными методами выделения, концентрирования и разделения, близких по свойствам элементов, являются экстракция [2–5] и сорбция [6–9], характеризующиеся высокой технологичностью. В настоящее время активно проводятся работы по изучению сорбционного извлечения МПГ на материалах с различными матрицами и структурой, причем перспективным является использование сорбентов с размером частиц, близких к нано- и субмикронному диапазонам (10^{-7} – 10^{-9} , 10^{-5} – 10^{-7} м), обладающих повышенной сорбционной активностью [27]. К таковым можно отнести и супрамолекулы. Так, каликс[4]резорцины в зависимости от используемых в реакциях растворителей могут существовать как в нанодиапазоне, так и в субмикронном диапазоне [28–30], являясь наноструктурированными либо микрогетерогенными соединениями.

Краунсодержащие макроциклы также приобретают все большее значение в технологиях выделения, концентрирования и разделения благородных металлов [31–35].

В отличие от каликс[4]резорцинов, у которых молекула имеет жесткую трехмерную структуру благодаря резорциновым фрагментам, краун-эфиры характеризуются двумерной организацией молекул. Незамещенные краун-эфиры являются конформационно-подвижными молекулами [36]. Из краунсодержащих макроциклов наиболее коммерчески и промышленно доступными являются макроциклические полиэферы – 18-краун-6 (**18CR6**) и дибензо-18-краун-6 (**DB18CR6**), использование которых значительно удешевляет стоимость процесса [31].

Прорывную инновацию в аффинаже, а именно, в процессах выделения, концентрирования и разделения БМ в середине 1990-х годов ознаменовало внедрение в промышленном масштабе технологии молекулярного распознавания SuperLig® (MRT™) ведущими производителями вторичных и первичных БМ – Танакой Кикинзоку Коге К.К. и «Impala Platinum Limited», соответственно [10]. Технология MRT™ обеспечивает возможность полного извлечения МПГ при рекуперации, что актуально для сохранения запасов этих ценных ресурсов в условиях экономики замкнутого цикла. Смолы SuperLig®, применяемые в MRT™, созданы на основе лигандов, разработанных с использованием принципов супрамолекулярной химии. Эти лиганды обладают высокой селективностью [10–13].

Следует отметить, что разные краунсодержащие макроциклы и функционализированные каликс[4]резорцины могут быть использованы как в технологиях MRT™, так и в качестве уникальных микро- и наногетерогенных сорбентов и/или экстрагентов. Применение селективных полифункциональных соединений, таких как краун-эфиры и каликс[4]резорцины, для изучения процессов в многокомпонентных системах с участием МПГ, золота и серебра, а также для выделения стабильных продуктов, пригодных для последующего извлечения ценных металлов, представляет собой актуальное направление научных исследований.

Научной основой селективного извлечения БМ из объектов сложного состава в твердом виде при помощи краун-эфиров (CR) и каликс[4]резорцинов (К[4]Р) являются реакции комплексообразования.

Цель настоящего обзора:

- Систематизировать и проанализировать данные, представленные в современной литературе по разделению, концентрированию и выделению благородных металлов, рассмотреть используемые методы и соединения.
- Дать сравнительную характеристику по выходу твердых целевых продуктов соединений родия и платины с О-, N-, Р-содержащими краун-эфирами и каликс[4]резорцинами в неводных средах на примере результатов наших исследований, которые могут быть положены в основу процессов выделения, концентрирования и разделения благородных металлов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поиск источников информации проводился в различных наукометрических базах данных (ACS Pub, Science Direct, ResearchGates, PubMed, Google Scholar и т.д.). Также учитывались релевантные данные из информационно-коммуникационной сети Интернет. В работе упоминаются лиганды (функционализированные каликс[4]резорцины, рис. 6, 7, 12), синтезированные группами проф. Бурилова А. Р., проф. Гавриловой Е. Л. и проф. Красильниковой Е. А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Технологические аспекты разделения и выделения благородных металлов

Для аффинажа благородных металлов в коммерческих технологических процессах в Российской Федерации и за рубежом предлагаются разные схемы [32, 10, 31, 20–24]. Некоторые из них приведены ниже.

Жидкофазное хлорирование. В настоящее время в компаниях, занимающихся вскрытием аффинажного сырья, первичный этап начинается с операции хлорирования в растворе соляной кислоты (HCl/Cl₂), для которого не требуется дорогих реагентов и оборудования. Осуществляется он в периодическом или непрерывном режимах в титановых реакторах. Процесс интенсивный и переход в раствор платины, палладия на 99% и металлов-спутников на 96% достигается примерно за 2 ч [32].

Хлорирование в расплавах. Перспективным направлением вскрытия концентратов БМ является хлорирование в расплавах хлоридов натрия или калия. При 400–600°C благородные и цветные металлы переходят в хлориды, которые при выщелачивании могут быть переведены в раствор [32, 31]. Преимущество процесса заключается в возгонке вредных летучих примесей селена, теллура, свинца, цинка с отделением на первичном этапе аффинажа.

Таким образом, на первичном этапе все МПГ, а также золото переходят в раствор в виде комплексных хлоридов (серебро остается в твердом остатке). Далее для конкретных схем потоков и для различных этапов разделения МПГ используются различные вещества и методы. Например, компании «Anglo American Platinum», «Johnson Matthey», «Vale (Acton)», «Inco» используют

экстракцию растворителями (технологии SX); «Impala Platinum Limited» использует ионный обмен (технологии IX). Компания «Lonmin» (ранее «Lonrho») для серебра и золота использует осаждение, для палладия, платины, иридия и рутения – технологии SX, для родия – технологии IX. Осмий разделяется с помощью дистилляции. Компания «Красцветмет» использует осаждение [31, 36].

Процессы выделения, концентрирования и разделения благородных металлов

Выделение, концентрирование и разделение МПГ, золота и серебра базируется в основном на четырех процессах – осаждение, экстракция, сорбция и молекулярное распознавание.

При осаждении используются разные типы химических реакций, связанные с выделением вещества в твердую фазу с использованием различных химических реагентов. Например, осаждение с помощью реакций комплексообразования либо с помощью введения металла-восстановителя. БМ также получают с помощью вытеснения более активным металлом из растворимых соединений либо используют электролитическое осаждение.

При экстракции вещество из одной фазы переходит в другую. При этом используется жидкий растворитель для извлечения целевого вещества из смеси, где происходит разделение веществ, а не избирательное связывание.

При сорбции сорбент поглощает сорбат. Сорбент может быть твердым (адсорбция) или жидким (абсорбция). При адсорбции сорбат аккумулируется на поверхности сорбента; при абсорбции сорбат распределяется в объеме сорбента.

При молекулярном распознавании молекула-хозяин (лиганд) избирательно связывается с молекулой-гостем (ионом металла, нейтральной молекулой, анионом) благодаря комплементарности их структур, термодинамических и кинетических характеристик и направлена на селективное связывание. Молекулярное распознавание использует принципы, схожие с сорбцией, но в прямом смысле не является ни экстракцией, ни сорбцией.

1. Разделение, концентрирование и выделение БМ с помощью растворителей (метод SX)

В [2] проанализированы результаты использования экстракции (SX) для разделения, концентрирования и выделения МПГ. Авторы делают вывод, что SX является эффективным и селективным методом выделения МПГ из многокомпонентных растворов, благодаря чему этот метод на протяжении многих лет является постоянным элементом технологических схем заводов по переработке БМ по всему миру. При этом очень важным является чистота получаемых металлов и соединений, относительно короткое время рафинирования, возможность вторичной переработки, а также регенерация экстрагентов и небольшое количество образующихся отходов. В настоящее время работы по экстракции сосредоточены на исследованиях с

использованием ионных жидкостей и жидкостей глубокой эвтектики для эффективного извлечения МПГ из водных растворов.

Например, в [3] изучалось разделение Pt^{IV} , Pd^{II} , Ru^{III} и Rh^{III} из модельных многокомпонентных хлоридных растворов *методом SX* с помощью ионных жидкостей фосфония, полученных из четвертичных фосфониевых солей – Cyphos IL 101 (тригексил(тетрадецил)фосфония хлорид), Cyphos IL 102 (тригексил (тетрадецил)фосфония бромид) и Cyphos IL 104 (тригексил (тетрадецил)фосфония бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинат). Состав модельных жидкостей основан на реальных растворах после выщелачивания отходов, содержащих МПГ (например, автомобильных каталитических нейтрализаторов). Отмечено, что отделение Pt^{IV} от Pd^{II} возможно путем отгонки 0,1 М раствором тиомочевины в 0,5 М HCl. Выделение Rh^{III} из четырехкомпонентного раствора практически не происходило. Поэтому для разделения Pt^{IV} , Pd^{II} , Ru^{III} и Rh^{III} использовали двухстадийную экстракцию ионным жидким раствором на основе хлорида тригексил(тетрадецил)-фосфония и двухэтапной очистки.

В [4] предлагается способ полного выделения Pt^{IV} , Pd^{II} , Rh^{III} и Ir^{IV} из концентрированных растворов соляной кислоты также *методом SX*. Отмечено, что в диапазоне $C_{HCl} = 1-6$ М с помощью экстрагента LIX 63 (5,8-диэтил-7-гидроксидодекан-6-оксим) извлекается Pd^{II} и затем Pd^{II} удаляется с помощью тиомочевины. Селективная экстракция Pt^{IV} из раствора, содержащего Rh^{III} , Ir^{IV} и Pt^{IV} , осуществлялась разбавленным раствором HCl. Экстракция иридия с помощью трибутилфосфата (ТВР) и четвертичной аммонийной соли (Аликват 336) показала возможность восстановления Ir^{IV} до Ir^{III} при экстракции с помощью LIX 63. После добавления $NaClO_3$ в качестве окислителя к свободному от Pd^{II} и Pt^{IV} рафинату, экстракция полученного раствора Аликват 336 привела к селективному выделению Ir^{IV} по сравнению с Rh^{III} . Использование раствора $HClO_4$ приводит к удалению Ir^{IV} из раствора Аликват 336. Этот процесс предлагается использоваться в качестве технологической схемы для извлечения четырех МПГ высокой чистоты из различных источников.

В [5] проанализированы различные процессы экстракции, отмывки и удаления платины растворителем с использованием экстрагентов на основе аминов в различных растворах. Для извлечения Pt^{IV} из хлоридного раствора использовались анионные экстрагенты, при этом отработаны способы выделения Pt^{IV} из растворов, содержащих Pd^{II} , Rh^{III} , Fe^{III} и другие сопутствующие металлы.

2. Разделение, концентрирование и выделение БМ на различных смолах и волокнах (метод IX)

В работе [6] для отделения Pt^{IV} от Pd^{II} предлагают использовать **углеродный композит**. Его свойства изучены в сравнении с активированным углем марки ВСК (карбонизированный сорбент из кокосовой скорлупы), являющимся основой этого углеродного композита, и гранулированным карбонизированным микропористым адсорбентом марки Lewatit AF-5

(микропористый адсорбент, подобный активированному углю и состоящий из сферических частиц, полученных из сополимера стирола и дивинилбензола). Среднее значение коэффициентов концентрирования платины и палладия при десорбции их царской водкой с углеродного композита и активированного угля марки ВСК составило 3,0, в отличие от значений для адсорбента марки АF-5, при десорбции с которого значение коэффициента концентрирования для платины составило 2,0; для палладия значение коэффициента концентрирования практически не изменяется и составляет 2,9. Авторы делают вывод о возможности сорбционного извлечения платины и палладия выбранным углеродным композитом из сложных по составу растворов аффинажного производства с последующим элюированием раствором царской водки.

В [7] для концентрирования и разделения Pd^{II} , Pt^{IV} и Rh^{III} изучен **адсорбент марки Lewatit AF-5**, сорбционная емкость которого составила соответственно 1,24 ммоль/л, 1,16 ммоль/л и 0,57 ммоль/л для изучаемых МПГ. Авторы отмечают, что высокие значения сорбционной емкости и короткое время достижения сорбционного равновесия (4 часа) без применения средств ускорения в совокупности с механическими характеристиками сорбента указывают на перспективность его использования при концентрировании МПГ.

В [25] для сорбции МПГ из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов в модельных реакциях успешно опробованы **полиакрилонитрильные волокна** ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5, содержащие первичные, вторичные и третичные аминогруппы и отличающиеся по структуре. Волокна ФИБАН АК-22 имеют более развитую поверхность и более высокую сорбционную ёмкость по сравнению с ФИБАН А-5. Все МПГ количественно извлекаются из кислых хлоридно-сульфатных растворов волокном ФИБАН АК-22 и независимо от концентраций C_{Cl^-} , $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и температуры. Извлечение всех МПГ (кроме осмия) превышает 96% при $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ до 3 М и C_{Cl^-} до 1 М, но для осмия извлечение максимально при $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3$ М и $\text{C}_{\text{Cl}^-} = 3$ М. На волокнах ФИБАН А-5 степень извлечения МПГ составляет 50÷85%, имея максимальное значение при повышенной температуре, C_{Cl^-} и $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ до 1 М и снижаясь с увеличением концентрации H_2SO_4 . Эффективность ФИБАН АК-22 показана также при извлечении МПГ из производственных сульфатных растворов сложного состава с высоким содержанием макрокомпонентов (Ni, Cu, Fe, Te и Se). Отмечены преимущества волокон ФИБАН АК-22 по сравнению с ФИБАН А-5.

В [9] для разделения и предварительного концентрирования БМ из растворов соляной кислоты при $\text{C}_{\text{HCl}} = 0,5\div 4$ М авторами предложены **кремнийорганические соединения, модифицированные серосодержащими группами** (меркаптопропил, меркаптофенил, дипропилдисульфид, триадиазолтиол, дитиокарбамат и производные тиомочевины), позволяющие эффективно отделять их от сопутствующих металлов. Диапазон количественного извлечения зависит от природы функциональной группы адсорбента и природы иона металла. Адсорбенты с функциональными группами, содержащими тионовую серу, отделяют кинетически лабильные

хлорокомплексы Ag^{I} , Au^{III} , Pd^{II} , Pt^{IV} в реакциях замещения лиганда от кинетически инертных хлоркомплексов Rh^{III} , Ir^{IV} , Ru^{IV} , Os^{IV} при комнатной температуре. Твердофазная экстракция при 95°C в присутствии SnCl_2 концентрирует все БМ одновременно. Переход от адсорбентов с функциональными группами, содержащими тионовую серу, к адсорбентам с группами, содержащими тиольную серу, а затем к дисульфидным группам приводит к повышению селективности внутригруппового разделения благородных металлов.

В [26] для извлечения редких платиноидов (Pt , Pd , Au , Ir) из шлакопылевых отходов сульфидных руд авторами предложено **флотоадгезионное концентрирование** ценных компонентов с использованием солярового масла. Суммарное содержание редких платиноидов в полученном концентрате составляет ~ 250 г/т после четырехкратного контакта с адгезивом. в солевом растворе хлорида кальция. Разделение цветных и благородных металлов осуществлялось с помощью рафинирования и последующей сульфатизацией полученного сплава. При этом получены концентраты с суммарным содержанием Pt , Pd и Au до 1,5 %. Для извлечения иридия после сульфатизации предложено извлечение с помощью сорбентов. Отмечен высокий выход иридия на сорбенте «АМП» (95,5 %) при предварительном введенном в раствор окислителе ($C_{\text{Cr(VI)}} = 5$ г/л) для перевода инертных низкозарядных комплексных соединений иридия в активные высокозарядные. Существенное влияние на показатели сорбционного извлечения иридия из сульфатных растворов оказывает расход сорбента и температура.

В [20–24] описываются способы извлечения БМ из различных вторичных отходов с использованием метода IX. Например, в [21, 38–42] отмечается, что при рекуперации различных вторичных отходов ионный обмен (**метод IX**) как метод разделения, демонстрирует удовлетворительную эффективность с точки зрения экологической безопасности и совместимости с широким спектром других методов разделения. Обладая стабильностью в различных растворителях, ионообменные смолы обеспечивают экономичную переработку вторичных отходов и превосходный контроль при эксплуатации. Например, установлено [43–45], что кислые растворы хлоридов в сочетании с окислителями служат эффективными выщелачивателями, поскольку хлоридные среды создают условия, при которых снижается окислительно-восстановительный потенциал. При этом образуются устойчивые и стабильные формы аквахлорокомплексов, играющие решающую роль в поддержании равновесия между окисленными формами хлорокомплексов и восстановленными металлами [46], например, для Pt^{IV} , Pd^{II} , Rh^{III} при выщелачивании из автомобильных нейтрализаторов.

