

Обзор

Обзорная статья

УДК 541.183.12

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9850>

**Селективные ионообменные сорбенты в решении проблемы извлечения цезия из щелочных радиоактивных растворов. Обзор**

**В. А. Иванов**✉, **С. И. Каргов**, **О. Т. Гавлина**

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, строение 3, ГСП-1, Москва 119991, Российская Федерация*

**Аннотация**

В данном обзоре рассмотрены работы в области поиска и создания сорбентов для извлечения радиоактивного изотопа цезий-137 из высокоминерализованных сильно щелочных растворов, представляющих собой отходы атомных предприятий. Этот изотоп с периодом полураспада 30.2 лет вносит один из наиболее существенных вкладов в их радиоактивность. Показано, что ключевая роль в извлечении цезия из таких растворов отводится сорбентам фенольного типа, которые обладают способностью обменивать ионы на фенольных группах в щелочных растворах, при этом проявляют высокую селективность к цезию на фоне больших избытков ионов натрия и калия, позволяют в режиме фильтрации обрабатывать большие потоки раствора, а также количественно и быстро элюировать сконцентрированный цезий небольшим объемом кислоты. Проведено сравнение селективности сорбентов, получаемых конденсацией фенола и двухатомных фенолов с формальдегидом, а также современных материалов, получаемых конденсацией каликсаренов и резорциаренов с альдегидами. Показано, что последние не проявляют преимуществ в селективности и обладают более низкой химической устойчивостью. Поэтому ключевая роль в решении проблемы извлечения изотопа цезий-137 из растворов щелочного типа отведена материалам на основе резорцинола. Проанализировано современное состояние проблемы. Объяснена природа повышенной селективности сорбентов фенольного типа к ионам цезия, а также то, что особая «организованность» функциональных группировок каликсареновых и резорциареновых смол не приводит к увеличению селективности по сравнению с обычными материалами на основе фенола и резорцинола.

**Ключевые слова:** изотоп цезий-137, высокоминерализованные щелочные растворы, ионный обмен, сорбция, селективность, резорцинформальдегидная смола, каликсарен, резорциарен

**Источник финансирования:** Работа выполнена в рамках проекта «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (госбюджет, раздел 0110 (для тем по госзаданию), номер ЦИТИС 121031300090-2).

**Для цитирования:** Иванов В. А., Каргов С. И., Гавлина О. Т. Селективные ионообменные сорбенты в решении проблемы извлечения цезия из щелочных радиоактивных растворов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 287–299. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9850>

**For citation:** Ivanov V. A., Kargov S. I., Gavlina O. T. Selective ion-exchange sorbents for caesium extraction from alkaline radioactive solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 287–299. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9850>

✉ Иванов Владимир Александрович, e-mail: [minilana1954@mail.ru](mailto:minilana1954@mail.ru)

© Иванов В. А., Каргов С. И., Гавлина О. Т., 2022



## 1. Введение

Авторы настоящего обзора имеют ряд публикаций, касающихся свойств и применения сорбентов и ионообменников на основе фенолформальдегидных смол (ФФС). Когда одна из этих работ [1] проходила этап рецензирования в международном журнале, то в одном из отзывов было высказано категоричное сомнение в значимости и практическом интересе исследования ионного обмена на фенольных группах. При этом рецензент добавил, что такого рода материалы являются давно ушедшим «прошлым» в области ионного обмена.

Сомнение и недоумение рецензента понятны. Ведь вся эпоха исследования, производства и широкого применения синтетических органических ионообменных смол началась еще в 1935 году с продуктов конденсации фенолов с формальдегидом [2]. ФФС являлась полимерной матрицей, на которую прививали ионообменные группы, такие как сульфокислотные, карбоксильные, фосфорные и аминные [3–8]. Наибольшее распространение получили сульфокислотные катиониты, так как они в больших масштабах использовались в процессах умягчения и деминерализации природных вод и других растворов. К середине 50-х годов такие ионообменные смолы выпускали по крайней мере в 15 странах (в том числе в СССР [3, с. 204]). Но уже к середине 1940-х годов они стали быстро вытесняться более химически и механически устойчивыми смолами на основе сополимера стирола и дивинилбензола.

Тем не менее, после нашего ответа на замечание рецензент работы [1] с удивлением признал, что и в конце 1990-х годов сорбенты фенолформальдегидного типа являлись «настоящим» – они выпускались, исследовались и применялись. С тех пор минуло еще два десятка лет. Но и в настоящее время работы в этой области по-прежнему имеют еженедельный читательский интерес и цитируются. Так что же, достаточно давно установленные данные по их свойствам перекликаются с некоторыми, ставшими приоритетными лишь в последние годы направлениями?

В данном обзоре авторы отмечают наиболее существенные свойства фенольных сорбентов, решаемые с их помощью проблемы и причины наиболее важного их свойства – селективности к иону цезия.

## 2. Некоторые сведения о свойствах адсорбентов и ионитов фенолформальдегидного типа и решаемых с их помощью проблемах

Не затрагивая упомянутую выше группу ионообменных смол на основе ФФС с привитыми кислотными и основными группами, сведения о которых описаны в большом количестве монографий, остановимся на сорбентах, в которых важны свойства самой фенолформальдегидной матрицы и ее ионообменные свойства.

В 1970-х годах американская компания Diamond Shamrock Chemical Co. [9] производила сорбент Duolite S-761 с зернами неправильной формы в виде осколков, образующихся в результате размола ФФС. Его предлагали для удаления красящих и других органических веществ из растворов пищевой промышленности. Компания Rohm & Haas предлагает аналогичный продукт под маркой Amberlite XAD 761 (известна и предыдущая маркировка Duolite XAD 761) [10]. В структуру этих сорбентов, синтезируемых конденсацией фенола и формальдегида, не прививались никакие другие ионообменные группы, помимо фенольных групп. Однако, как показал анализ в работе [11], помимо фенольных групп в них содержится достаточно большое количество метилольных групп.