При этом различия в кинетике замещения хлорид-ионов используется для выделения и отделения металлов [43, 47, 48]. Так, для $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ характерно интенсивное обменное поведение в широком диапазоне концентраций хлоридов с образованием устойчивых продуктов [43]. Эффективный анионообмен у Pd^{II} происходит при низких концентрациях хлорид-ионов в растворе, что объясняется стабильностью комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, легче

связывающегося с обменной смолой [47, 48]. В растворах с $C_{Cl^-} > 0,1$ М ионы Rh^{III} образуют свой преобладающий комплекс $[RhCl_6]^{3-}$. При этом склонность к гидролизу в водных растворах приводит к образованию различных разновидностей, например, сосуществующих в растворе $[RhCl_5(OH_2)]^{2-}$ и $[RhCl_4(OH_2)_2]^-$. Склонность родия к окислению приводит к образованию стабильного нерастворимого в кислоте Rh_2O_3 , в отличие от мелкодисперсного металлического родия, что обусловлено защитным слоем оксида родия на поверхности частиц, который препятствует полному растворению металла. На образование хлоро- и аквахлорокомплексов МПГ влияют такие факторы, как старение раствора и температура [43, 44, 49, 50]. При элюции положительный эффект показало использование растворов перхлората и аммиака под постоянным контролем концентрации аммиака для достижения оптимальной эффективности или использование соляной кислоты и тиомочевины, которые демонстрируют более высокую эффективность при элюировании Pt^{IV} и Pd^{II} по сравнению с Rh^{III} [21].

3. Разделение, концентрирование и выделение БМ с помощью технологии молекулярного распознавания (MRT™)

Сведения о технологии молекулярного распознавания (MRT™), основанной на принципах «зеленой химии» и «зеленой инженерии», представлены в [10, 11, 12, 13]. MRT™ обеспечивает наиболее полное извлечение МПГ, золота и серебра при рекуперации, что актуально и перспективно для сохранения запасов этих металлов в условиях экономики замкнутого цикла, обеспечивая низкие капитальные и операционные расходы.

Смолы SuperLig®, применяемые в MRT™, созданы с использованием принципов супрамолекулярной химии. Они содержат лиганд, избирательно связывающийся с целевым БМ. Этот лиганд ковалентно связан с силикагелем или другим твердым материалом [10]. Высокая избирательность смол SuperLig® к конкретному металлу и минимальное применение органических растворителей позволяют создавать простые в управлении системы.

Механизм экстракции в системах MRT™ в отличие от систем SX основан на избирательном молекулярном распознавании иона металла-мишени лигандом, связанным с твердым носителем (SuperLig®смола).

Важную роль играет термодинамика и кинетика в создании эффективных процессов разделения. Эффективность процесса разделения металлов напрямую зависит от относительных величин кажущихся констант связывания (K), зависящих от взаимодействия целевого металла и примесей-металлов с различными компонентами системы разделения. Например, в системе MRT™ эти компоненты включают лигандный компонент смолы SuperLig®, элюент и промывочный реагент. В системах SX и IX задействованы молекулы экстрагента и смолы соответственно.

Ключевым преимуществом разработки технологической схемы на основе MRT™ является гибкость в выборе конкретных коммерчески важных БМ [10]. Например, в технологической схеме (рис. 1) родий на ранней стадии

избирательно отделяется от входного потока, содержащего все БМ и неблагородные металлы в колонне, загруженной соответствующим SuperLig®.

Смолы SuperLig® обеспечивают очень высокий эффект. Так на заводе Tanaka Kikinzoku Kogyo К.К. (ТКК) процесс MRT™ для извлечения и очистки родия из отработанного каталитического нейтрализатора и других материалов [10], изображенный на рисунке 1, используется с середины 1990-х годов. Высокая селективность по родию достигается за счет использования SuperLig® 190, который распознает родий в виде хлороаниона, что делает его высокоселективным по отношению к родию по сравнению с другими металлами, присутствующими в виде катионов. Присутствие платины в концентрациях, превышающих относительные, может привести к образованию примеси платины в виде аниона в концентрированном продукте родия. Примеси платины удаляются с помощью другой смолы SuperLig®. В результате получают чистые продукты родия и платины. Рекуперация родия достигается за один проход в промышленных масштабах.

Возможность эффективного избирательного разделения отдельных БМ имеет решающее значение, поскольку проведение нескольких этапов устраняется, потери при переработке сводятся к минимуму, исключается использование загрязняющих химических веществ и сводится к минимуму образование отходов.

Например, компания «Impala Platinum Limited» использует технологию MRT™ также с середины 1990-х годов для переработки больших количеств Pd в промышленных масштабах [10, 13]. В процессе палладий (~30–40 г/л) сразу отделяется от исходного потока БМ и неблагородных металлов. Состав (г/л) типичного исходного потока составляет золото Au (<0,001), платина Pt (50–60), палладий Pd (30–40), родий Rh (8–10), рутений Ru (10–15), иридий Ir (4–5), железо Fe (8–12), медь Cu (2–4) и никель Ni (4–7). SuperLig® 2 обладает высокой селективностью по отношению к палладию Pd по сравнению с другими присутствующими металлами и может эффективно использоваться для выделения и концентрирования металлов (рис. 2). На рисунке 2 показан элемент технологической схемы выделения палладия.

Таким образом, БМ отделяется в колоннах, загруженных соответствующим SuperLig® для селективного отделения данного БМ. При этом реагенты для промывки колонок SuperLig® и элюирования связанного с SuperLig® БМ просты и совместимы с получением конечного продукта. Смолы SuperLig®, срок годности которых истек, не содержат БМ и просты в обращении в соответствии с политикой компаний по утилизации отработанных материалов.

Процессы выделения, концентрирования и разделения с помощью краун-эфиров и каликс[4]резорцинов

Научной основой селективного извлечения БМ из объектов многокомпонентного состава с помощью краун-эфиров и каликс[4]резорцинов, являются реакции комплексообразования. Работы в области выделения и

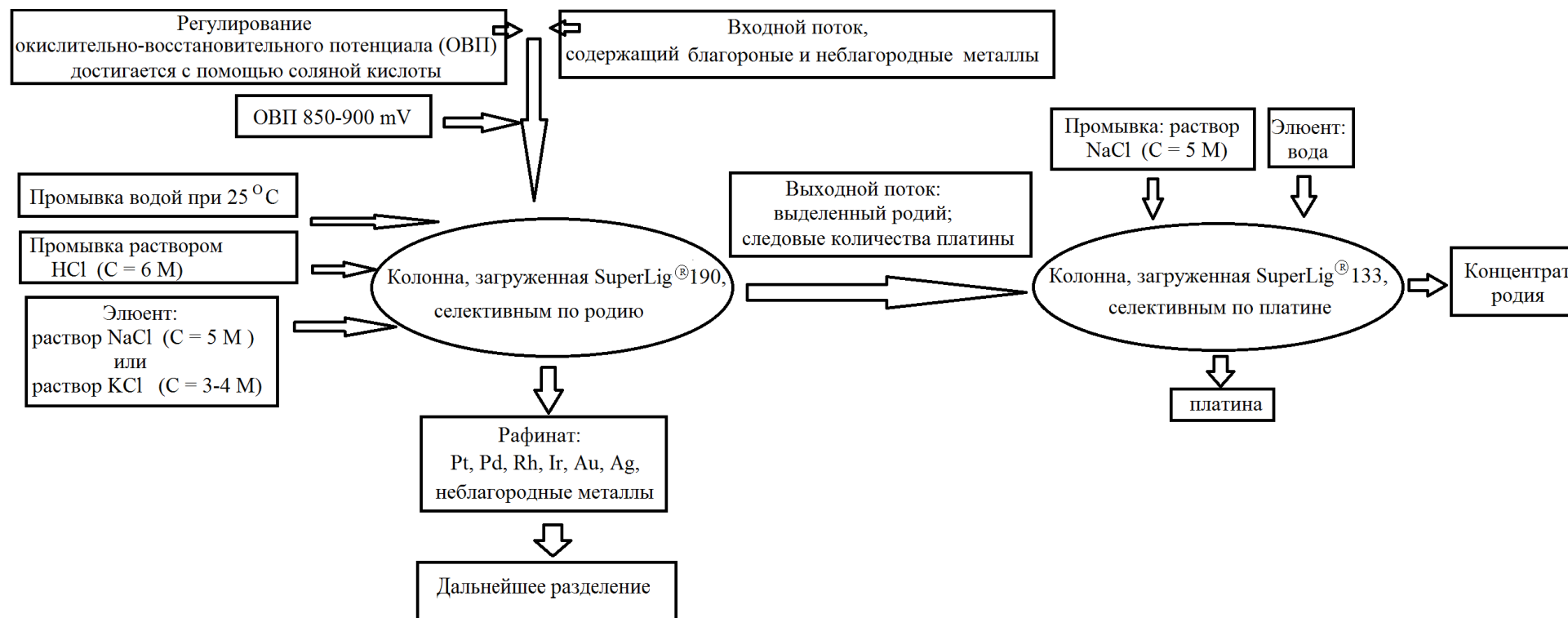


Рис. 1. Технологическая схема для селективного отделения родия от благородных и неблагородных металлов [33].

Fig. 1. Technological scheme for selective separation of rhodium from noble and base metals [33].

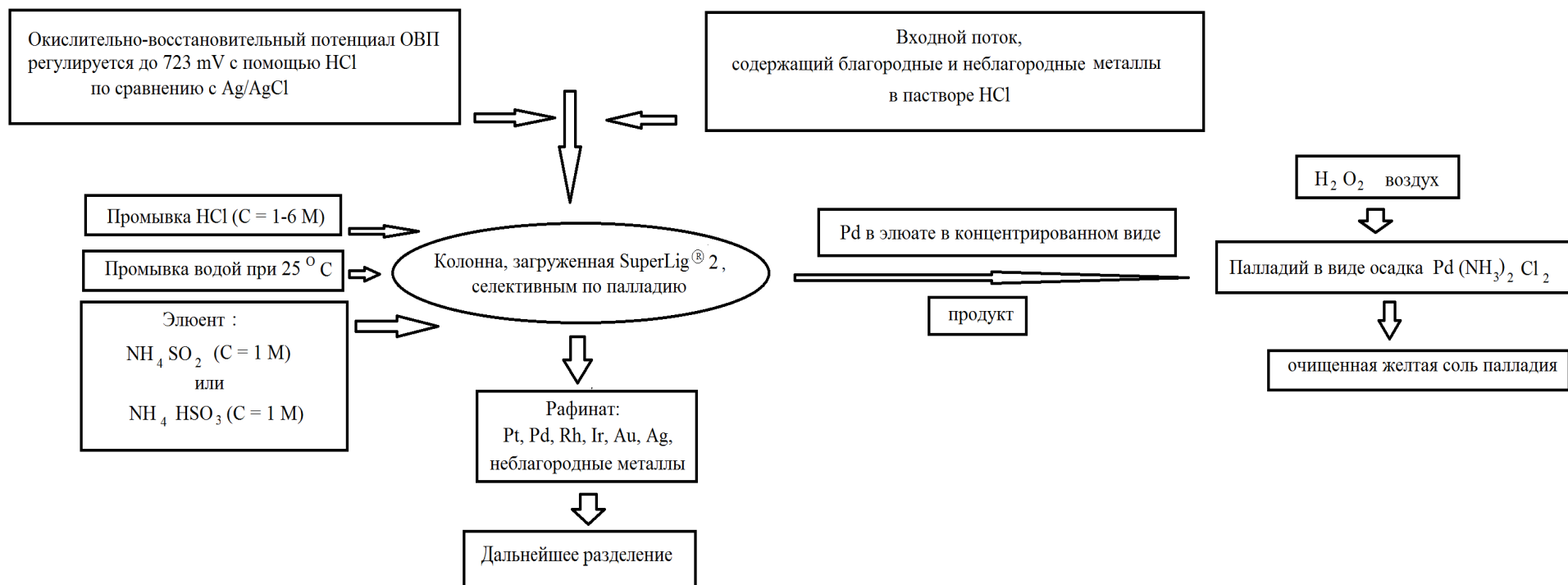


Рис. 2. Элемент технологической схемы селективного отделения палладия от благородных и неблагородных металлов [33].

Fig. 2. An element of the technological scheme for the selective separation of palladium from noble and base metals [33].

разделения БМ макроциклическими соединениями отличаются разнообразием исследовательских задач и условий проведения экспериментов.

1. О-содержащие краун-эфиры и каликс[4]резорцины

Краун-эфиры относят к числу простейших макрогетероциклов двухмерной организации, содержащих полидентатную систему эфирных атомов кислорода и связанных между собой мостиками (спейсерами), условно подразделяющимися на гибкие — метиленовые группы $[-(\text{CH}_2)_n-]$ (рис. 3а) и жёсткие — ароматические фрагменты $[-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-]$ (рис. 3б).

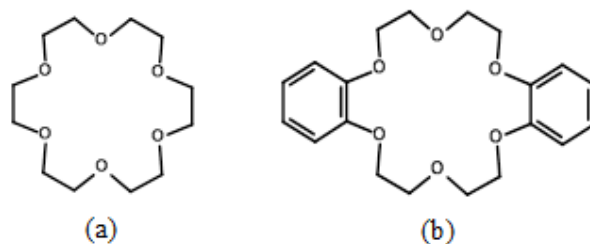


Рис. 3. Структурные формулы: (а) 18-краун-6 или **18CR6**; (б) дибензо-18-краун-6 или **DB18CR6**.

Fig. 3. Structural formulas: (a) 18-crown-6 or **18CR6**; (b) dibenzo-18-crown-6 or **DB18CR6**.

В реакциях **CR** ведут себя аналогично природным ионофорам, для которых образование комплексов обусловлено кооперативным эффектом электростатических взаимодействий и/или водородных связей, отдавая предпочтение жестким кислотам Льюиса [51, 36]. Так, в [52, 53] нами показано, что взаимодействие **18CR6** и **DB18CR6** с $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ осуществляется с образованием ионных соединений разного состава, в которых ионы K^1 и Na^1 входят в полость макроцикла с образованием катионного комплекса. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ входит в состав в качестве анионного комплекса. Выход и состав продуктов представляет собой сложную зависимость от конформационной гибкости **CR**, мольного соотношения исходных реагентов, радиуса катионов (K^1 и Na^1) и природы используемых растворителей.

В [36] авторами отмечено, что геометрическое соответствие размеров катиона и полости **CR** для оценки устойчивости комплексов срабатывает не всегда. Одной из причин многообразия образуемых одним **CR** разных по составу и строению соединений является его конформационная гибкость. Так, **18CR6** образует комплексы с Na^1 , размер, которого меньше образуемой **CR** полости [52]. Введение спейсера, одного или двух ароматических фрагментов $[-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-]$ уменьшает гибкость молекулы **CR** и приводит к большей жесткости макроцикла (рис. 3б). Поэтому в молекулах бензозамещенных **CR** уменьшается число возможных конформеров в растворе и, как следствие, наблюдаются проблемы либо с образованием соединений в растворе, либо с их выделением в твердую фазу. В [30] отмечено, что введение заместителей в бензольные кольца (*ди-трет-бутил-DB18CR6*, *дибензил-DB18CR6*) способствует усилению липофильности **CR** и его комплекса, что усиливает прочность образуемых соединений.

В [33, 32] изучалась и сравнивалась экстракция Pd^{II} , Pt^{IV} , Ir^{IV} с участием краун-эфиров **DB18CR6** и **DCH18CR6** (дициклогексил-18-краун-6). Отмечены незначительные коэффициенты экстракции в присутствии **DB18CR6** в хлороформе (CHCl_3) для Pd^{II} и Pt^{IV} ($<0,01$) при $C_{\text{HCl}} = 3-9$ М. Для Ir^{IV} (0,086–0,14) при $C_{\text{HCl}} = 3-9$ М в CHCl_3 и для Pt^{IV} (0,081–0,23), Pd^{II} (0,044–0,29), Ir^{IV} (0,58–0,57) при $C_{\text{HCl}} = 3-9$ М в дихлорэтане ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) в присутствии **DB18CR6** коэффициенты экстракции незначительно, но увеличиваются.

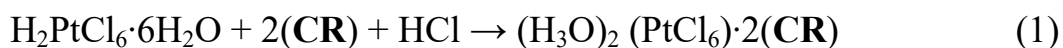
Аналогичная картина с незначительными коэффициентами экстракции наблюдается также в присутствии **DCH18CR6** для Pd^{II} ($<0,01$), Pt^{IV} (0,047–0,057), Ir^{IV} (0,01–0,05) в CHCl_3 и Pd^{II} ($<0,01$) в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ при $C_{\text{HCl}} = 3-9$ М [33, 32]. Увеличение коэффициента экстракции фиксируется для Pt^{IV} до 13.000 и Ir^{IV} до 5,1 при $C_{\text{HCl}} = 3-9$ М в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Однако в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ коэффициенты экстракции усиливаются в присутствии тиоцианата калия **KNCS** и **DCH18CR6** для Ir^{IV} и в присутствии хлорной воды и **DCH18CR6** для Pd^{II} соответственно: при $C_{\text{HCl}} = 3$ М – 81 и 4,5; при $C_{\text{HCl}} = 7$ М – 40 и 17,5; при $C_{\text{HCl}} = 9$ М – 4,8 и 5,1. Усиление экстракционных возможностей связано с возможностями комплексообразования в присутствии **KNCS** с присутствием ионных пар, например, следующего вида $[\text{DCH18CR6}\cdot\text{K}]_2^+[\text{Ir}(\text{NCS})_4]^{2-}$ [33, 32].

Авторы работы [54], изучая процессы экстракции для определения следовых количеств ионов БМ, также отмечают, что использование солянокислого раствора **DCH18CR6** в присутствие ионов Au^{III} в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ способствует образованию продукта $[\text{DCH18CR6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{AuCl}_4]^-$. Усилением кислотности среды (до 10М HCl) в присутствии ионов Pt^{IV} получен продукт с составом $[\text{DCH18CR6}\cdot\text{H}_3\text{O}]_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Для получения соединений Pd^{II} или Ag^{I} был добавлен **KSCN** и выделены комплексы с составом $[\text{DCH18CR6}\cdot\text{H}_3\text{O}]_2^+[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ или $[\text{DCH18CR6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$.

В [55] показано, что процесс экстракции Pd^{II} из различных солевых сред с использованием **DB18C6** является эндотермическим и самопроизвольным при более высокой температуре (283–313К). Лучшими растворителями являются 1,2-дихлорэтан и толуол. В присутствии металлов $\text{M} = \text{NH}_4^{\text{I}}, \text{K}^{\text{I}}, \text{Na}^{\text{I}}$ выделенные комплексы имеют состав $[\text{M}\cdot\text{DB18C6}]_2 [\text{PdCl}_4]$ и их структура многослойна. Однако только в солянокислом растворе тетрагидрофурана (ТГФ) Pd^{II} с **18CR6** образует биядерный комплекс $\{[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}\cdot 2[(\text{H}_3\text{O})(18\text{CR6})]^+\}$ [56].

При экстракции МПГ среди исследованных краун-эфиров наилучшие результаты показал **DCH18CR6**. Так, в [57] его предлагают в качестве экстрагента для извлечения Pd^{II} из солянокислых и тиоцианатных растворов, содержащих Pt^{IV} и Rh^{III} .

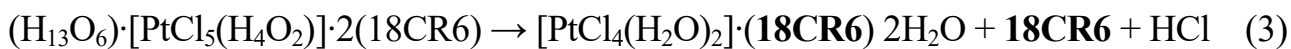
В [58] изучены условия взаимодействий шестиводного гексахлороплатината водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с **15CR5** (15-краун-5), **18CR6**, **DCH18CR6**. С добавлением небольших количеств HCl формируются продукты состава:



Образование сложного продукта, содержащего гидратированный протон $(\text{H}_{13}\text{O}_6)^+$ наблюдается с усилением кислотности среды (на примере **18CR6**):



Однако продукт нестабилен и с течением времени гидратированный протонный комплекс переходит в соединение, не содержащее гидратированные протоны, а только молекулы воды:



Образование всех вышеперечисленных соединений регулируется кислотностью среды с помощью соляной кислоты HCl и выступающей в качестве среды.

Таким образом, при использовании неводных растворителей кислотность будет влиять на процессы взаимодействия катионов и нейтральных молекул с **CR**. В [59] подробно обсуждается возможность образования соединений **CR** с молекулами различных растворителей. В частности, **CR** связываются с ацетонитрилом (MeCN), нитрометаном (MeNO_2), хлороформом (CHCl_3), водой (H_2O) за счет групп, способных образовывать водородные связи, о чем свидетельствуют характерные изменения в ИК спектрах. В продуктах с MeCN и MeNO_2 атомы водорода метильной группы направлены внутрь полости макроцикла, но разориентированы по отношению к атомам кислорода, входящих в состав **CR**. Как полагают авторы, взаимодействие в этих продуктах представляет собой комбинацию водородных связей и электростатического взаимодействия. Для соединений с молекулами H_2O характерно образование кооперативных водородных связей [60].

Очевидно, что значительную роль в процессах взаимодействия ионов металлов с **CR** играют эффекты среды вследствие существования взаимодействий молекул растворителя (разбавителя) как с молекулами «хозяина» и «гостя», так и последних друг с другом. При этом к конформационной перестройке краун-лигандов при комплексообразовании приводит не только комплексообразование, но и замена в комплексах анионов или молекул сольватированных растворителей [31, 36].

Благоприятное извлечение металла при помощи комплексообразования с краун-эфирами определяется совокупностью таких факторов, как [61]:

- структурная полость краун-эфира,
- природа атомов-доноров,
- распределение лигандов в водной фазе,
- размер катиона,
- заряд катиона,
- природа разбавителя (растворителя),
- природа противоиона.

Поэтому нельзя провести извлечение металла при помощи комплексообразования, не рассматривая эти факторы в совокупности. Например, при значительном заряде катиона наблюдается его небольшой размер, приводящий к возрастанию энергии электростатической стабилизации, поэтому диэлектрическая проницаемость растворителя (разбавителя) и растворимость краун-эфира в органической фазе важны для экстрагируемости и

селективности при экстракции (комплексобразовании) растворителем. Соотношение распределения металлов в процессе экстракции зависит как от термодинамической движущей силы комплексобразования катиона краун-эфиром, так и от сольватации катиона и противоиона органическим растворителем [62].

Так, в работе [63] исследованы экстракционные и сорбционные возможности ряда галогенпроизводных бензо- и дибензокраун-эфиров (рис. 4) – бензо-12-краун-4 (**B12CR4**) и **DB18CR6** – по отношению к ряду ионов металлов, в том числе золоту, из солянокислых растворов.

Установлено, что введение атомов брома в **DB18CR6** приводит к резкому увеличению его сорбционных свойств при извлечении золота из солянокислых водных растворов. Поскольку он образует в растворе металлокислоту, это указывает на анионообменный механизм выделения [63, 33, 64] бромпроизводными **DB18CR6**. На начальных стадиях процесса **CR** гидратируется, и молекула воды располагается в его полости. В присутствии сильных кислот ион гидроксония вытесняет воду с образованием устойчивого аддукта, стабилизированного водородными связями. В [64] показано, что неорганические катионы, способные к вытеснению иона гидроксония из полости **CR** формируют комплексы типа «гость-хозяин» и переходят из водной фазы в органическую фазу по катионообменному механизму.

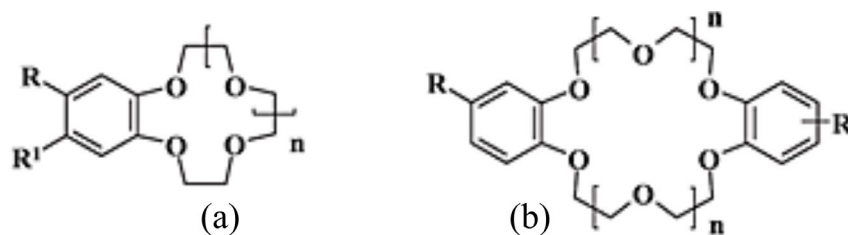


Рис. 4. Галогенпроизводные **B12CR4** (a) и **DB18CR6** (b), где **n**-выделенное этиленгликолевое (–OCCO–) звеньев. Для галогенпроизводного **B12CR4** (a): 1a) R=Br, R¹=H, n=1, 2; 2a) R=R¹=H, n=2, 3; 3a) R=Br, R¹=H, n= 2; 4a) R=R¹=Br, n=2; 5a) R=Br, R¹=H, n=3. Для галогенпроизводного **DB18CR6** (b): 1b) R=H, n=1; 2b) R=Br, n=1; 3b) R= H, n= 2; 4b) R= Br, n=2; 5b) R=I, n= 2; краун-эфиры 2b, 4b, 5b – смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

Fig. 4. Halogen derivatives of **B12CR4** (a) and **DB18CR6** (b), where **n** is the isolated ethylene glycol (–OCCO–) units. For the halogen derivative **B12CR4** (a): 1a) R=Br, R¹=H, n=1.2; 2a) R=R¹=H, n=2.3; 3a) R=Br, R¹=H, n= 2; 4a) R=R¹=Br, n=2; 5a) R=Br, R¹=H, n=3. For the halogen derivative **DB18CR6** (b): 1b) R=H, n=1; 2b) R=Br, n=1; 3b) R= H, n= 2; 4b) R= Br, n=2; 5b) R= I, n= 2; crown esters 2b, 4b, 5b – mixture of *cis*- and *trans*-isomers.

Элементы, образующие в растворах минеральных кислот ацидокомплексы, входят в анионную часть комплекса краун-эфира с ионом гидроксония и выделяются по анионообменному механизму. Аналогичные процессы протекают и в присутствии ряда изомеров **DCH18CR6**.

Таким образом, **CR**, являясь жесткими основаниями Льюиса, в реакциях отдают предпочтение жестким кислотам Льюиса. Например, Pt^{II} взаимодействует с краун-кольцом только через атом азота молекул аммиака или амина в комплексах Pt^{II} с **18CR6** [65] (рис. 5).

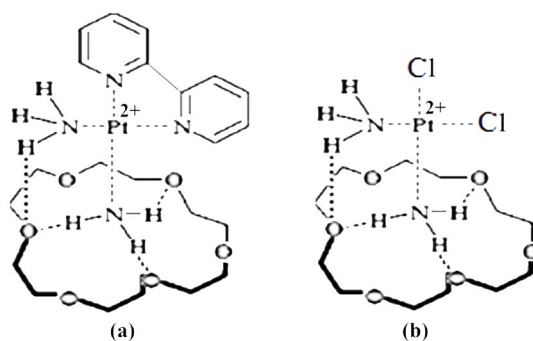


Рис. 5. Организация и характер связей в амминных (а) и аминных (б) комплексах Pt^{II} с **18CR6**.

Fig. 5. Organization and nature of bonds in Pt^{II} с **18CR6** ammine (a) and amine (b) complexes.

Однако тенденция к прямому взаимодействию может сохраняться в случае использования промежуточных кислот, к которым относится Rh^{III} [66]. Большой положительный заряд на Pt^{IV} приближает его к акцепторам класса «а» [67] по сравнению с Pt^{II} , и для Pt^{IV} является возможным вступление в реакцию с соединениями или группами, относящимися к жестким основаниям, либо занимающим промежуточное положение, например, NR_3 ($R=H, Alk, Ar$), $R-NO_2$ ($R= Alk, Ar$), RO^- ($R=H, Alk, Ar$), $\equiv P=O$ и т.п.

Ранее, в работе [68] методами кондуктометрии и электронной спектроскопии нами показано, что **18CR6** и **DB18CR6** в присутствии $RhCl_3 \cdot nH_2O$ в ацетоне (Me_2CO), $MeCN$, бутаноле (*n*-**BuOH**), этаноле (**EtOH**) образует в растворе соединения, состоящие предположительно из анионных хлорокомплексов родия и комплексов **CR** с ионами гидроксония либо молекулами растворителей. В случае повышения температуры (при температуре кипения используемого растворителя) в твердую фазу выделяются многокомпонентные трудноразделимые смеси, указывая на глубокое расщепление **CR**. Аналогичные процессы зафиксированы также при использовании $RhCl_3$. Одной из причин, на наш взгляд, является способность родия катализировать процессы расщепления простых эфирных связей [69].

Для выделения в твердую фазу стехиометрического соединения Rh^{III} нами использовался окта-2-гидроксиэтилированный каликс[4]резорцин **K[4]P¹** (рис. 6).

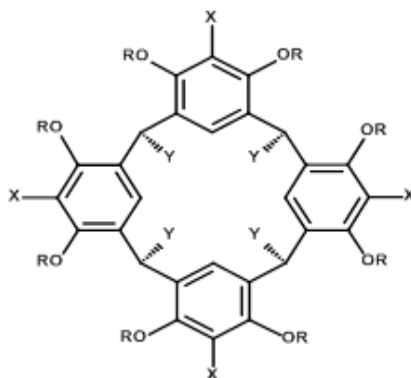


Рис. 6. Структурная формула каликс[4]резорцина **K[4]P¹** (конформация конус, *cis*-изомер): $X = H, Y = C_5H_{11}, R = CH_2CH_2OH$.

Fig. 6. Structural formula of calix[4]resorcin **C[4]R¹** (cone conformation, *cis* isomer): $X = H, Y = C_5H_{11}, R = CH_2CH_2OH$.

Нам удалось выделить тетраядерный симметричный диамагнитный металлокавитанд, образуемый внешнесферными по отношению к каликсрезорциновой матрице хелатными дихлородиоксогидроксоэтильными комплексами Rh^{III} [28], в котором гидроксоэтильные фрагменты верхнего обода молекулы закреплены шестикоординационными моноядерными хлорокомплексами Rh^{III} за счет связей с атомами кислорода; структура закреплена также с помощью системы водородных связей. Показано, что на выход продукта влияют природа растворителя и его состав.

При добавлении ацетона $K[4]P^I$ переходит в суспензию. Методами ИК спектроскопии и динамического светорассеяния [28] показано, что $K[4]P^I$ находится в этом растворителе в микрогетерогенном состоянии. Очевидно, взаимодействуя с $RhCl_3 \cdot nH_2O$, лиганд может действовать как сорбент либо как один из возможных компонентов системы молекулярного распознавания. Выход продукта (1) состава $\{KP[4]^I \cdot 4[RhCl_2]\}$ при этом составляет около 40% (табл. 1).