Кроме того, в качестве адсорбентов органических веществ из жидких сред под марками Duolite A-568, A-561 и A-7 выпускались аналогичные ФФС с привитыми вторичными и третичными аминогруппами. Известны примеры их использования в процессах обесцвечивания растворов глюкозы и глютамата натрия, очистки лимонной кислоты при ее выделении из продуктов ферментативной переработки сахара.

Использование сорбентов на основе ФФС для этих целей объяснялось рядом их специфических свойств [10]:

- более высокими адсорбционными свойствами по отношению к веществам с большими молекулами, что связывают с тем, что данная матрица по сравнению с полистирольной является более гидрофильной и обладает определенной пористой структурой;

- более высокой плотностью ( $1.11 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с полистирольными матрицами ( $1.04 \text{ г/см}^3$ ), что делает адсорбционный слой более устойчивым, а также дает и другие преимущества в плане их практического использования;

· лучшей пропускной способностью жидкости через слой адсорбентов и ионитов на основе фенолформальдегидных матриц с зернами неправильной формы (получаемых дроблением блоков поликонденсационной смолы) по сравнению со слоем сферических зерен полистирольных ионитов.

В СССР в середине 1980-х годов в Нижнетагильском филиале НПО «Пластмассы» была разработана технология синтеза и выпущены партии макропористых ФФС с гранулами сферической формы [12]. Помимо использования в качестве молекулярных сорбентов органических веществ, их предполагали использовать также в качестве полупродуктов для дальнейшего превращения в активированный макропористый уголь с гранулами сферической формы. Однако в современном перечне продукции производственной компании, которая в настоящее время носит название Уралхимпласт, такие продукты отсутствуют.

Главной особенностью сорбентов на основе ФФС является свойство высокой ионообменной селективности к ионам цезия и рубидия. Это свойство давно было выявлено и исследовано у сульфокислотных катионообменников на основе ФФС в нейтральных и щелочных растворах [13–16]. В СССР в 1960-х годах в рамках государственной программы были созданы процессы выделения соединений цезия и рубидия высокой чистоты из смесей щелочных металлов на сульфифенольном катионите [17–20].

Высокой ионообменной селективностью к ионам цезия и рубидия в щелочных растворах обладают и ФФС, не содержащие других типов ионогенных групп, кроме фенольных [2–23]. При взаимодействии с раствором щелочи водород фенольных групп оказывается замещенным на катионы щелочных металлов и возможен взаимный обмен катионов металлов. С использованием макропористой ФФС с гранулами сферической формы, выпущенной в Нижнетагильском филиале НПО «Пластмассы», была продемонстрирована возможность выделения ионов  $Cs^+$  и  $Rb^+$  из смесей щелочных металлов [1, 24]. В 1980-х годах в рамках государственной программы, направленной на создание технологии комплексной переработки морской воды с извлечением ценных минеральных веществ, с использованием макропористых ФФС был разработан способ извлечения рубидия из концентратов переработки морской воды, содержащих большой избыток иона калия [1, 24–26]. В связи с глобальными переменами на территории быв-

шего СССР на стыке 1980-х – 1990-х годов работы по последней программе были прекращены. Однако разработанные в то время технологии без сомнения будут востребованы в будущем, когда неизбежно остро встанут вопросы использования минеральных ресурсов океана.

### 3. Селективное извлечение $^{137}Cs$ из щелочных отходов атомных предприятий

Наиболее значимой проблемой, которой объясняется современное внимание к сорбентам фенольного типа, является извлечение радиоактивного цезия в процессе переработки отходов атомных предприятий во многих странах, главным образом из растворов, которые характеризуются высоким содержанием (до 300–350 г/л) и сильнощелочной средой. Например, в США существуют пять мест крупного хранения радиоактивных отходов [27], в частности, в штатах Южная Каролина (Savannah River Site) и Вашингтон (Hanford Site), где производился оружейный плутоний. Масштаб этой задачи был обозначен в публикации [28] словами: «В предыдущее десятилетие правительство потратило около 60 миллиардов долларов на мероприятия по устранению загрязнений, результатом которых, однако, в большинстве случаев была их изоляция. Предположительно, по крайней мере, еще 200 миллиардов долларов и 70 лет потребуются на мероприятия по устранению последствий для окружающей среды в более чем 100 районах в США, которые были вовлечены в национальную программу по созданию ядерного оружия». В 1982 году Конгресс США принял закон о политике в области радиоактивных отходов. По нему был дан старт крупнейшему проекту по созданию технологии переработки накопленных радиоактивных отходов в безопасные для длительного хранения формы, установлен график строительства подземного хранилища для постоянного хранения высокоактивных отходов [29, с. 537]. С конца 1980-х годов интенсивно ведутся работы по проекту создания технологии и строительства технологических мощностей по переработке отходов, хранящихся в штате Вашингтон [30]. Конечной целью всей технологической линии является компактизация радиоактивных элементов с целью уменьшения объемов, последующее их остекловывание боросиликатным стеклом и размещение в контейнерах из нержавеющей стали вначале на временных хранилищах самого предприятия, а затем в храни-

лице постоянного содержания. Уже к 2005 году были проработаны основные этапы такой технологии [30] и даже начато строительство [31]. Однако по вопросу концентрирования  $^{137}\text{Cs}$  неясности и опасения оставались даже после начала строительства. И даже в 2020 году строительство технологических мощностей, включая производственную часть удаления цезия, оставалось в далекой от завершения стадии [32]. При этом счетная палата США отметила непрерывное увеличение стоимости проекта.

Изотопы  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , являющиеся  $\beta$ -излучателями с периодами полураспада 30.2 лет и 28.8 лет, вносят основной вклад в радиоактивность отходов, и на их долю также приходится 95 % тепловыделения при хранении отходов. При переработке радиоактивных отходов в виде жидких растворов их выделение должно производиться в самом начале всей технологической линии, и это оказывается наиболее сложной задачей. Неслучайно выделение  $^{137}\text{Cs}$  называют «бутылочным горлышком» всей технологии. Помимо огромных объемов растворов, из которых требуется концентрировать  $^{137}\text{Cs}$ , сложность заключается в очень высоких концентрациях щелочи и натрия, достигающих соответственно ~1.7 М и 5.0 М (табл. 1). Отмечается также, что составы растворов в отдельных емкостях хранения могут различаться.