Таблица 1. Состав продуктов 2–11

Table 1. Product composition 2-11

Растворитель: ε; μ; исходные вещества	Состав продукта; т. пл./ т. разл, °С; выход, %; цвет
Me_2CO : 23,9; 1,47; $RhCl_3 \cdot nH_2O$, $KP[4]^I$	$\{KP[4]^I \cdot 4[RhCl_2]\}$ (1); 195/236, 40, темно-розовый
$MeCN$: 36,02; 3,44; $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$, 18CR6	$\{[2(H_3O) \cdot 4(18CR6) \cdot 2(H_2O) \cdot 2(NH_3)]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (2); -174°C; 70%; оранжевый
$C_2H_4Cl_2$: 10,36; 1,86; $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$, 18CR6	$\{[2(18CR6) \cdot 6(H_2O) \cdot 2(C_2H_4Cl_2)] \cdot [Pt(C_2H_4)]^{2+} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (3); 80/161°C; 36%; желтый
$CHCl_3$: 4,72; 1,15; $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$, 18CR6	$\{[2(H_3O) \cdot 4(18CR6) \cdot 4(H_2O) \cdot (CHCl_3)]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (4); 51/130°C; 60%; оранжевый
$MeCN$: 36,02; 3,44; $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$, DB18CR6	$\{[2(H_3O) \cdot 4(DB18CR6) \cdot 2(H_2O) \cdot 2(NH_3)]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (5); -178°C; 71%; желтый
$C_2H_4Cl_2$: 10,36; 1,86; $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$, DB18CR6	$\{[(DB18CR6) \cdot 6(H_2O)] \cdot [Pt(C_2H_4)]^{2+} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (6); -180°C; 22%; цвет зеленый
$MeNO_2$: 37,78; 3,56; $PtCl_4$, 18CR6	$\{2[PtCl_3 \cdot MeNH_2 \cdot C_6H_{12}O_4]^+ \cdot [Pt_2Cl_6]^{2-}\} \cdot H_2O$ (7); 159/183°C; 25%; черный
	$\{2[H_2Cl \cdot 18CR6]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\} \cdot 2(OH_3Cl)$ (8); -160°C; 31%; горчичный
$MeCN$: 36,02; 3,44; $PtCl_4$, 18CR6	$\{[PtCl_2 \cdot 2(MeCN) \cdot C_{10}H_{20}O_6]^{2+} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\} \cdot 2(MeCN) \cdot (H_2O)$ (9); -160°C; 47%; желтый
	$\{3[H_3O \cdot 18CR6]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-} \cdot [PtCl_3 \cdot MeCN] \cdot 2(MeCN)\} \cdot 3(MeCN)$ (10); 152/169°C; 33%; оранжевый
$MeNO_2$: 37,78; 3,56; $PtCl_4$, DB18CR6	$\{[4((MeNH_3) \cdot (DB18CR6 - CH_2CH_2Cl))]^+ \cdot [PtCl_3(OH)]^{2-} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\} \cdot H_2O$ (11), 154/173°C; 31%; горчичный

При проведении реакции в хлороформно-ацетоновой среде, используемый $\mathbf{K[4]P^1}$ растворяется в хлороформе полностью и, взаимодействуя с $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, растворенным в ацетоне, при нагревании ($t = 50\text{--}54^\circ\text{C}$, перемешивание 1,5 ч.; нахождение в реакционной среде 60 ч), образует только 17% продукта виде высокодисперсного осадка. Остальные 25% продукта выделяются при t ниже 0°C из бензола. Таким образом, использование $\mathbf{K[4]P^1}$ как предполагаемого сорбента либо компонента системы молекулярного распознавания, наилучшим образом проходит в ацетоновой среде. При этом продукты реакции с RhCl_3 , PtCl_4 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляют собой только многокомпонентные трудноразделимые смеси.

Роль иона металла и воды в составе исходного неорганического соединения при взаимодействиях с $\mathbf{18CR6}$ или $\mathbf{DB18CR6}$ мы изучили [70–72] (табл. 1) на хлоридных системах Pt^{IV} .

Нами было показано, что при взаимодействиях PtCl_4 и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\mathbf{18CR6}$ и $\mathbf{DB18CR6}$ наблюдается тенденция к разрыву простых эфирных связей. Однако в твердую фазу выделяются продукты со стехиометрическим составом в зависимости от свойств используемых растворителей и лигандов. Процессы изучались в инертной атмосфере с использованием апротонных безводных растворителей (MeNO_2 , MeCN , $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CHCl_3), выбранных в качестве модельных для проведения исследований вследствие их различий по значениям диэлектрической проницаемости (ϵ), дипольного момента (μ) и разной устойчивостью к кислотам. Выделен ряд аддуктов (продукты **2–11**) со стехиометрическим составом (табл. 1). Выход целевых продуктов составляет от 25 до 70%.

В работе [70] нами показано, что при взаимодействиях $\mathbf{18CR6}$ и $\mathbf{DB18CR6}$ с $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также в CHCl_3 с $\mathbf{18CR6}$ наблюдается образование катионных комплексов краун-эфиров с ониевыми ионами или молекулами воды (продукты **2–6**) в присутствии безводных MeCN и $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (табл. 1). При этом нами отмечено, что взаимодействие PtCl_4 с $\mathbf{18CR6}$ в безводных MeNO_2 или MeCN сопровождается параллельным образованием двух типов продуктов [71–72] (табл. 1).

В первый тип продуктов входят катионные комплексы $\mathbf{18CR6}$ с ониевыми ионами (соединения **7**, **9**); во второй тип продуктов входят катионные комплексы платины с подандами, представляющими продукты частичного расщепления $\mathbf{18CR6}$ (соединения **8**, **10**).

Для второго типа комплексов наблюдается бидентатная координация подандов $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ к Pt^{IV} с образованием катионного *металлоцикла* за счет связей $\text{O} \rightarrow \text{Pt}$ с концевыми атомами кислорода. PtCl_4 с $\mathbf{DB18CR6}$ образует продукт (**11**) стехиометрического состава только в MeNO_2 (табл. 1) [71–72]. Анионная часть выделенных продуктов (**2–11**) представлена моно-и/или полиядерными хлорокомплексами платины. Выход продуктов **2–11** определяется природой и свойствами растворителей и исходных соединений. Например, в MeNO_2 для продуктов **7**, **8**, **11** выход не превышает 25–30%, в MeCN для продуктов **9**, **10** выход неравномерный (25 и 47%), косвенно указывая на расщепление макроциклов (табл. 1).

В случае продуктов **2–4** (табл. 1) на выход влияет конформационная подвижность **18CR6**. При этом сольватирующая способность растворителя не является определяющей. Однако при участии **DB18CR6** в реакциях с $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ высокая сольватирующая способность ацетонитрила способствует высокому выходу продукта **5**. При этом отмечено образование многокомпонентных трудноразделимых смесей с отсутствием молекул **CR** (по данным ИК спектроскопии) при взаимодействиях: PtCl_4 с **18CR6** в $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и с **DB18CR6** в MeCN и $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с **DB18CR6** в CHCl_3 [70–72]. Таким образом, мы показали, что **18CR6** и **DB18CR6** могут быть использованы для выделения Pt^{IV} из многокомпонентных растворов. Для выделения Rh^{III} может быть использован **K[4]P¹**. Это хорошо согласуется с данными [70–71].

2. Краун-эфиры и каликс[4]резорцины, функционализированные аминокфрагментами.

В процессах выделения, концентрирования и разделения при использовании различных методов (**SX**, **IX** и **MRTTM**) большое значение придается соединениям, содержащим аминокгруппы. Поскольку даже при низких концентрациях хлоридов в растворах БМ аминоксодержащие соединения могут эффективно участвовать в реакциях замещения лигандов, образуя ионные пары [73, 2, 5, 21, 39–42, 10–13].

В [74] сообщается о тестировании экстракции синтетических растворов Pd^{II} и Pt^{IV} из водного раствора на основе HCl с использованием краун-эфира с включенным в его состав производным хитозана в CHCl_3 . Аминофункциональная часть хитозана является эффективной для поглощения ионов БМ путем образования ионных пар. Увеличение концентрации HCl ведет к снижению извлечения из-за конкуренции катионов обоих металлов за ионы гидроксония. Отмечено, что кинетика поглощения катионов очень медленная (~2 часа) в отличие от обычной экстракции. Наблюдалась повышенная селективность в отношении Pd^{II} по сравнению с Pt^{IV} .

В работе [75] авторами показана эффективность использования синергической технологии **SX** для разделения Pd , Pt и Rh при совместном действии аминоксодержащих экстрагентов (Аламин 304 и Аламин 336) и **18CR6**, **DCH18CR6**, **DB18CR618**, **B15CR5**. Отмечено, что коэффициент синергического усиления (**SEF**) для платины при использовании смесей Аламин 336 с **18CR6**, **DCH18CR6**, **DB18CR6**, **B15CR5** показал быструю кинетику (достижение равновесия экстракции в течение одной минуты). Самое высокое значение **SEF** (~3) получено в смеси (Аламин 336 + **18CR6**) и при высоком уровне кислотности (10 М HCl). Последовательность **SEF** для исследуемых смесей следующая: (Аламин 336 + **18CR6**) > (Аламин 336 + **DCH18CR6**) > (Аламин 336 + **DB18CR6**) > (Аламин 336 + **B15C5**). Для родия самые высокие значения **SEF** (соответственно 4,3 и 3,44) дает смесь (Аламин 336 + **B15C5**) и (Аламин 336 + **DB18CR6**) при 0,1 М HCl , что указывает на низкий потенциал данных систем для разделения платины и родия.

При этом авторы в [75] отмечают, что для **18CR6**, **DCH18CR6**, **DB18CR6**, **B15CR5** (бензо-15-краун-5) эффективность извлечения родия и платины при использовании только **CR** определяется соответственно следующими рядами: **DC18CR6 > B15CR6 > 18CR6 > DB18CR6** и **18CR6 > DC18CR6 > B15CR6 > DB18CR6**. Извлечение платины увеличивается с увеличением кислотности до 5,0 М HCl (~96%) для **18CR6** и 7 М HCl (77%) для **DC18CR6**; **B15CR6** и **DB18CR6** обеспечивают низкую степень извлечения (0÷25%). **DC18CR6** показывает самый высокий процент извлечения родия (~56%) при кислотности 10 М HCl. В **B15CR6**, **18CR6** и **DB18CR6** степень извлечения увеличивается с повышением кислотности, но она ниже 50%.

В работе [28] мы показали, что аминифункционализованные **K[4]P** (рис. 7) в присутствии $RhCl_3 \cdot nH_2O$ и $[Rh_2(AcO)_4 \cdot 2H_2O]$ в ацетоне и этаноле образуют продукты со стехиометрическим составом с относительно высокими выходами (табл. 2), что может быть использовано для выделения родия в методиках SX, IX и MRT™.

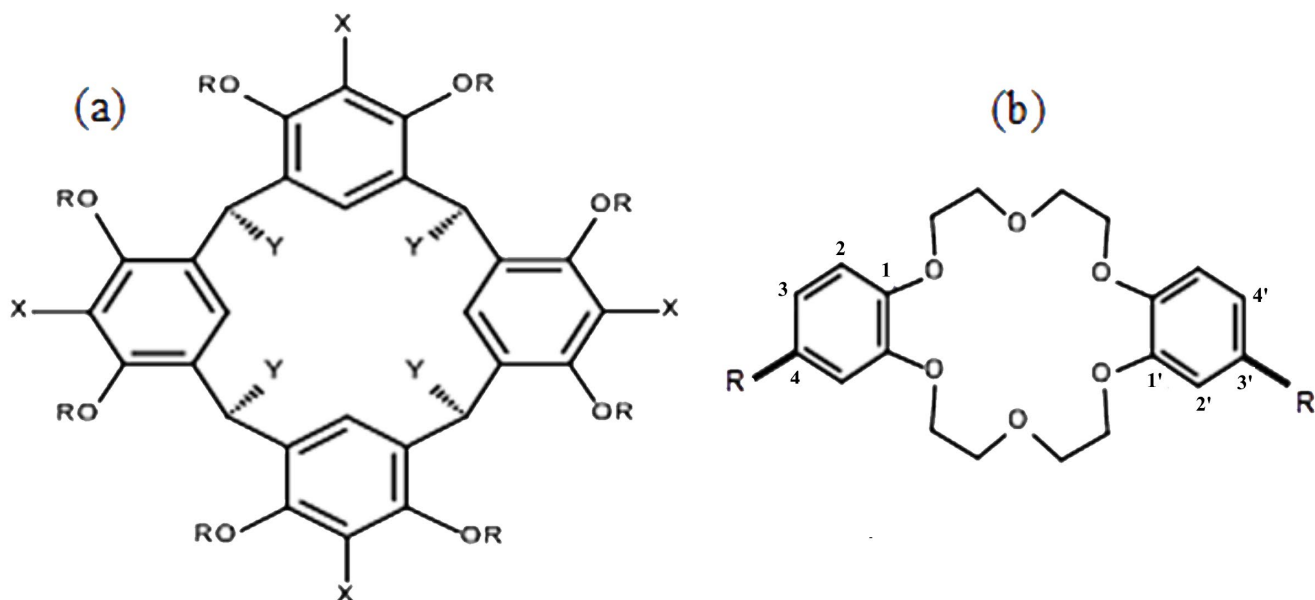


Рис. 7. Структурные формулы: (а) **K[4]P²** – X = CH₂N(Me)₂, Y = Ar или Ar–(Me), R = H; **K[4]P³** – X = CH₂N(Et)₂, Y = Ar или Ar–(Me), R = H; **K[4]P⁴** – X = H, Y = Ar–N(Me)₂, R = H; (конформация конус, *cis*-изомер); (б) *cis*-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6} или **CR¹** {R = NH₂}.

Fig. 7. Structural formulas: (a) **C[4]R²** – X = CH₂N(Me)₂, Y = Ar or Ar–(Me), R = H; **C[4]R³** – X = CH₂N(Et)₂, Y = Ar or Ar–(Me), R = H; **C[4]R⁴** – X = H, Y = Ar–N(Me)₂, R = H; (cone conformation, *cis*-isomer); (b) *cis*-4,3'-bis(diamino)biphenyl-18-crown-6 or **CR¹** {R = NH₂}.

Одной из причин разного состава и строения соединений **15–25** является разные свойства растворителей: Me₂CO в отличие от EtOH образует с молекулами **K[4]P** как «эндокомплексы», так и «экзокомплексы» [76]. Следовательно, в процессе образования продуктов внутренняя полость лигандов в растворе может быть ассоциирована с молекулами Me₂CO и недоступна для комплексообразования. Однако молекулы Me₂CO могут не входить в состав конечного продукта, т.к. растворитель имеет низкую температуру кипения и в процессе выделения и сушки вещества испаряется.

Донорные свойства аминов по отношению к протону и ионам металлов симбатны, что в конечном итоге влияет на ход реакции и на состав выделенных в ходе реакции продуктов.

Таблица 2. Состав продуктов 12–19

Table 2. Product composition 12–19

Растворитель: ε; μ; исходные вещества	Состав и № продукта,	T _{пл} /T _{разл} (°C), выход (%), цвет
EtOH: 24,55; 1, 68; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ²	{К[4]P ² ·[Rh ₄ Cl ₁₂ (OH ₂) ₄]} (12)	200/212, 50, бордово- коричневый
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ²	{К[4]P ² ·4[Rh ^{III} (O ₂) ⁻ 2(Cl ⁻)]} (13)	218/243, 46, бордовый
Me ₂ CO, 23,9; 1,47; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ²	{4Me ₂ CO·К[4]P ² ·2[Rh ₂ (AcO) ₄]} (14)	– / 250, 58, малиновый
EtOH: 24,55; 1, 68; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ²	{К[4]P ² ·4[Rh ₂ (AcO) ₄]·4EtOH} (15)	– /230, 55, бордово- малиновый
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ³	{4Me ₂ CO·К[4]P ³ ·2[Rh ₂ (AcO) ₄]} (16)	– /235, 70, фиолетовый
EtOH: 24,55; 1, 68; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ³	{К[4]P ³ ·4[Rh ₂ (AcO) ₄]·4EtOH} (17)	– /265, 60, лиловый
EtOH: 24,55; 1, 68; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ⁴	{К[4]P ⁴ ·4[Rh ₂ (AcO) ₄]} (18)	275/330, 75, черный
EtOH + CHCl ₃ : –; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], CR ¹ .	{CR ¹ ·[Rh ₂ (AcO) ₄]CR ¹ } _n ·(n+2)H ₂ O·nEtOH (19)	237°С, 30, красно- фиолетовый

Проведенные нами исследования по распределению размеров частиц осадков аминсодержащих К[4]P² и К[4]P³ в используемых растворителях методом динамического светорассеяния (рис. 8–9) позволяют объяснить состав полученных нами продуктов 12-18. В частности, К[4]P² в EtOH образует в основном частицы со средними размерами от 600 до 900 нм (рис. 8а–8б), характерными для микрогетерогенных систем.

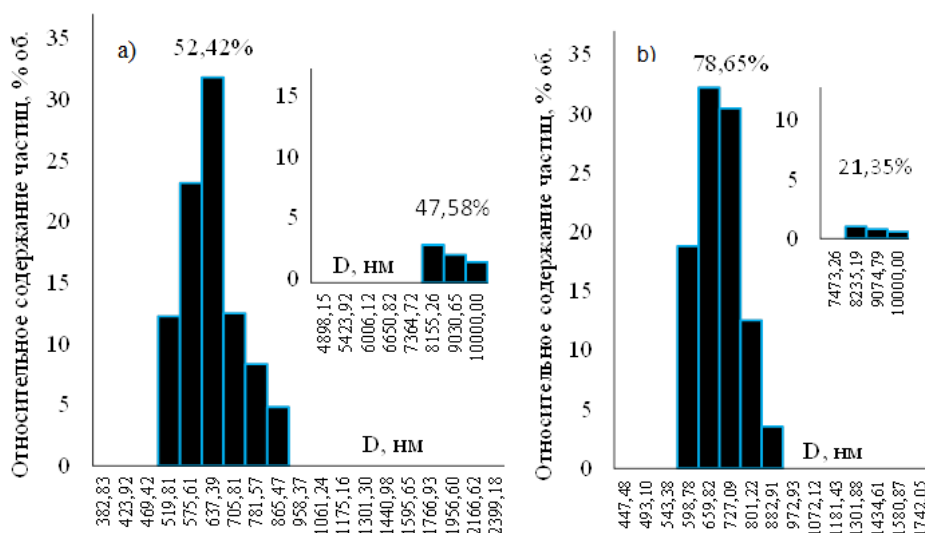


Рис. 8. Гистограммы распределения частиц по размерам в системе «К[4]P² – EtOH» до перемешивания (а) и после перемешивания (б) ультразвуком.