**Таблица 1.** Основные компоненты раствора перед извлечением радиоактивного цезия в хранилище в Хенфорде, штат Вашингтон [33]

Ион	Концентрация, моль/л	Ион	Концентрация, моль/л
$\text{Na}^+$	4.99	$\text{OH}^-$	1.68
$\text{K}^+$	0.12	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	1.72
$\text{Cs}^+$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$\text{NO}_3^-$	1.67
$\text{Rb}^+$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$\text{NO}_2^-$	0.43
		$\text{CO}_3^{2-}$	0.23
		$\text{SO}_4^{2-}$	0.15
		$\text{F}^-$	0.09

Было рассмотрено большое количество альтернативных материалов для извлечения цезия, включая самые «продвинутые» (экстрагенты на основе фенолов, краун-эфиры, каликсарены, неорганические сорбенты и ионообменники и др.). Тем не менее, ключевая роль в извлечении цезия была отведена сорбентам фенольного типа, которые проявляют высокую ионообменную селективность к цезию на фоне больших избытков ионов натрия и калия, позволяют в режи-

ме фильтрации обрабатывать большие потоки раствора, а также количественно и быстро элюировать сконцентрированный цезий небольшим объемом кислоты [34–36].

Рассматривалась возможность использования ионообменника Duolite CS-100, представляющего собой продукт конденсации резорциновой кислоты с формальдегидом (помимо двух гидроксильных групп в качестве заместителей бензольное кольцо содержит также карбоксильную группу), для которого с 1960-х годов была известна возможность сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из низкоактивных растворов [37]. Но основное внимание было сосредоточено на оказавшемся более селективным и емким резорцинолформальдегидном сорбенте (РФС), синтезируемом аналогично ФФС. (Заметим, что получение РФС было отмечено еще в работе [2] 1935 г.) Была создана технология получения сорбентов с зернами неправильной формы, освоенная американской компанией Boulder Scientific Co [38–41].

К сожалению, РФС, как и все сорбенты фенольного типа, обладает низкой химической устойчивостью в щелочных средах в присутствии растворенного в растворах кислорода и позволяет проводить относительно небольшое число циклов сорбция – десорбция [40]. (Вопросу химической устойчивости фенольных сорбентов посвящена наша публикация [42], в которой показано, что в щелочных средах происходит окисление метилольных групп с образованием карбоксильных групп и постепенным разрушением зерен.) Поэтому далее в рамках данного американского проекта были предприняты попытки преодоления этого недостатка. Норвежской компанией Sinvent A/S был разработан способ внедрения РФС в гранулы сферической формы полистирольного типа [43]. Этот способ основан на разработанной ранее одним из авторов технологии получения слабосшитых монодисперсных сферических гранул сополимера стирола и дивинилбензола (0.1 вес. %), гидрофилизированных введением сульфогрупп или четвертичных аммониевых оснований. Для получения сорбента к некоторому количеству высушенных монодисперсных полистирольных гранул добавляют воду и реагенты для синтеза РФС. После очень значительного набухания гранул с внедрением реагентов внутрь проводится реакция поликонденсации. Однако данные о том, гранулы какого именно типа были использованы при получении сорбента для дальнейшего тестирования в процессе извлечения радиоактивного цезия, не раскрывают.

В связи с обсуждаемой проблемой не обошли вниманием и возможность получения сорбентов с фенольными группами путем конденсации каликсаренов и резорцинаренов с формальдегидом или другим альдегидом. Каликсарены и резорцинарены, известные еще с 1940-х годов [44–46], представляют собой продукты циклической олигомеризации фенолов с формальдегидом, молекулы которых могут быть образованы различными числами фенольных или резорциновых ядер, например, как показано на рис. 1.

Интерес к соединениям этого типа резко возрос в 1970-х – 1980-х годах. Это было вызвано общим «волнением» в новой области «супрамолекулярной химии». Ожидалось, что они, также как и другие «высокоорганизованные» соединения (краун-эфиры, кавитанды, сферанды) позволят достигать значительно более высоких селективностей при комплексообразовании с ионами металлов и выведут технологии

разделения веществ на значительно более высокий уровень. Учитывалось, что каликсарен принимает специфическую конформацию, так что ароматические кольца и алкильные заместители, например трет-бутильные, как показано на рис. 2, образуют центральный кольцевой обод и верхний обод, а гидроксильные заместители располагаются в нижнем положении макроцикла. Такую структуру иногда называют «баскетбольной корзиной», с характерными параметрами которой связывали и связывают ожидание высокой ионной селективности.

В начале 1980-х годов в работах [47, 48] было обнаружено, что при диффузионном переносе гидроксидов щелочных металлов через жидкую мембрану, содержащую различные каликсарены (эксперимент схематично показан на рис. 3.), наблюдается высокая селективность к ионам Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> по отношению к другим ионам щелочных металлов. В этих экспериментах между раствором

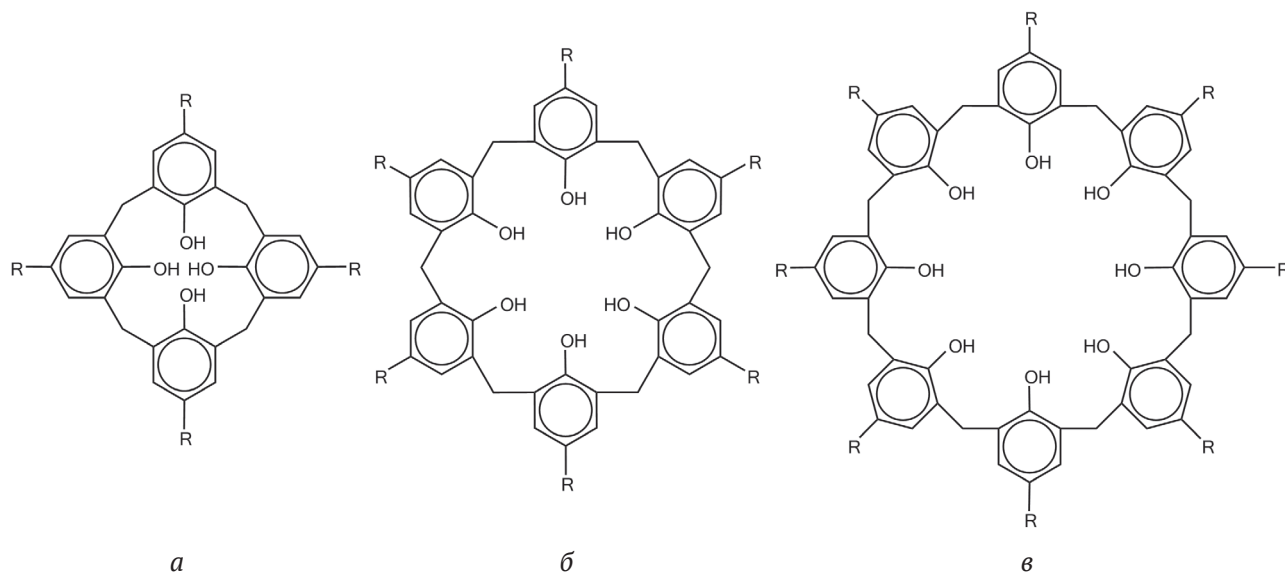


Рис. 1. Структура каликс[4]арена (а), каликс[6]арена (б) и каликс[8]арена (в) (R – алкильные заместители)

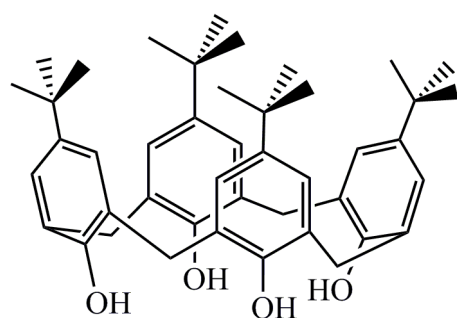


Рис. 2. Конформация «баскетбольной корзины» трет-бутилкаликс[4]арена

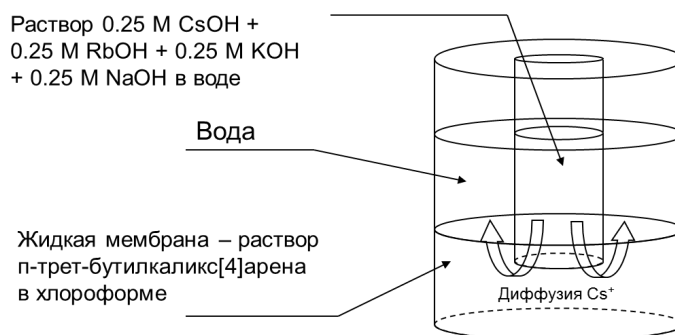


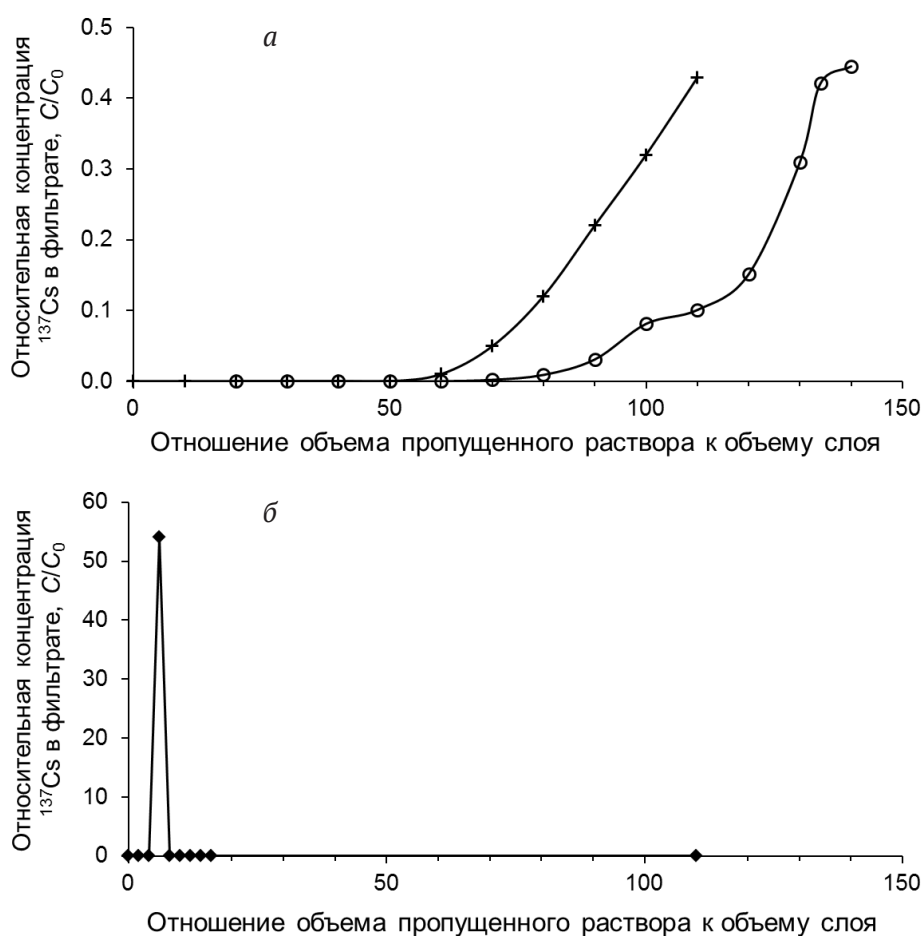
Рис. 3. Схема эксперимента с диффузионным переносом в ячейке с жидкой мембраной

гидроксидов щелочных металлов и чистой водой помещали раствор каликсарена в органическом растворителе. Постепенно происходил диффузионный перенос гидроксидов щелочных металлов в воду. При этом поток гидроксида цезия в 20 раз превышал поток рубидия и в 50 раз – поток натрия. Наибольшая селективность наблюдалась в случае п-трет-бутил- и п-трет-пентил-каликс[4]аренов.