Fig. 8. Histograms of particle size distribution in the «C[4]R² – EtOH» system before mixing (a) and after mixing (b) with ultrasound.

Из-за низкой растворимости К[4]P² в Me₂CO исследования проводились в смешанной системе «H₂O–Me₂CO» (80 об.%) и без перемешивания ультразвуком (рис. 9а) в растворе наблюдаются в основном частицы с D~512 нм (89%). После обработки ультразвуком (рис. 9б) наблюдается укрупнение частиц до D ~ (1059–1514 нм). С увеличением в системе содержания Me₂CO до 95 об. % поведение К[4]P² аналогичное. Таким образом, сильные ионизирующие свойства Me₂CO способствует образованию сложных ассоциатов и агрегатов.

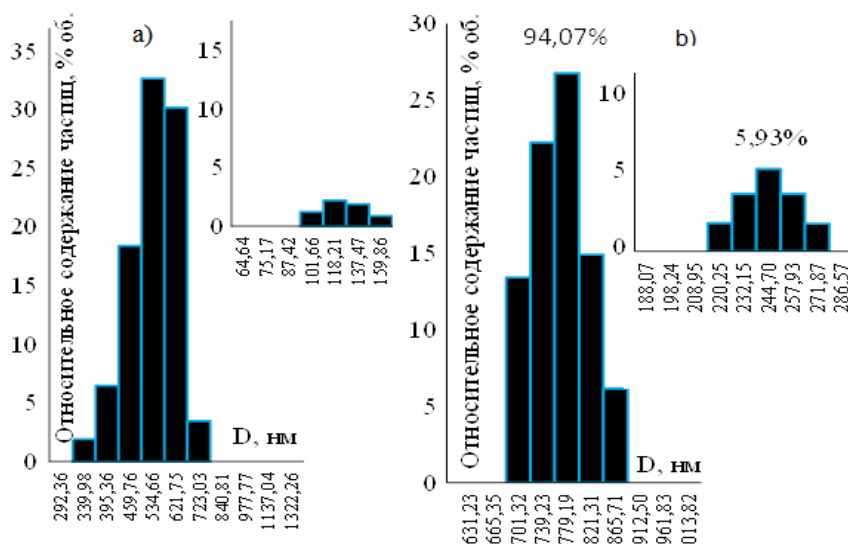


Рис. 9. Гистограммы распределения частиц по размерам в системе «К[4]P² – Me₂CO – H₂O» до перемешивания (а) и после перемешивания (б) ультразвуком.

Fig. 9. Histograms of particle size distribution in the «C[4]R² – Me₂CO – H₂O» system before mixing (a) and after mixing (b) by ultrasound.

Поведение $\mathbf{K[4]P}^2$ в Me_2CO объясняется тем, что атомы водорода аминогрупп обобществляются, образуя цвиттер-формы (по данным квантовохимических расчетов) [77]. Me_2CO как ионизирующий апротонный растворитель взаимодействует с разными группами:



Энергия водородных связей для несимметричных молекул и групп невысокая (до 25 кДж/моль), поэтому Me_2CO способствует отрыву атома водорода от протонированного атома азота в аминогруппах. Данные факты способствуют образованию в основном гетеромолекулярных ассоциатов.

Результаты, полученные для соединений $\mathbf{K[4]P}^2$ (рис. 8–9) и $\mathbf{K[4]P}^3$ близкие. Вследствие этого длина углеводородного радикала в аминогруппах (Me, Et) практически не влияет на процессы ассоциации и/или самоассоциации для фрагментов $\text{CH}_2\text{-N}(\text{Me}_2)$ и $\text{CH}_2\text{-N}(\text{Et}_2)$.

В $\mathbf{K[4]P}^4$ наблюдается преимущественное протонирование аминогрупп нижнего обода и диссоциация гидроксогрупп верхнего обода [78]. Это обуславливает его самоассоциацию по типу «голова к хвосту» в Me_2CO и EtOH за счет электростатического взаимодействия. Более сильные ионизирующие свойства Me_2CO способствуют образованию двухкомпонентных агрегатов с участием молекул растворителей, о чем свидетельствует постепенное возрастание электропроводности. Склонность к образованию межмолекулярных водородных связей между молекулами растворителя способствует образованию однородной монодисперсной среды в EtOH . Неводная среда способствует укрупнению ассоциатов $\mathbf{K[4]P}^4$.

Для сравнения в [28] нами проведены модельные исследования с помощью *цис*-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6 $\{\mathbf{CR}^1\}$ (рис. 7b), образующим в присутствии $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ в твердой фазе соединение (19) – со стехиометрическим составом $\{\mathbf{CR}^1[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\mathbf{CR}^1\}_n \cdot (n+2)\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{EtOH}$ (табл. 2). Отличием соединения 19 от соединений 14–18 является его низкая устойчивость. В модельных исследованиях в присутствии $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуемые в твердой фазе продукты являются высокодисперсными смесями нестехиометрического состава.

Таким образом, аминифункционализованные каликс[4]резорцины могут быть представлены как сорбционный материал или как один из элементов системы молекулярного распознавания, в котором каликсрезорциновая матрица служит основой, на которую химически привиты аминогруппы. \mathbf{CR}^1 в данном качестве сможет выступать при извлечении из растворов, содержащих $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$. Однако обычно технологические растворы, содержащие остатки соединений родия, переводятся в хлоридные растворы Rh^{III} . Таким образом, данные соединения являются потенциальными представителями для извлечения $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ и Rh^{III} .

Следует отметить работу [79], в которой приводится вариант выделения в твердофазном виде устойчивого комплекса при помощи стабилизации протонированного аминотилированного $\mathbf{K[4]P}$ с помощью аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

3. Краун-эфиры и калекс[4]резорцины, функционализированные фосфорсодержащими фрагментами

Некоторый объем результатов по экстракции благородных металлов Р-содержащими краун-эфирами приведен в [32] по работам конца 20 века (рис. 10).

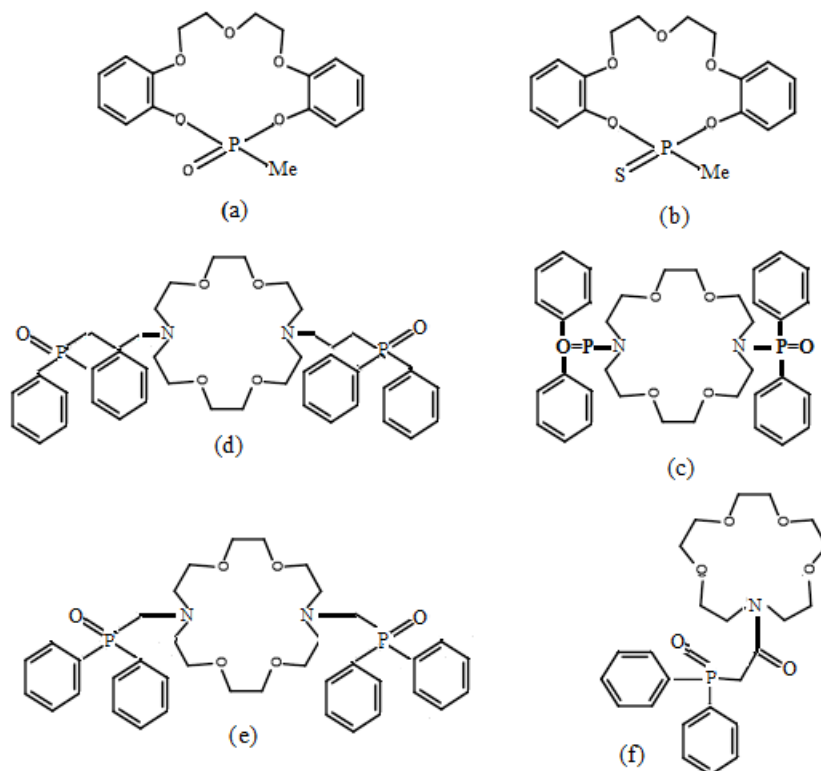


Рис. 10. Структурные формулы: РО-содержащий краун-эфир (а); PS-содержащий краун-эфир (b); РО-функционализированные азакраун-эфиры – (c), (d), (e), (f).

Fig. 10. Structural formulas: PO-containing crown ether (a); PS-containing crown ether (b); PO-functionalized azacrown esters – (c), (d), (e), (f).

В частности, показано, что дибензо-краун-эфиры, содержащие фосфонильные фрагменты (рис.10а–10b) непосредственно как элемент краун-кольца, выступают как обычные немакроциклические фосфорсодержащие экстрагенты с координацией ионов металлов за счет неподеленной пары электронов атома фосфора. Степень извлечения ионов металлов, например, Pd^{II} менее 0,05%, но при введении тиофосфонильной группы (рис. 10b) координация протекает за счет неподеленной электронной пары атома серы. Степень извлечения незначительна, но повышается для Pd^{II} и Ag^{I} : соответственно до 2,10% и 2,44% в интервале рН 1–12 при концентрации Pd^{II} в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Степень извлечения из азотнокислых растворов при содержании в них Pd^{II} равном $5 \cdot 10^{-4}$ М составляет ~ 90÷95% при использовании азакраун-эфиров, содержащих также донорные атомы фосфора в функциональных группах (рис 10с–10f). Отмечено, что удаление фосфорильной группы от атомов азота для РО-азакраун-эфира (рис. 10d) или непосредственное присоединение к макроциклической полости для РО-азакраун-эфира (рис. 10с) приводит к

снижению извлечения Pd^{II} . Извлечение Pd^{II} при участии РО-азакраун-эфира (рис. 10е), высокое $\sim 90\%$, что авторы связывают с близким расположением к фторильной группе.

Следует отметить работы [32, 80], в которых представлены комплексы Pt^{II} и Pd^{II} с краун-эфиром, содержащим в кольце два атома фосфора (рис. 11а). Однако фосфан, представленный на рисунке 11b, образует внешнесферный по отношению к краун-кольцу комплекс с Pt^{II} и Pd^{II} [81].

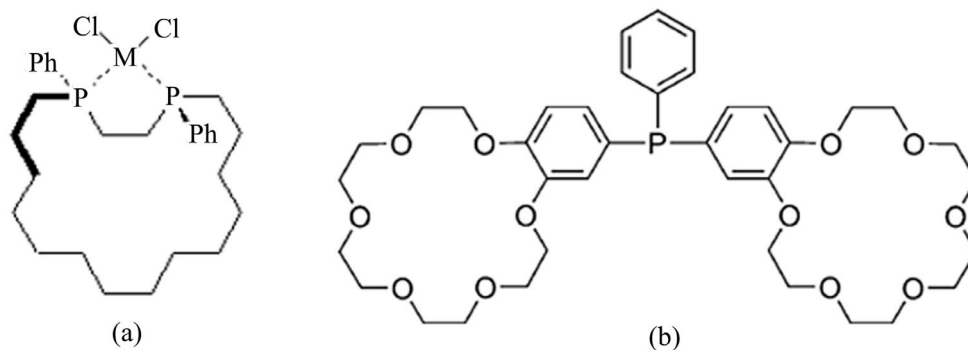


Рис. 11. Структурные формулы: комплексы Pt^{II} и Pd^{II} с P^{III} -функционализированным краун-эфиром (а); P^{III} -содержащий краун-эфир (b).

Fig. 11. Structural formulas: Pt^{II} and Pd^{II} complexes with P^{III} -functionalized crown ether (a); P^{III} -containing crown ether (b).

Таким образом, связи (P–C) затрудняют окислительную деструкцию лиганда, делая возможным использование **CR**, содержащих в краун-кольце только гетероатомы кислорода, для выделения продукта реакции в твердофазном виде. Например, нами отмечено [28], что *транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 (**CR**², рис. 12а) в модельных реакциях с $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ в этанольной среде и с $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в этанольно-хлороформной среде позволяет выделить продукты со стехиометрическим составом с относительно высокими выходами (табл. 3).

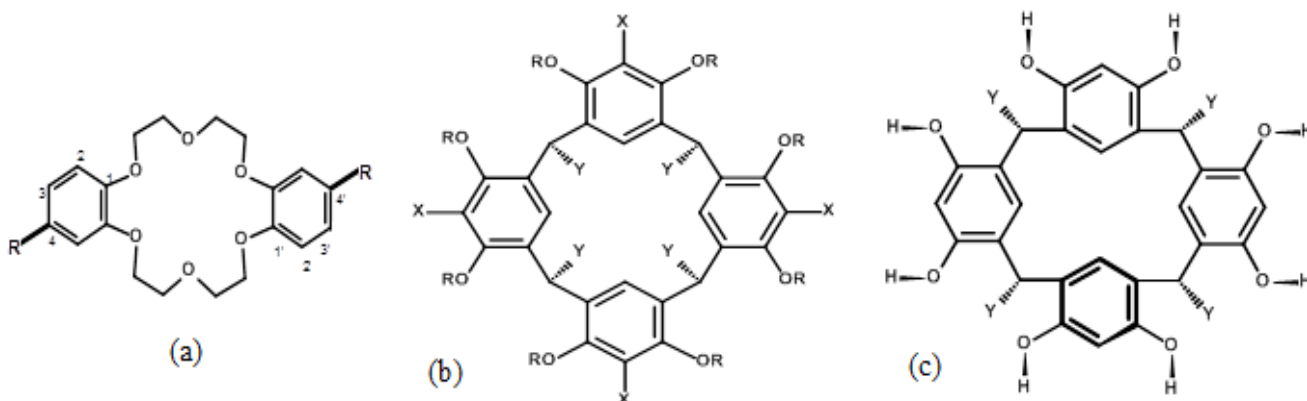


Рис. 12. Структурные формулы: (а) *транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 или **CR**² { $\text{R} = \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ }; (b) **C[4]R**⁵ – $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$, $\text{R} = \text{H}$ (конформация конус, *цис*-изомер); (c) **C[4]R**⁶ – $\text{Y} = \text{Ar}-\text{PPh}_2$ (конформация кресло, *транс*-изомер).

Fig. 12. Structural formulas: (a) *trans*-4,4'-bis(diethoxyphosphoryl)biphenyl-18-crown-6 or **CR**² { $\text{R} = \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ }; (b) **C[4]R**⁵ – $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{Ar}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$, $\text{R} = \text{H}$ (cone conformation, *cis*-isomer); (c) **C[4]R**⁶ – $\text{Y} = \text{Ar}-\text{PPh}_2$ (conformation of the chair, *trans*-isomer).