Однако использование непосредственно каликсаренов в подобных экспериментах или в обычной экстракционной технике осложнено массой недостатков, таких как необходимость использования гидрофобных растворителей, образование эмульсий и потери растворителя при работе с водными растворами, и, самое главное, очень малая скорость диффузии экстрагируемых ионов из одной фазы в другую и т. д. Не удивительно, что далее в компании IBC Advanced Technologies, Inc., основанной авторами работ [47, 48] и специализирующейся на получении и продвижении макроциклических реагентов

и технологий с их использованием, был создан способ получения сорбентов с каликсареновыми группами [49]. Согласно этим патентам, проводят конденсацию каликс[6]арена, или каликс[8]арена, или пропилрезорцин[4]арена с фенолом или резорцинолом и формальдегидом в присутствии NaOH. Далее получаемая смола подвергается дроблению на осколки. Из имеющейся в открытой литературе информации нельзя сказать однозначно, какой из нескольких полученных таким образом материалов под товарной маркой SuperLig 644 был выбран в дальнейшем при тестировании в проекте создания технологии извлечения <sup>137</sup>Cs из радиоактивных отходов в Хэнфорде (штат Вашингтон, США) [33, 50–54].

Схема сорбционного извлечения цезия включает: 1) фильтрацию обрабатываемого щелочного раствора через колонну, заполненную одним из упомянутых ионообменных материалов, до порогового проскока цезия в фильтрате и 2) последующее элюирование цезия из ионообменника 0.5 М азотной кислотой. На рис. 4 для при-



**Рис. 4.** Выходные кривые сорбции радиоактивного цезия на ионообменнике SuperLig 644 (а) и элюирования азотной кислотой (б) [27]

мера приведены выходные кривые сорбции радиоактивного цезия на ионообменнике SuperLig 644 и элюирования азотной кислотой из работы [27]. Две выходные кривые на верхнем рисунке соответствуют двум несколько различающимся составам исходного раствора, в частности, содержание натрия в одном случае составляло 5.0 М и 5.7 М в другом.

При экспериментальных исследованиях SuperLig 644 не показал значительного преимущества по объему обрабатываемого раствора (а значит и по селективности) и по качеству элюирования кислотой (удается достичь приблизительно 100-кратного концентрирования радиоактивного цезия) по сравнению с РФС. При этом оказалось, что наименьшей химической устойчивостью обладает сорбент SuperLig 644, который способен выдерживать всего 5–6 циклов сорбция–десорбция, после чего требуется замена и утилизация использованного материала (требуется обращение как с радиоактивным материалом). Также SuperLig 644 оказался и наиболее чувствительным к температуре – при температуре 45 °С емкость по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  практически полностью терялась, в то время как обычный РФС сохранял сорбционную способность [51]. Немаловажным при выборе материалов является и то, что ионообменник SuperLig 644 является и наиболее дорогим. Поэтому при выборе между этими материалами главным оказался вопрос большей химической устойчивости РФС.

В России радиоактивный цезий в отходах атомных предприятий содержится в основном в азотнокислотных растворах, для его извлечения разработаны и длительное время успешно используются высокоселективные ферроцианидные сорбенты и соответствующие технологии [55]. Но существует и проблема извлечения цезия из высокосолевого щелочных котловых остатков выпарных аппаратов атомных электростанций, содержание солей в которых достигает 300–350 г/л и величина pH > 13 [56]. Ферроцианидные сорбенты, как и большинство неорганических сорбентов, неустойчивы в таких щелочных растворах. Поэтому для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  компанией «Аксион-РДМ» (г. Пермь) разработана технология и выпущены опытные партии сорбентов AXIONIT RCs-пк с гранулами, полученными дроблением РФС, и AXIONIT RCs-гран на основе РФС, импрегнированных в сферические сульфирован-

ные полистирольные гранулы [56, 57]. Испытания сорбентов с использованием растворов, имитирующих высокосолевого щелочные котловые остатки выпарных аппаратов атомных электростанций, показали высокую селективность извлечения цезия, а также хорошую химическую и гидромеханическую устойчивость в щелочных средах.

В России были также разработаны способы получения резорцинариновых сорбентов. В частности, С-фенилкаликс[4]резорцинарен (рис. 5) получают конденсацией резорцина с бензальдегидом, а из него получают полимер в виде сферических гранул каталитической резольной поликонденсацией с формальдегидом, взятых в соотношении 1 : 3 [58].

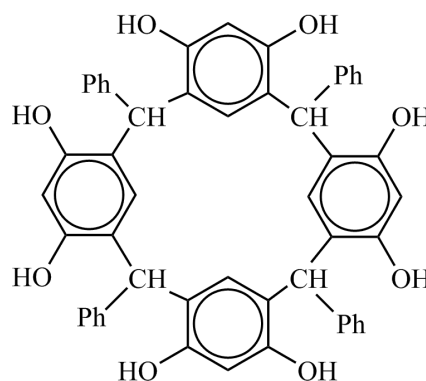


Рис. 5. Строение С-фенилкаликс[4]резорцинарена

В нашей работе [59] была изучена селективность ионного обмена  $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$  (1 : 1) из 0.1 М растворов щелочей на РФС и сорбенте на основе С-фенилкаликс[4]резорцинарена и проведено сопоставление с данными для сорбента на основе ФФС. Оказалось, что этот сорбент не выявил преимуществ перед ФФС, и даже показал несколько меньшую селективность.

Таким образом, сорбенты на основе фенола, резорцина, каликсаренов и резорцинаренов проявляют высокую селективность к иону цезия (а также рубидия) по сравнению с другими ионами щелочных металлов. Особо обращает на себя внимание то, что в этой группе сорбенты на основе каликсаренов и резорцинаренов не демонстрируют преимуществ, которое можно было бы ожидать, учитывая те ожидания, которые обычно связывают с использованием макроциклических реагентов в области разделения веществ. Поэтому остается важным вопрос объяснения причин этого.

#### 4. Природа ионообменной селективности сорбентов фенольного типа к ионам цезия

Ранее [14, 60, с. 65–88] высокую селективность к ионам цезия и рубидия пытались объяснить тем, что фенолы или фенольные группировки могут образовывать комплексы с большими ионами цезия и рубидия. В то же время имеются работы, в которых авторы склоняются к мнению, что такой механизм не может объяснить повышенную селективность [61].

Особенности образования и строения таких комплексов рассматривали квантово-химическими методами, в частности, методом функционала плотности в нашей работе [62]. Расчеты не выявили особой способности ионов цезия и рубидия к связыванию с фенолят-ионами по сравнению с другими ионами щелочных металлов. Напротив, молекулы воды эффективно конкурируют с фенолят-анионом за связывание со всеми катионами щелочных металлов. Уже тремя молекулами воды фенолят-анион вытесняется водой во вторую координационную сферу любого иона щелочного металла. При дальнейшем

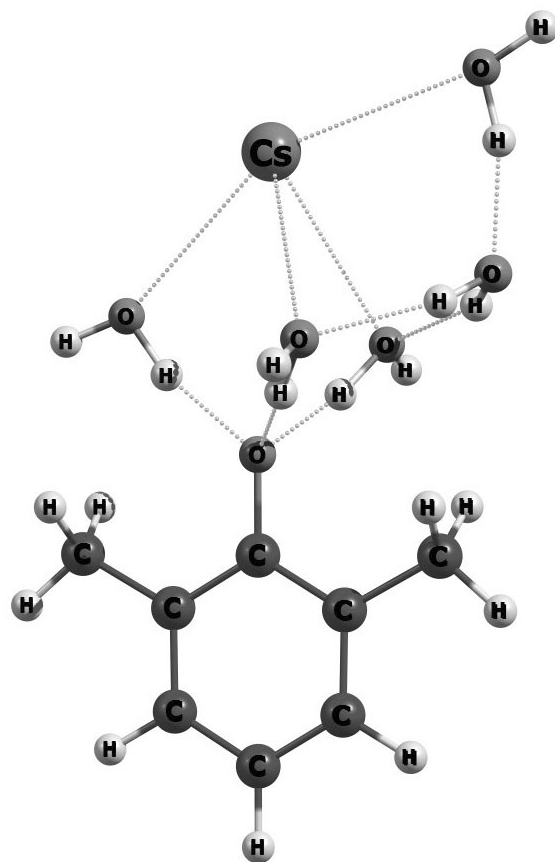


Рис. 6. Структура аквакомплекса иона  $\text{Cs}^+(\text{H}_2\text{O})_5$  с 2,6-диметилфенолят-анионом

добавлении молекул воды фенолят-анион всегда располагается во второй координационной сфере (рис. 6). Энергии связывания  $(\text{CH}_3)_2\text{PhO}^-$  с гидратированным катионом  $\text{Me}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  независимо от числа молекул воды в аквакомплексе  $n$  уменьшаются в том же ряду, что и энергии гидратации, то есть  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ .

Расчеты показали также, что анион каликс[4]арена, полученный в результате удаления одного атома водорода от одной из четырех ОН-групп, также не обладает специфической селективностью к ионам цезия и рубидия в отсутствие молекул воды [59]. И в этом случае энергии связывания катионов с анионом каликс[4]арена уменьшаются в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . Численные значения энергий связывания с анионом каликс[4]арена также близки к соответствующим значениям, полученным для связывания с фенолят-анионом (и даже несколько меньше их). Следует также отметить, что ион цезия в оптимизированной структуре комплекса располагается на значительном удалении от кислородной «короны», тогда как ион лития располагается практически в плоскости короны. Таким образом, моделирование показало, что особая «организованность» функциональных группировок каликсареновых и резорцинареновых смол не может приводить к увеличению селективности к иону цезия по сравнению с обычными ФФС и РФС.

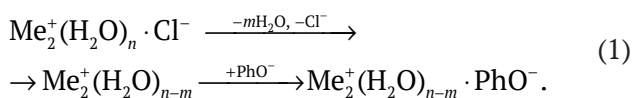
Наши коллеги в работах [63, 64] по нашей инициативе провели молекулярное моделирование взаимодействия катионов щелочных металлов с анионом каликс[4]арена в присутствии 291 молекулы воды методом молекулярной динамики. Расчеты показали, что в присутствии молекул воды катионы  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  связываются с анионом каликс[4]арена значительно сильнее, чем катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Авторы объяснили этот факт тем, что нарушение гидратной оболочки катиона при связывании с анионом каликс[4]арена более выражено для катионов меньшего размера с меньшим координационным числом.

Таким образом, возникновение селективности к ионам цезия и рубидия при ионном обмене на всех ионитов фенольного типа связано с другими особенностями.

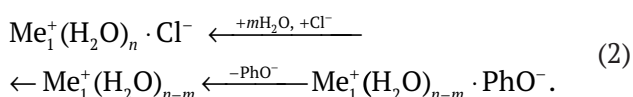
Обычно при ионообменном процессе перенос ионов из внешнего раствора в ионит, представляющий собой концентрированный раствор полиэлектролита, сопровождается их значительной дегидратацией. При переносе иона щелочного металла из внешнего раствора в сорбент происходит разрушение его комплекса с ани-



оном, частичная дегидратация и последующее связывание с фенольными группами:



Одновременно в противоположном направлении переносится меньший по размерам ион 1, который первоначально находился в ионите:



Если считать, что строения однотипных комплексов для ионов щелочных металлов  $\text{M}_1^+$  и  $\text{M}_2^+$  одинаковы (хотя это не обязательно так), тогда энтропийной составляющей реакции ионного обмена можно пренебречь и считать, что энергия Гиббса реакции ионного обмена определяется энергиями гидратации ионов и энергиями их взаимодействия с фиксированными группами в ФФС и с анионами в растворе:

$$\Delta G = (\bar{E}_{\text{связ.},\text{Me}_2} - \bar{E}_{\text{связ.},\text{Me}_1}) - (E_{\text{связ.},\text{Me}_2} - E_{\text{связ.},\text{Me}_1}). \quad (3)$$

Первая разность отражает разность энергий связывания обменивающихся ионов (дегидратированных) с фенолят-ионами в ионите, а вторая – разность энергий связывания обменивающихся ионов с водой и анионом во внешнем растворе. Как показали данные расчетов [62], эти две разности положительные и достаточно близки. Селективность в ионообменной системе определяется тонким балансом между ними. Так как величина  $\Delta G$  определяется одновременно четырьмя большими по величинам значениями энергий образования различных комплексов, то вряд следует ожидать, что квантово-химические расчеты способны количественно предсказывать селективность в ионообменной системе. Однако из выражения (3) очевидно, что образование аквакомплексов ионов щелочных металлов в растворе способствует снижению селективности связывания с фенольными группами меньшего по размерам иона по сравнению с большим по размерам ионом.