Таблица 3. Состав продуктов 20–29

Table 3. Product composition 20–29

Растворитель: ε; μ; Исходные вещества	Состав и № продукта,	T _{пл} /T _{разл} (°C), выход (%), цвет
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ⁵	{К[4]P ⁵ ·4(RhCl ₄)·К[4]P ⁵ } (20):	195/215°C, 30, темно- коричневый
EtOH: 24,55; 1, 68; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ⁵	{К[4]P ⁵ ·(Rh ₂ Cl ₆)} (21)	150/212, 71, коричневый
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ⁵	{К[4]P ⁵ ·2[Rh ₂ (AcO) ₄]} (22)	-/235, 60, светло- коричневый
EtOH: 24,55; 1, 68; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ⁵	{К[4]P ⁵ ·[Rh ₂ (AcO) ₄]} (23)	200/275, 54, коричневый
EtOH + CHCl ₃ : – RhCl ₃ ·nH ₂ O, CR ²	{[RhCl ₄ (OH ₂)]·[(H ₃ O ⁺) ₂ (CR ²)·[RhCl ₄ (OH ₂)]} _n (24)	226, 44, темно- коричневый
EtOH: 24,55; 1, 68. [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], CR ²	{[Rh ₂ (AcO) ₄]·[(H ₂ O) ₂ (CR ²)·[Rh ₂ (AcO) ₄]} _n (25)	200/210, 47, голубой
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ⁶	{К[4]P ⁶ ·4[Rh ^{III} (O ₂ ⁻) ₂ (Cl ⁻)]} (26)	-/250, 70, желто- коричневый
EtOH: 24,55; 1, 68; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ⁶	{К[4]P ⁶ ·[Rh ₂ Cl ₆]} (27)	200/260, 57, коричневый
Me ₂ CO или EtOH. PtCl ₄ , КР[4] ⁶	{К[4]P ⁶ ·2[PtCl ₄]} (28)	155/220, 58, желто- коричневый
Me ₂ CO или EtOH. [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ⁶	{К[4]P ⁶ ·2[Rh ₂ (AcO) ₄]} (29)	-/245, 52, желто- коричневый

Наши исследования [28, 82] показали, что высокий выход твердофазных продуктов наблюдается и в модельных реакциях РО-функционализированного (КР[4]⁵) (рис. 12b) и P^{III}-функционализированного КР[4]⁶ (рис. 12c) с [Rh₂(AcO)₄·2H₂O] и с RhCl₃·nH₂O в этанольной и ацетоновой средах. КР[4]⁵ образует гетеромолекулярные агрегаты в Me₂CO. В EtOH в основном образуются ассоциаты между молекулами КР[4]⁵. Размер образуемых ассоциатов в этаноле колеблется в пределах 9989÷10000 нм; в Me₂CO размер агрегатов 1036÷1058 нм. Данные факты позволяют отнести соединение в Me₂CO и EtOH к микрогетерогенным системам [83].

Также можно отметить ряд работ [84–86] по комплексообразованию P^{III}-функционализированных каликс[4]резорцинов с Pt^{II}, Au^I, Ag^I с образованием кавитандов (рис. 13a, 13d, 13e) или разветвленных структур (рис. 13b, 13c).

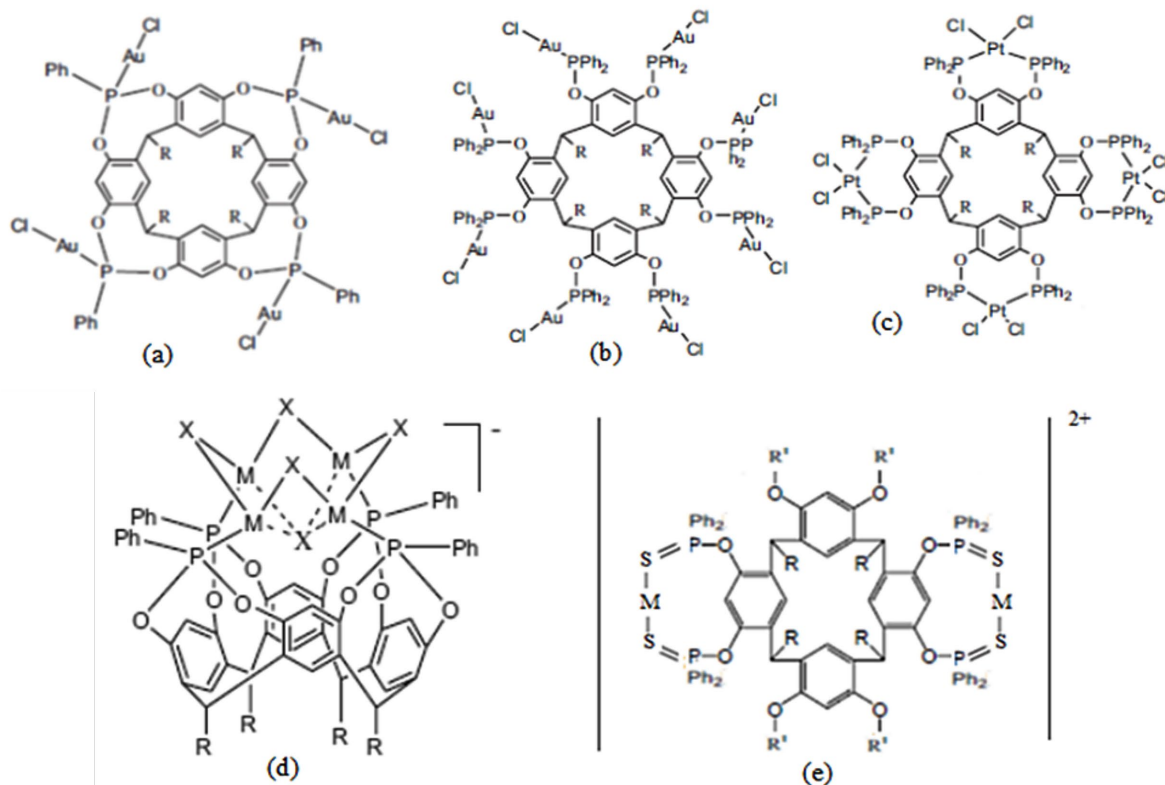


Рис. 13. Структурные формулы комплексов Pt^{II} , Au^I , Ag^I с P^{III} и $P^{III}S$ -функционализированными каликс[4]резорцинами по данным [83–85].

Fig. 13. Structural formulas of Pt^{II} , Au^I , and Ag^I complexes with P^{III} and $P^{III}S$ -functionalized calix[4]resorcins according [83–85].

Близкие или аналогичные продукты получены с Pd^{II} , Ag^I и Rh^I в [87–89]. Очевидно, лиганды, образующие подобные соединения и структуры, могут также при определенных условиях выступать как экстрагенты, сорбенты либо молекулы-лиганды в методах SX, IX и MRT™.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благородные металлы являются критически важными стратегическими ресурсами для функционирования современной экономики, поэтому актуальным является выявление взаимосвязи между прогнозированием добычи, процессом переработки, ценой и сбытом [2]. Анализ литературных данных показывает, что для достижения высокой степени извлечения и разделения благородных металлов используются различные химические соединения и методы. При этом у каждого из используемых методов (осаждение, SX, IX, MRT™) есть свои недостатки и преимущества.

На примере результатов наших исследований по выходам твердых целевых продуктов – соединений родия и платины с O-, N-, P-содержащими краун-эфиром и каликс[4]резорцинами в неводных средах, а также обзора научной литературы по современному состоянию аффинажа БМ, показана возможность эффективного использования макрогетероциклов в процессах выделения, концентрирования и разделения благородных металлов.

Применение краун-эфиров и каликс[4]резорцинов в промышленном аффинаже благородных металлов пока ограничено из-за сложности их синтеза. В обзоре мы подчеркнули преимущества этих сложных соединений. Их использование способствует соблюдению принципов «зеленой химии» и «зеленой инженерии» при выделении, концентрировании и разделении БМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Cotton S.A. (1997). *Chemistry of Precious Metals*. London : Blackie Academic & Professional.
2. Pianowska K., Kluczka J., Benke Gr., Goc K., Malarz J., Ochmański M., & Leszczyńska-Sejda K. (2023). Solvent Extraction as a Method of Recovery and Separation of Platinum Group Metals. *Materials (MDPI)*, 16(13). <https://doi.org/10.3390/ma16134681>.
3. Rzelewska-Piekut M., & Regel-Rosocka M. (2019). Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III) and Rh(III) from model chloride solutions by liquid-liquid extraction with phosphonium ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 212, 791–801. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.091>.
4. Nguyen Th. H., Sonu Ch. Ho, & Lee M. S. (2016). Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 164, 71-77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>.
5. Jha M. K., Gupta D., Lee J., Kumar V., & Jeong J. (2014). Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review. *Hydrometallurgy*, 142, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>.
6. Бардыш А. В., Высотина А. Е., Калинин Р. Г., Трошкина И. Д. (2024). Сорбция платиновых элементов углеродным композитом из солянокислого раствора аффинажного производства. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 24(4), 520–529. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12408>.
7. Высотина А. Е., Слепченко Г. Б. (2023). Изучение сорбции ионов платины, палладия и родия на углеродном сорбенте. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 23(5), 848–857. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11719>.
8. Боднарь Н. М., Буслаева Т. М., Эрлих Г. В., Марютина Т. А., Копылова Е. В., Мингалев П. Г. (2021). Сорбция комплексов иридия нанесенными ионными жидкостями. *Журнал неорганической химии*, 66(4), 586–593.
9. Losev V, Elzufev E, Borodina E, Buyko O, Maznyak N, & Trofimchuk A. (2021). Silicas Chemically Modified with Sulfur-Containing Groups for Separation and Preconcentration of Precious Metals Followed by Spectrometric Determination. *Minerals (MDPI)*, 11(5), 481 <https://doi.org/10.3390/min11050481>.
10. Izatt S. R., Izatt R. M., Bruening R. L., Krakowiak C. E., & Navarro L. (2023). Platinum group metals: highly selective separations by MRT™ (molecular recognition technology™). *IPMI Journal (The International Precious Metals Educational & Scientific Foundation)*. 4, 77–116. <https://www.researchgate.net/deref/mailto%3Aisizatt%2540ibcmrt.com%3Fsubject%3DIPMI%2520Journal%2520Question? tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxyY2F0aW9uliwicGFnZSI6InB1YmxyY2F0aW9uIn19> (дата обращения 06.07.25).
11. Izatt R. M., Izatt S. R., Izatt N. E., Krakowiak K. E., Bruening R. L., & Navarro L. (2015). Industrial applications of molecular recognition technology to separations of platinum group

- metals and selective removal of metal impurities from process streams. *Green chemistry*, 17(4), 2236–2245. <https://doi.org/10.1039/C4GC02188F>.
12. Rahman I. M. M., Begum Z. A., & Hasegawa H. (2013). Selective separation of elements from complex solution matrix with molecular recognition plus macrocycles attached to a solid-phase: A review. *Microchemical Journal*, 110, 485–493. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.06.006>.
 13. Izatt S. R., Bruening R. L., Izatt N. E. (2012). Metals Separations and Recovery in the Mining Industry. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 64(11), 1279–1284. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-012-0452-8>.
 14. Sinisalo P., & Lundström M. (2018). Refining Approaches in the Platinum Group Metal Processing Value Chain – A Review. *Metals (MDPI)*, 8(4), 203–214. <http://dx.doi.org/10.3390/met8040203>.
 15. *Макроэкономический прогноз на 2025–2027 года*. Евразийский банк развития: Декабрь, 2024. <https://eabr.org/analytics/ceg-quarterly-reviews/makroekonomicheskiy-prognoz-2025-2027/> (дата обращения 23.07.2025).
 16. PGM Market Report Johnson Matthey. <https://matthey.com/media/2025/johnson-matthey-publishes-2025-pgm-market-report>. (дата обращения 28.06.2025).
 17. Cowley, A. (2023). PGM Market Report May 2023. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 67 (3), 361–363. <https://doi.org/10.1595/205651323X16856083453770>.
 18. *Обзор рынка МПГ от компании «Норникель» за 2024*. <https://kn51.ru/2024/12/10/nornikel-predstavil-novyj-obzor-rynka-metallov-2/> (дата обращения 20.07.2025).
 19. Platinum 2013. <https://technology.matthey.com/content/journals/10.1595/147106713X668974>. (accessed 22.07.2025).
 20. Xu B., Li Zh., Zha G., Liu D, Yang B., & Jiang W. (2025). Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: Review of conventional techniques and vacuum metallurgy. *Resources, Conservation and Recycling*, 215, 108103. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.108103>.
 21. Hosseinzadeh M., & Petersen J. (2024). Recovery of Pt, Pd, and Rh from spent automotive catalysts through combined chloride leaching and ion exchange: A review. *Hydrometallurgy*, 228, 106360 <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106360>.
 22. Akcil A., Vegliò F., Ferella F., Okudan M. D. & Tuncuk A. (2015). A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. *Waste Management*, 45, 420–433. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>.
 23. Ding Yu., Zhang Sh., Liu B., Zheng H., Chang Chein-chi, & Ekberg. Ch. (2019). Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 284–298. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>.
 24. Nakhjiri A. T., Sanaeepur H., Amooghin A. E., & Shirazi M. M. A. (2022). Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental sustainability: A critical review. *Desalination*, 527, 115510. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115510>.
 25. Дрогобужская С. В., Широкая А. А., Соловьев С. А. (2019). Сорбционное извлечение платиновых металлов из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов волокнами ФИБАН. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 62(11), 117–125.
 26. Бодуэн А. Я., Петров Г. В., Диаките М. Л. Л., Богинская А. С., Спыну А. Ю. (2013). Концентрирование благородных металлов при переработке шлакопылевых отходов сульфидных руд. *Записки горного института*, 202, 164–166.
 27. Хлуднева А.С., Карпов С.И., Реснер Ф.В, Селменев В.Ф. (2021). Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 21(5), 669–680. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>.
 28. Гусева Е. В., Фесик Е. В. (2024). Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия с супрамолекулами. *Химическая безопасность*, 8(1), 52–91. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26004>.

29. Fujii S., & Sakurai K. (2021). Structural analysis of an octameric resorcinarene self-assembly in toluene and its morphological transition by temperature. *J. Phys. Chem. Lett.*, 12(28), 6464–6468. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01978>.
30. Fujii S., Miyake R., de Campo L., Lee J. H., Takahashi R., & Sakurai K. (2020). Structural polymorphism of resorcinarene assemblies. *Langmuir*, 36(22), 6222–6227. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00861>.
31. Lakshmanan V. I., & Vijayan S. A. (2018). Review on Application of Crown Ethers in Separation of Rare Earths and Precious Metals. *Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy*. P. 1913-1930. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_159.
32. Волчкова Е. В., Буслаева Т. М., Мищикина Е. А., Громов С. П. (2013). Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями. Москва: МИТХТ.
33. Якшин В. В., Вилкова О. М., Тананаев И. Г., Мясоедов Б. Ф. (2010). Селективная экстракция платины, иридия и палладия макроциклическими эндорцепторами из солянокислых растворов. *Российский химический журнал*, LIV(3). 56–60.
34. Буслаева Т. М., Крылова Е. А., Волчкова Е. В., Громов С. П., Дмитриева С. Н. (2009). Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями. *Изв. вузов. Цветная металлургия*, 50(5), 28–36.
35. Паладян В. Э., Буртенко Л. М., Авласович Л. М., Андрианов А. М. (1987). Экстракция ацидокомплексов палладия(II) дибензо-18-краун-6 и его производными. *Журн. неорг. химии*, 32(2), 737–740.
36. Цивадзе А. Ю., Варнек А. А., Хуторский В. Е. (1991). Координационные соединения металлов с краун-лигандами. Москва: Наука.
37. Борбат В. Ф., Шиндлер А. А. (2008). Химия и химическая технология металлов платиновой группы. Омск: Изд-во Омского Гос. Ун-та.
38. Sole K. C., Mooiman M. B., Hardwick E. (2018). Ion exchange in hydrometallurgical processing: an overview and selected applications. *Sep. Purif. Rev.*, 47(2), 159–178. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1354304>.
39. Nikoloski A. N., Ang K. L., & Li D. (2015). Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins. *Hydrometallurgy*, 152, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>.
40. Won S. W., & Yun Y. S. (2013). Recovery of metallic palladium from hydrochloric acid solutions by a combined method of adsorption and incineration. *Chem. Eng. J.*, 218, 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.052>.
41. Kononova O., Melnikov A., Borisova T., & Krylov A. (2011). Simultaneous ion exchange recovery of platinum and rhodium from chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 105(3–4), 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.009>.
42. Gaita R., Al-Bazi S. J. (1995). An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters. *Talanta*, 42(2), 249–255. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(94\)00246-O](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)00246-O).
43. Ge T., He J. D., Xu L., Xiong Y. H., Wang L., Zhou X. W., Tian Y. P., & Zhao Z. (2023). Recovery of platinum from spent automotive catalyst based on hydrometallurgy. *Rare Metals*, 42(4), 1118–1137. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02236-2>.
44. Colombo C., Oates C. J., Monhemius A. J., & Plant J.A. (2008). Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. *Geochem.: Explor., Environ., Anal.*, 8(1), 91–101 <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-151>.
45. Bernardis F. L., Grant R. A., & Sherrington D.C. (2005). A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polym.*, 65(3), 205–217. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011>.
46. Nikoloski A.N., & Ang K. L. (2014). Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 35(6), 369–389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>.

47. Le Roux C., & Kriek R. (2019). A detailed spectrophotometric investigation of the stability constants of $[\text{PdCl}_n(\text{OH})_{4-n}]^{2-}$ and $[\text{PdBr}_n(\text{OH})_{4-n}]^{2-}$ ($n=0-4$). *Hydrometallurgy*, 186, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.009>.
48. Hubicki Z., & Wołowicz A. (2009). A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of palladium (II) complexes from acidic chloride media. *J. Hazard. Mater.*, 164(2–3), 1414–1419. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.053>.
49. Melnikov A., Kononova O., Pavlenko N., & Krylov A. (2012). Ion exchange equilibria in simultaneous extraction of platinum (II, IV) and rhodium (III) from hydrochloric solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 86, 1018–1024.
50. Kononova O., Goncharova E., Melnikov A., Kashirin D., Kholmogorov A., & Konontsev S. (2010). Ion exchange recovery of rhodium (III) from chloride solutions by selective anion exchangers. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 28 (3), 388–402. <https://doi.org/10.1080/07366291003684196>.
51. Gokel G. W., Leevy W. M., & Weber M. E. (2004). Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models. *Chemical Reviews*, 104(5), 2723–2750. <https://doi.org/10.1021/cr020080k>.
52. Гусева Е. В., Хасаншин Р. А., Бусыгина Т. Е., Половняк В. К., Яркова Э. Г., Юсупов Р. А. (2004). Взаимодействие PtCl_4 и Na_2PtCl_6 с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в различных растворителях. *Журн. общей химии*, 74(7), 1217–1218.
53. Гусева Е. В., Бусыгина Т. Е., Грачева Л. С., Половняк В. К., Хасаншин Р. А., Яркова Э. Г., Юсупов Р. А. (2001). Исследование комплексообразования гексахлороплатината калия с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в ацетонитриле. *Журн. общей химии*, 71(2), 217–221.
54. Samagong C. T., & Nonoo T. (2002). Use of dicyclohexано-18-crown-6 to separate traces of silver(I) from potassium thiocyanate in hydrochloric acid media, and determination of the silver by atomic absorption spectrometry. *Anal Bioanal. Chem.*, 373(8), 856–862. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1375-y>.
55. Al-Shirify A. N., Kadhim K. H., & Al-Kriamy A. A. (2005). Liquid – liquid Extraction of Palladium by Dibenzo-18-Crown-6 from Salt's Media. *Iraqi National Journal of Chemistry*, 20, 521–528.
56. Chenevert R., Chamberland D., Simard M., & Brisse F. (1989). Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid: $[\text{18-crown-6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{18-crown-6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{InCl}_4]^-$, $[\text{18-crown-6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^-$. *Canad. J. Chem.*, 67, 32–36. <http://dx.doi.org/10.1139/v89-006>.
57. Gu Guoband, Cheng Fei, & Zhang Zhenmin (1993). Semi Industrial test on co-extraction separation of Pt and Pd by petroleum sulfoxides. *In: Proc. of ISEC' 93*. London; N.Y.: Els. Appl. Science (pp. 196–201).
58. Steinborn D., Gravenhorst O., Hartung H., & Baumeister U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of $[\text{H}_{13}\text{O}_6]\cdot[\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)]\cdot 2(18\text{CR}6)$: a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.*, 36(10), 2195–2199. <https://doi.org/10.1021/ic9614780>.
59. Баранников В. П. Гусейнов С. С., Вьюгин А. И. (2002). Молекулярные комплексы краун-эфиров в кристалле и растворах. *Коорд. химия*, 28(3), 163–172.
60. Buschmann H. J. (1986). The macrocyclic and cryptate effect. Complexation of protons by noncyclic polyethers and crown ethers in acetonitrile. *Inorg. Chim. Acta*, 118(1), 77–80. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86410-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86410-5).
61. Tummler B, Maass G, Weber E, Wehner E, Vögtle F (1977). Noncyclic crown-type polyethers, pyridinophane cryptands and their alkali metal ion complexes: Synthesis, complex stability and kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(14), 4683–4690. <https://doi.org/10.1021/ja00456a026>.
62. McDowell W. J. (1988). Crown Ethers as Solvent Extraction Reagents: Where do We Stand? *Separation Science and Technology*, 23(12–13), 1251–1268. <https://doi.org/10.1080/01496398808075628>.

63. Якшин В. В., Вилкова О. М., Плужник-Гладырь С. М., Котляр С. А. (2010). Краун-эфир в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов. *Макрогетероциклы*, 3(2–3), 114–120. <http://dx.doi.org/10.6060/mhc2010.2-3.114>.
64. Якшин В. В. (2002). Структурно-химические особенности процессов экстракции краун-эфирами. *Координационная химия*, 28(10), 742–750.
65. Colquhoun, H. M., Lewis, D. F., Stoddart, J. F., & Williams, D. J. (1983). Crown ethers as second-sphere ligands. The interaction of transition-metal amines with 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (4), 607–613. <https://doi.org/10.1039/DT9830000607>.
66. Шульпин, Г. Б. (1988). *Органические реакции, катализируемые комплексами металлов*. Москва: Наука.
67. Ливингстон, С. (1978). *Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины*. Москва: Мир.
68. Гусева, Е. В., Идиятуллова З. З., Давлетшина Л. Ф. (2019). Исследование лигандных свойств краун-эфиров (18-краун-6 и дибензо-18-краун-6) при взаимодействиях с $RhCl_3 \cdot nH_2O$ в апротонных и протонных растворителях. *Тенденции развития науки и образования*, 6(48), 59–62. <https://doi:10.18411/lj-03-2019-130>.
69. Блюм, И. (1993). Каталитические системы «галогенид металла – четвертичная аммониевая соль» как катализаторы разнообразных органических процессов. От гомогенных ионных пар до капсулированных в стекло катализаторов. *Изв. АН. Сер. хим.*, (10), 1697–1705.
70. Гусева Е. В., Фесик Е. В. (2022). Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с аквагексахлороплатинатом водорода в органических апротонных средах. *Химическая безопасность*, 6(1), 85–105. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21006>.
71. Гусева Е. В., Хасаншин Р. А., Зинкичева Т. Т., Яркова Э. Г., Половняк В. К. (2007). Изучение взаимодействия $PtCl_4$ с 18-краун-6 в апротонных растворителях (нитрометане, ацетонитриле и 1,2-дихлорэтаноле). *Журн. общей химии*, 77 (11), 1805–1815.
72. Гусева Е. В., Хасаншин Р. А., Бусыгина Т. Е., Антонова Л. В., Егоров Г. В. (2006). Особенности взаимодействия $PtCl_4$ и дибензо-18-краун-6. *Вестник Удмурт. Гос. Университета. Серия «Химия»*, (8), 157–162.
73. Симанова С.А., Бурмистрова Н. М., Афонин М. В. (2006). Химические превращения соединений палладия в сорбционных процессах. *Российский химический журнал*, 1(4), 19–25.
74. Dhakal R. P., Oshima T., & Baba Y. (2009). Synthesis of unconventional materials using chitosan and crown ether for selective removal of precious metal ions. *World. Acad. Sci. Eng. Tech.*, 56, 204–208.
75. Jyothi R., & Lee J. Y. (2016). The role of macrocyclic compounds in the extraction and possible separation of platinum and rhodium from chloride solutions. *Scientific Reports*, 6, 27668. <https://doi.org/10.1038/srep27668>.
76. Rudkevich D.M. (2002). Nanoscale Molecular Containers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75(3), 393–413. <https://doi.org/10.1246/bcsj.75.393>.
77. Гусева Е.В., Морозов В.И., Зинкичева Т.Т., Волошина А.Д., Гришин Е.И. (2012). Комплексы родия(III) с N-функционализированным каликс[4]резорцином. *Журн. общей химии*, 82(8), 1233–1243.
78. Гусева Е. В., Буслаева Т. М., Гришин Е. И., Зинкичева Т. Т. Влияние растворителей на протолитические и агрегационные свойства аминометилированного каликс[4]резорцина. *Макрогетероциклы*, 8(4), 415–423. <http://dx.doi.org/10.6060/mhc151081g>.
79. Коновалов А. И., Антипин И. С., Мустафина А. Р., Соловьева С. Е., Подъячев С. Н. (2004). Дизайн и ионофорные свойства ряда макроциклических лигандов на основе каликсаренов. *Коорд. химия*, 30(4), 243–262.

80. Morisali Y., Imoto H., Tsurui K., & Chujo Y. (2009). Practical synthesis of P-stereogenic diphosphacrowns. *Org. Lett.*, 11(11), 2241–2244. <https://doi.org/10.1021/o1900504e>.
81. Fresneda J. de Jesús E., Gómez-Sal P., & López Mardomingo C. (2005). Synthesis of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes with Crown Ether Phosphane Ligands: Stille Coupling of Aryl Iodides in Water. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005 (8), 1468–1476. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400906>.
82. Гусева Е. В., Фесик Е. В. (2024). Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия и платины с Р(III)-производными каликс[4]резорцинов. *Химическая безопасность*, 8(2), 78–110. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27006>.
83. Гусева Е. В., Буслаева Т. М., Половняк В. К. (2016). Комплексообразование родия с фосфорилсодержащим каликс[4]резорцином. *Журн. неорг. химии*, 61 (11), 1490–1499.
84. Puddephatt, R. J. (2011). Montreal Medal Award Lecture – Coordination Chemistry of Molecular Bowls: Ligands and Their Complexes Derived from Resorcinarenes. *Canad. J. Chem.*, 84, 1505–1514. <http://dx.doi.org/10.1139/v06-155>.
85. Sliwa W., & Deska M. (2008). Calixarene complexes with metal ions. *J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 60 (1), 87–127. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.104>.
86. Eisler D. J., Puddephatt R. J. (2006). Structure and dynamics of tetrakis(thiophosphinato)resorcinarene complexes of silver(I), gold(I), and palladium(II). *Inorg. Chem.*, 4, 45(18), 7295–7305. <https://doi.org/10.1021/ic060865z>.
87. Eisler D. J., & Puddephatt R. J. (2005). Tetraphosphinite resorcinarene complexes: silver(I) capsule complexes. *Inorg. Chem.*, 44(13), 4666–4678. <https://doi.org/10.1021/ic050095b>.
88. Нифантьев Э. Е., Масленникова В. И., Горюхина С. Е., Васянина Л. К., Лысенко К. А., Антипин М. Ю. (1998). Синтез и структурные особенности тетраядерных родиевых комплексов амидофосфито- и фосфитокавитандов. *Изв. АН, сер. хим.*, (10), 1852–1858.
89. Буслаева Т. М., Громов С. П., Сидоренко Н. И. (2006). Комплексообразование палладия (II) с макрогетероциклическими лигандами. *Российский химический журнал*, L(4), 26–35.

References:

1. Cotton, S.A. (1997). *Chemistry of Precious Metals*. London : Blackie Academic & Professional.
2. Pianowska, K., Kluczka, J., Benke, Gr., Goc, K., Malarz, J., Ochmański, M., & Leszczyńska-Sejda, K. (2023). Solvent Extraction as a Method of Recovery and Separation of Platinum Group Metals. *Materials (MDPI)*, 16(13). <https://doi.org/10.3390/ma16134681>.
3. Rzelewska-Piekut, M., & Regel-Rosocka, M. (2019). Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III) and Rh(III) from model chloride solutions by liquid-liquid extraction with phosphonium ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 212, 791–801. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.091>.
4. Nguyen, Th. H., Sonu, Ch. Ho, & Lee, M. S. (2016). Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 164, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>.
5. Jha, M. K., Gupta, D., Lee, J., Kumar, V., & Jeong J. (2014). Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review. *Hydrometallurgy*, 142, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>.
6. Berdysh, A.V., Vysotina, A. E., Kalinin, R. G., & Troshkina, I. D. (2024). Sorption of platinum elements to carbon composites from a hydrochloric acid solution of refining production. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 24(4), 520–529 (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12408>.
7. Vysotina, A. E., & Slepchenko, G. B. (2023). Study of sorption of platinum, palladium and rhodium ions on a carbon sorbent. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 23(5), 848–857 (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11719>.

8. Bodnar, N. M., Buslaeva, T. M., Erlikh, G. V., Maryutina, T. A., Kopylova E. V. & Mingalev, P. G. (2021). Sorption of Iridium Complexes with Supported Ionic Liquids. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 66(4), 586–593. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040045>.
9. Losev, V., Elsufov, E., Borodina, E., Buyko, O., Maznyak, N., & Trofimchuk, A. (2021). Silicas Chemically Modified with Sulfur-Containing Groups for Separation and Preconcentration of Precious Metals Followed by Spectrometric Determination. *Minerals (MDPI)*, 11(5), 481 <https://doi.org/10.3390/min11050481>.
10. Izatt, S. R., Izatt, R. M., Bruening, R. L., Krakowiak, C. E., & Navarro, L. (2023). Platinum group metals: highly selective separations by MRT™ (molecular recognition technology™). *IPMI Journal (The International Precious Metals Educational & Scientific Foundation)*, 4, 77–116. https://www.researchgate.net/deref/mailto%3Aizatt%2540ibcmrt.com%3Fsubject%3DIPMI%2520Journal%2520Question?_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uliwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIn19 (accessed 06.07.25).
11. Izatt, R. M., Izatt, S. R., Izatt, N. E., Krakowiak, K. E., Bruening, R. L., & Navarro, L. (2015). Industrial applications of molecular recognition technology to separations of platinum group metals and selective removal of metal impurities from process streams. *Green chemistry*, 17(4), 2236–2245. <https://doi.org/10.1039/C4GC02188F>.
12. Rahman, I. M. M., Begum, Z. A., & Hasegawa, H. (2013). Selective separation of elements from complex solution matrix with molecular recognition plus macrocycles attached to a solid-phase: A review. *Microchemical Journal*, 110, 485–493. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.06.006>.
13. Izatt, S. R., Bruening, R. L., & Izatt, N. E. (2012). Metals Separations and Recovery in the Mining Industry. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 64(11), 1279–1284. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-012-0452-8>.
14. Sinisalo, P., & Lundström, M. (2018). Refining Approaches in the Platinum Group Metal Processing Value Chain – A Review. *Metals*, 8(4), 203–214. <http://dx.doi.org/10.3390/met8040203>.
15. *Macroeconomic forecast for 2025–2027*. Eurasian Development Bank: December, 2024 (in Russ.). <https://eabr.org/analytics/ceg-quarterly-reviews/makroekonomicheskiiy-prognoz-2025-2027/> (accessed 23.07.2025).
16. PGM Market Report Johnson Matthey. <https://matthey.com/media/2025/johnson-matthey-publishes-2025-pgm-market-report>. (accessed 28.06.2025).
17. Cowley, A. (2023). PGM Market Report May 2023. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 67(3), 361–363. <https://doi.org/10.1595/205651323X16856083453770>.
18. An overview of the MPG market from Norilsk Nickel in 2024 (in Russ.). <https://kn51.ru/2024/12/10/nornikel-predstavil-novyj-obzor-rynka-metallov-2/> (accessed 20.07.2025).
19. Platinum 2013. <https://technology.matthey.com/content/journals/10.1595/147106713X668974>. (accessed 22.07.2025).
20. Xu, B., Li, Zh., Zha, G., Liu, D., Yang, B., & Jiang, W. (2025). Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: Review of conventional techniques and vacuum metallurgy. *Resources, Conservation and Recycling*, 215, 108103. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.108103>.
21. Hosseinzadeh, M., & Petersen, J. (2024). Recovery of Pt, Pd, and Rh from spent automotive catalysts through combined chloride leaching and ion exchange: A review. *Hydrometallurgy*, 228, 106360 <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106360>.
22. Akcil, A., Vegliò, F., Ferella, F., Okudan, M. D., & Tuncuk, A. (2015). A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. *Waste Management*, 45, 420–433. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>.