Соответственно, единственным объяснением селективности ФФС и других фенольных соединений к ионам цезия и рубидия является доминирование стадии дегидратации ионов при переходе из водного раствора в фенольную фазу по сравнению со стадией связывания с ионообменными группами. Большая селективность ионитов фенольного типа к ионам цезия и рубидия по сравнению с сульфокислотными катионита-

ми полистирольного типа объясняется тем, что первые значительно менее влагоемкие и ионы в них значительно сильнее дегидратированы. Тем более это относится к ионному обмену на ионитах фенольного типа, которые отличаются от других ионообменных смол и полиэлектролитов значительно меньшими количествами связанной воды (это видно, к примеру, из наших данных в работе [11]).

Этот вывод согласуется с объяснением причин возникновения селективности к иону калия в ионных каналах биологической клетки вследствие того, что в наиболее узкой части канала, называемого ионным фильтром, ион также связывается в частично или полностью дегидратированном состоянии [65]. Можно заметить аналогию в механизме возникновения селективности ионного канала и сорбентов фенольного типа. Данные [11] свидетельствуют о большей дифференциации воды в сорбентах фенолформальдегидного типа по энергии ее связывания по сравнению с полистирольными сульфокатионитами. В то время как в целом количество воды в таких сорбентах достаточно велико и сопоставимо с количеством воды в полистирольном сульфокатионите, количества прочно связанной воды в несколько раз меньше. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что слабосвязанная «свободная» вода располагается в порах большого размера, а относительно небольшое количество сильно связанной с обменными группами воды может располагаться в узких порах, которые подобны ионным каналам в клетках.

Такой вывод о механизме ионной селективности совпадает также с выводом работ [66, 67], в которых анализировали причины предпочтительного связывания иона калия по сравнению с ионом натрия в гуаниновые комплексы и комплексы с 18-краун-6-эфиром.

## 5. Выводы

Ключевая роль в извлечении цезия из высокоминерализованных щелочных радиоактивных растворов отводится сорбенту, получаемому конденсацией резорцинола с формальдегидом. Сорбент данного типа обладает способностью обменивать ионы на фенольных группах в щелочных растворах, при этом проявляет высокую селективность к цезию на фоне больших избытков ионов натрия и калия, позволяет в режиме фильтрации обрабатывать большие потоки раствора, а также количественно и быстро элюировать сконцентрированный цезий небольшим

объемом кислоты. Сравнение селективности к иону сорбентов, получаемых конденсацией фенола и двухатомных фенолов с формальдегидом, а также современных материалов, получаемых конденсацией каликсаренов и резорцинаренов с альдегидами показало, что последние не проявляют преимуществ в селективности и обладают более низкой химической устойчивостью.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- Gorshkov V. I., Ivanov V. A., Staina I. V. Selectivity of phenol-formaldehyde resins and separation of rare alkali metals. *Reactive and Functional Polymers*. 1998;38(2–3): 157–176. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(97\)00165-X](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00165-X)
- Adams B. A., Holmes E. L. Adsorptive properties of synthetic resins. *Journal of the Society of Chemical Industry*. 1935;54(2): 1T–6T. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000540214>
- Салдадзе К. М., Пашков А. Б. Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат; 1960. 356 с.
- Helfferrich F. G. *Ion Exchange*. New York: McGraw-Hill; 1962. 624 p.
- Helfferrich F. G. Ion exchange: past, present, and future. In: *Ion exchange: science and technology*. Rodrigues A. E. (ed.). NATO ASI Series, vol. 107. Springer: Dordrecht; 1986. pp. 23–32. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-4376-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4376-6_2)
- Dorfner K. Introduction to ion exchange and ion exchangers. In: *Ion Exchangers*. Dorfner K. (ed.). Berlin, New York: De Gruyter; 2011. pp. 7–188. <https://doi.org/10.1515/9783110862430.7>
- Иванов В. А., Горшков В. И., Гавлина О. Т., Обрезкова М. В. Фенольные иониты. Выдающаяся роль в развитии ионообменной хроматографии и удивительные свойства. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2003;3(4): 375–391. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18201451>
- Иванов В. А., Горшков В. И. 70 лет истории производства ионообменных смол. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006;6(1): 5–31. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12051620>
- Abrams I. M. Macroporous condensate resins as adsorbents. *Product R&D*. 1975;14(2): 108–112. <https://doi.org/10.1021/i360054a011>
- Bellamy S. A., Zaganiaris E. Distinguishing off the phenolic resins. In: *Ion exchange developments and applications: proceedings of IEX '96*. Greig J. A. (ed.). Cambridge: Royal Society of Chemistry; 1996. pp. 274–281.
- Шелковникова Л. А., Гавлина О. Т., Виткина Д. Е., Школьников Е. И., Иванов В. А. Кислотно-основные свойства фенолформальдегидных сорбентов. *Журнал физической химии*. 2012;86(5): 921–927. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17726505>
- Вакуленко В. А., Смирнов Ю. А., Курочкина Р. Н. Способ получения ионообменного сорбента. Патент РФ 2015996 С1. Кл. С 08 G 14/06. Заявл. 14.11.1991. Опубл. 15.07.1994. Режим доступа: <https://www.freepatent.ru/patents/2015996>
- Кузнецов И. А., Кустова Л. В., Горшков В. И., Панченков Г. М. Равновесие обмена катионов щелочных металлов на катионитах КУ-1 и КУ-2. *Вестник Московского университета. Химия*. 1963;2: 3–10.
- Горшков В. И., Королев Ю. З. Селективность сульфо- и сульфофенольных катионитов по отношению к ионам щелочных металлов. *Вестник Московского университета. Химия*. 1966;1: 16–20.
- Горшков В. И., Иванова М. В., Иванов В. А. Некоторые особенности обмена катионов щелочных металлов на сульфофенольном катионите. *Журнал физической химии*. 1977;51(8): 2084–2086.
- Горшков В. И., Иванов В. А. Селективность сульфофенольного катионита КУ-1 к ионам щелочных металлов при обмене из щелочных и нейтральных растворов. *Журнал физической химии*. 1979;53(10): 2630–2632.
- Горшков В. И., Кузнецов И. А., Панченков Г. М., Кустова Л. В. О возможности противоточного ионообменного разделения рубидия и цезия. *Журнал неорганической химии*. 1963;8(12): 2795–2799.
- Горшков В. И., Панченков Г. М., Савенкова Н. П., Савостьянова С. У. Непрерывный противоточный ионообменный метод разделения рубидия и цезия на катионите КУ-1. *Журнал неорганической химии*. 1963;8(12): 2800–2805.
- Горшков В. И., Панченков Г. М., Гуляева Г. М., Дмитриев С. Н., Савенкова Н. П., Медведев Г. А. Непрерывный противоточный ионообменный метод разделения редких щелочных металлов. *Редкие щелочные элементы: сборник докладов II Всесоюзного совещания по редким щелочным элементам, 13–16 октября 1964 г.* / под ред. В. Е. Плющева. Новосибирск: Наука; 1967. с. 287–295. Режим доступа: [https://www.studmed.ru/plyushev-v-i-otvred-redkie-schelochnye-elementy-sbornik-dokladov-ii-vsesoyuznogo-soveshaniya-po-redkim-schelochnym-elementam-1964-\\_47f6b69e170.html](https://www.studmed.ru/plyushev-v-i-otvred-redkie-schelochnye-elementy-sbornik-dokladov-ii-vsesoyuznogo-soveshaniya-po-redkim-schelochnym-elementam-1964-_47f6b69e170.html)