23. Ding, Yu., Zhang, Sh., Liu, B., Zheng, H., Chang, Chein-chi, & Ekberg., Ch. (2019). Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 284–298. <https://doi.org/10.1016/j.rescomrec.2018.10.041>.
24. Nakhjiri, A. T., Sanaeepur, H., Amooghin, A. E., & Shirazi, M. M. A. (2022). Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental sustainability: A critical review. *Desalination*, 527, 115510. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115510>.
25. Drohobuzhskaya, S. V., Shirokaya, A. A., & Solov'ev, S.A. (2019). Sorption extraction of platinum metals from acidic chloride-sulfate and sulfate solutions using FIBANE fibers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 62(11), 117–125 (in Russ.).
26. Boduen, A. Ya., Petrov, G. V., Diakite, M. L., Boginskaya, A. S., & Spynu, A. Yu. (2013) Concentration precious metals in processing slagwastes of sulfide ores. *Zapiski Gorn. In-ta (Journal of Mining Institute)*, 202, 164–167 (in Russ.).
27. Khludneva, A. S., Karpov, S. I., Ressler, F., & Selmenev, V. F. (2021). Structure and sorption properties of mesoporous silicas synthesized by varying the temperature and silicon base. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 21(5), 669–680 (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>.
28. Guseva, E. V., & Fesik, E. V. (2024). Comparative assessment of the composition and properties of rhodium compounds with supramolecules. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(1), 52–91 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26004>.
29. Fujii, S., & Sakurai, K. (2021). Structural analysis of an octameric resorcinarene self-assembly in toluene and its morphological transition by temperature. *J. Phys. Chem. Lett.*, 12(28), 6464–6468. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01978>.
30. Fujii, S., Miyake, R., de Campo, L., Lee, J. H., Takahashi, R., Sakurai, K. (2020). Structural polymorphism of resorcinarene assemblies. *Langmuir*, 36(22), 6222–6227. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00861>.
31. Lakshmanan, V. I., & Vijayan, S. A. (2018). Review on Application of Crown Ethers in Separation of Rare Earths and Precious Metals. *Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy*. P. 1913–1930. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_159.
32. Volchkova, E. V., Buslaeva, T. M., Mishchikhina, E. A., & Gromov, S. P. (2013). *Extraction of precious metals by macrocyclic compounds*. Moscow: MITHT (in Russ.).
33. Yakshin, V. V., Vilkova, O. M., Tananaev, I. G., & Myasoedov, B. F. (2010). Selective extraction of platinum, iridium and palladium by macrocyclic receptors from hydrochloric acid solutions. *Russian Chemical Journal*, LIV(3). 56–60 (in Russ.).
34. Buslaeva, T. M., Krylova, E. A., Volchkova, E. V., Gromov, S. P., & Dmitrieva, S. N. (2009). Extraction of precious metals by macrocyclic compounds. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*, 50(5), 28–36 (in Russ.).
35. Paladian, V. E., Butenko, L. M., Avlasovich, L. M., & Andrianov, A. M. (1987). Extraction of acid complexes of palladium(II) dibenzo-18-crown-6 and its derivatives. *J. Neorg. Chem.*, 32(2), 737–740 (in Russ.).
36. Tsivadze, A. Yu., Varnek, A. A., & Khutorsky, V. E. (1991). *Coordination compounds of metals with crown ligands*. Moscow: Science (in Russ.).
37. Borbat, V. F., & Shindler, A. A. (2008). *Chemistry and chemical technology of platinum group metals*. Omsk: Omsk Publishing House The State Un-ta (in Russ.).
38. Sole, K. C., Mooiman, M. B., & Hardwick, E. (2018). Ion exchange in hydrometallurgical processing: an overview and selected applications. *Sep. Purif. Rev.*, 47(2), 159–178. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1354304>.
39. Nikoloski, A. N., Ang, K. L., & Li, D. (2015). Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins. *Hydrometallurgy*, 152, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>.

40. Won, S. W., & Yun, Y. S. (2013). Recovery of metallic palladium from hydrochloric acid solutions by a combined method of adsorption and incineration. *Chem. Eng. J.*, 218, 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.052>.
41. Kononova, O., Melnikov, A., Borisova, T., & Krylov, A. (2011). Simultaneous ion exchange recovery of platinum and rhodium from chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 105 (3–4), 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.009>.
42. Gaita, R., & Al-Bazi, S. J. (1995). An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters. *Talanta*, 42 (2), 249–255. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(94\)00246-O](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)00246-O).
43. Ge, T., He, J. D., Xu, L., Xiong, Y. H., Wang, L., Zhou, X. W., Tian, Y. P., & Zhao, Z. (2023). Recovery of platinum from spent automotive catalyst based on hydrometallurgy. *Rare Metals*, 42(4), 1118–1137. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02236-2>.
44. Colombo, C., Oates, C. J., Monhemius, A. J., & Plant, J.A. (2008). Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. *Geochem.: Explor., Environ., Anal.*, 8(1), 91–101 <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-151>
45. Bernardis, F. L., Grant, R. A., & Sherrington, D.C. (2005). A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polym.*, 65(3), 205–217. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011>.
46. Nikoloski, A.N., & Ang, K. L. (2014). Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 35(6), 369–389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>.
47. Le Roux, C., & Kriek, R. (2019). A detailed spectrophotometric investigation of the stability constants of $[\text{PdCl}_n(\text{OH})_{4-n}]^{2-}$ and $[\text{PdBr}_n(\text{OH})_{4-n}]^{2-}$ ($n=0-4$). *Hydrometallurgy*, 186, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.009>.
48. Hubicki, Z., & Wołowicz, A. (2009). A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of palladium (II) complexes from acidic chloride media. *J. Hazard. Mater.*, 164(2–3), 1414–1419. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.053>.
49. Melnikov, A., Kononova, O., Pavlenko, N., & Krylov, A. (2012). Ion exchange equilibria in simultaneous extraction of platinum (II, IV) and rhodium (III) from hydrochloric solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 86, 1018–1024.
50. Kononova, O., Goncharova, E., Melnikov, A., Kashirin, D., Kholmogorov, A., & Konontsev, S. (2010). Ion exchange recovery of rhodium (III) from chloride solutions by selective anion exchangers. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 28 (3), 388–402. <https://doi.org/10.1080/07366291003684196>.
51. Gokel, G. W., Leevy, W. M., & Weber, M. E. (2004). Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models. *Chemical Reviews*, 104(5), 2723–2750. <https://doi.org/10.1021/cr020080k>.
52. Guseva, E. V., Khasanshin, R. A., Busygina, T. E., Polovnyak, V. K., Yarkova, E. G., & Yusupov, R. A. (2004). Reactions of PtCl_4 and Na_2PtCl_6 with 18-Crown-6 and Dibenzo-18-crown-6 in Various Solvents. *Russian J. Gen. Chem.*, 74(7), 1126–1127.
53. Guseva, E. V., Busygina, T. E., Gracheva, L. S., Polovnyak, V. K., Khasanshin, R. A., Yarkova, E. G., & Yusupov, R. A. (2001). Complex Formation of Potassium Hexachloroplatinate with 18-Crown-6 and Dibenzo-18-Crown-6 in Acetonitrile. *Russian J. Gen. Chem.*, 71(2), 217–221.
54. Camagong, C. T., & Honqo, T. (2002). Use of dicyclohexano-18-crown-6 to separate traces of silver(I) from potassium thiocyanate in hydrochloric acid media, and determination of the silver by atomic absorption spectrometry. *Anal Bioanal. Chem.*, 373(8), 856–862. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1375-y>.
55. Al-Shirify, A. N., Kadhim, K. H., & Al-Kriamy, A. A. (2005). Liquid – liquid Extraction of Palladium by Dibenzo-18-Crown-6 from Salt's Media. *Iraqi National Journal of Chemistry*, 20, 521–528.
56. Chenevert, R., Chamberland, D., Simard, M., & Brisse, F. (1989). Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid: [18-crown-

- 6·H₃O]⁺[FeCl₄]⁻, [18-crown-6·H₃O]⁺[InCl₄]⁻, [18-crown-6·H₃O]⁺[Pd₂Cl₆]⁻. *Canad. J. Chem.*, 67, 32–36. <http://dx.doi.org/10.1139/v89-006>.
57. Gu Guoband, Cheng Fei, & Zhang Zhenmin (1993). Semi Industrial test on co-extraction separation of Pt and Pd by petroleum sulfoxides. *In: Proc. of ISEC' 93*. London; N.Y.: Els. Appl. Science (pp. 196–201).
58. Steinborn, D. Gravenhorst, O., Hartung, H., & Baumeister, U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of [H₁₃O₆][PtCl₅(H₄O₂)]·2(18CR6): a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an [H₁₃O₆]⁺ cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.*, 36(10), 2195–2199. <https://doi.org/10.1021/ic9614780>.
59. Barannikov, V. P., Guseinov, S. S., & V'ugin, A. I. (2002). Molecular Complexes of Crown Ethers in Crystals and Solutions. *Russian J. Coord. Chem.*, 28(3), 153–162. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014729400394>.
60. Buschmann, H. J. (1986). The macrocyclic and cryptate effect. Complexation of protons by noncyclic polyethers and crown ethers in acetonitrile. *Inorg. Chim. Acta*, 118(1), 77–80. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86410-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86410-5).
61. Tummler, B, Maass, G, Weber, E, Wehner, E, & Vögtle, F (1977). Noncyclic crown-type polyethers, pyridinophane cryptands and their alkali metal ion complexes: Synthesis, complex stability and kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(14), 4683–4690. <https://doi.org/10.1021/ja00456a026>.
62. McDowell, W. J. (1988). Crown Ethers as Solvent Extraction Reagents: Where do We Stand? *Separation Science and Technology*, 23(12-13), 1251–1268. <https://doi.org/10.1080/01496398808075628>.
63. Yakshin, V. V., Vilkova, O. M., Pluzhnik-Gladyr, S. M., & Kotlyar, S. A. (2010). Crown Ethers in Extraction and Sorption. I. Bromoderivatives of Benzo- and Dibenzo-crown Ethers in the Sorption Processes of Elements from Acidic Water Solutions. *Macroheterocycles*, 3(2-3), 114–120 ((in Russ.)) <http://dx.doi.org/10.6060/mhc2010.2-3.114>.
64. Yakshin, V.V. (2002). Structural and Chemical Features of Extraction with Crown Ethers. *Russian J. Coord. Chem.*, 28(10), 697–706.
65. Colquhoun, H. M., Lewis, D. F., Stoddart, J. F., & Williams, D. J. (1983). Crown ethers as second-sphere ligands. The interaction of transition-metal amines with 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4, 607–613. <https://doi.org/10.1039/DT9830000607>.
66. Shulpin, G. B. (1988). *Organic reactions catalyzed by metal complexes*. Moscow: Nauka Publ. (in Russ.)
67. Livingstone, S. (1973). *Chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum*. Oxford: Pergamon Press.
68. Guseva, E. V., Idiyatullova, Z.Z., & Davletshina, L.F. (2019). Investigation of ligand properties of crown esters (18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6) in interactions with RhCl₃·nH₂O in aprotic and protonic solvents. *Trends in the development of science and education*, 6(48), 59–62 (in Russ.). <https://doi.org/10.18411/lj-03-2019-130>.
69. Blum, I. (1993). The versatility of metal halide – quaternary ammonium salt catalysts for organic processes. From homogeneous to glass-encapsulated ion pairs. *Russian Chemical Bulletin*, 10, 1697–1705 (in Russ.).
70. Guseva, E. V., & Fesik, E. V. (2022). Comparative evaluation of the composition of the products of the interaction of 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 with hydrogen aquahexachloroplatinate in organic aprotic media. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 6(1), 85–105 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21006>.
71. Guseva, E.V., Khasanshin, R. A., Zinkicheva, T. T., Yarkova, E. G., & Polovnyak, V. K. (2007). Reaction of PtCl₄ with 18-Crown-6 in Aprotic Solvents (Nitromethane, Acetonitrile, and 1, 2-Dichloroethane). *Rus. J. General Chem.*, 77(11), 1864–1873. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363207110047>.

72. Guseva, E. V., Khasanshin, R. A., Busygina, T. E., Antonova, L. V., Egorov, G. V. (2006). Features of the interaction of PtCl₄ and dibenzo-18-crown-6. *Bulletin of the Udmurt. State University. Chemistry Series*, 8, 157–162 (in Russ).
73. Simanova, S. A., Burmistrova, N. M., & Afonin, M. V. (2006). Chemical transformations of palladium compounds in sorption processes. *Russian Chemical Journal*, 1 (4), 19–25 (in Russ.).
74. Dhakal, R. P., Oshima, & T. Baba, Y. (2009). Synthesis of unconventional materials using chitosan and crown ether for selective removal of precious metal ions. *World. Acad. Sci. Eng. Tech.*, 56, 204–208.
75. Jyothi, R., & Lee, J. Y. (2016). The role of macrocyclic compounds in the extraction and possible separation of platinum and rhodium from chloride solutions. *Scientific Reports*, 6, 27668. <https://doi.org/10.1038/srep27668>.
76. Rudkevich, D.M. (2002). Nanoscale Molecular Containers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75(3), 393–413. <https://doi.org/10.1246/bcsj.75.393>.
77. Guseva, E.V., Morozov, V.I., Zinkicheva, T.T., Voloshina, A.D., & Grishin, E. I. (2012). Complexes of Rhodium(III) with N-Functionalized Calix[4]Resorcinolol. *Rus. J. Gen. Chem.* 82(8), 1233–1243. <https://doi.org/10.1134/S1070363212080014>.
78. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., Grishin, E.I., & Zinkicheva, T.T. (2015). Influence of Solvents on Protolytic and Aggregation Properties of Aminomethylated Calix[4]resorcine. *Macroheterocycles*, 8(4), 415–423 (in Russ). <http://dx.doi.org/10.6060/mhc151081g>.
79. Konovalov, A. I., Antipin, I. S., Mustafina, A. R., Solovyova, S.E., & Podyachev, S. N. (2004). Design and Ionophore Properties of Some Macrocyclic Calixarene-Based Ligands. *Rus. J. Coord. Chem.*, 30(4), 227–244. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RUCO.0000022798.77325.c3>.
80. Morisali Y., Imoto H., Tsurui K., & Chujo Y. (2009). Practical synthesis of P-stereogenic diphosphacrowns. *Org. Lett.*, 11(11), 2241–2244. <https://doi.org/10.1021/ol900504e>.
81. Fresneda, J. de Jesús, E., Gómez-Sal, P., & López Mardomingo, C. (2005). Synthesis of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes with Crown Ether Phosphane Ligands: Stille Coupling of Aryl Iodides in Water. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005 (8), 1468–1476. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400906>.
82. Guseva, E. V., & Fesik, E. V. (2024). Comparative assessment of the composition and properties of rhodium and platinum compounds with P(III)-derivatives of calix[4]resorcins. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(2), 78–110 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27006>.
83. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., & Polovnyak, V. K. (2016). Rhodium Complexation with Phosphoryl-Containing Calix[4]resorcine. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 61(11), 1436–1444. <https://doi.org/10.1134/S0036023616110085>.
84. Puddephatt, R. J. (2011). Montreal Medal Award Lecture – Coordination Chemistry of Molecular Bowls: Ligands and Their Complexes Derived from Resorcinarenes. *Canad. J. Chem.*, 84, 1505–1514. <http://dx.doi.org/10.1139/v06-155>.
85. Sliwa, W., & Deska, M. (2008). Calixarene complexes with metal ions. *J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 60(1), 87–127. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.104>.
86. Eisler, D. J., & Puddephatt, R. J. (2006). Structure and dynamics of tetrakis(thiophosphinato)resorcinarene complexes of silver(I), gold(I), and palladium(II). *Inorg. Chem.*, 45(18), 7295–7305. <https://doi.org/10.1021/ic060865z>.
87. Eisler, D. J., & Puddephatt, R. J. (2005). Tetraphosphinite resorcinarene complexes: silver(I) capsule complexes. *Inorg. Chem.*, 44(13), 4666–4678. <https://doi.org/10.1021/ic050095b>.
88. Nifantiev, E. E., Maslennikova, V. I., Goryukhina, S.E., Vasyanina, L. K., & Lysenko, K. A., Antipin, M. Yu. (1998). Synthesis and structural features of tetra-nuclear rhodium complexes of amidophosphite- and phosphitocavitands. *Izv. AN, ser. chem.*, 10, 1852–1858 (in Russ).
89. Buslaeva, T. M., Gromov, S. P., & Sidorenko, N. I. (2006). Complexation of palladium (II) with macroheterocyclic ligands. *Russian Chemical Journal*, 1(4), 26–35 (in Russ).