20. Горшков В. И., Панченков Г. М., Чумаков В. А. Непрерывный противоточный ионообменный метод разделения рубидия и калия. *Журнал физической химии*. 1964;38(5): 1358–1361.
21. Горшков В. И., Свердлов Н. Ш. Ионный обмен на фенольных ионитах. I. Равновесие обмена ионов щелочных металлов. *Журнал физической химии*. 1975;49(10): 2724.
22. Иванов В. А., Горшков В. И., Стаина И. В., Вакуленко В. А., Тарасов В. Н. Ионный обмен на фенольных ионитах. III. Равновесие обмена ионов щелочных металлов. *Журнал физической химии*. 1991;65(8): 2184–2188.
23. Шелковникова Л. А., Гавлина О. Т., Иванов В. А., Горшков В. И. Влияние температуры на ионообменные свойства фенолформальдегидных сорбентов. *Журнал физической химии*. 2009;83(12): 2325–2329. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12989015>
24. Горшков В. И., Иванов В. А., Стаина И. В. Способ извлечения цезия и/или рубидия из смесей щелочных элементов. Авт. свид. СССР № 1781313, приор. 20.08.90. Бюлл. изобр. № 46, 1992. Режим доступа: <https://patenton.ru/patent/SU1781313A1>
25. Горшков В. И., Иванов В. А., Стаина И. В. Очистка соединений редких щелочных металлов с использованием фенольных ионитов. *Высокоочищенные вещества*. 1995;6: 86–93.
26. Khamizov R., Muraviev D. N., Warshawsky A. Recovery of valuable minerals from seawater by ion exchange and sorption methods. In: *Ion exchange and solvent extraction: a series of advances*. Marinsky J. A., Marcus Y. (eds.). Boca Raton: CRC Press; 1995. pp. 93–148. <https://doi.org/10.1201/9781003208846-3>
27. Izatt S. R., Bruening R. L., Krakowiak K. E., Izatt R. M. The selective separation of anions and cations in nuclear waste using commercially available molecular recognition technology (MRT) products. In: *Waste Management '03, Proc. Int. Conf., Tucson, AZ (USA), February 23–27, 2003*. pp. 1–11. <https://www.researchgate.net/publication/255274313>
28. Johnson J. Course change for DOE cleanups? *Chemical & Engineering News Archive*. 2002;80(12): 33–35. <https://doi.org/10.1021/cen-v080n012.p033>
29. Джирард Дж. Е. *Основы химии окружающей среды*. Пер. с англ. под. ред. В. А. Иванова. М.: Физматлит. 2008. 640 с.
30. Comprehensive review of the hanford waste treatment plant flowsheet and throughput. Assessment conducted by an independent team of external experts. Chartered by the hanford waste treatment and immobilization plant project at the direction of the US department of energy Office of environmental management Washington, DC 20585. March 2005. Режим доступа: <http://www.em.doe.gov/Pages/ExternalTechReviews.aspx>
31. Hamel W. F., Duncan G. M. The waste treatment plant, a work in progress. In: *WM'06 Conference, February 26 – March 2, 2006, Tucson, AZ*. Режим доступа: <http://archive.wmsym.org/2006/pdfs/6352.pdf>
32. GAO-20-363. Report to Congressional Committees. Hanford waste treatment plan. May 2020. Режим доступа: <https://www.gao.gov/assets/gao-20-363.pdf>
33. Ernest M. V., Bibler J. P., Whitley R. D., Wang N.-H. L. Development of a carousel ion-exchange process for removal of cesium-137 from alkaline nuclear waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997;36(7): 2775–2788. <https://doi.org/10.1021/ie960729+>
34. Collins J. L., Egan B. Z., Anderson K. K., Chase C. W., Mrochek J. E., Bell J. T., Jernigan G. E. *Evaluation of selected ion exchangers for the removal of cesium from MVST W-25 supernate*. ORNL/TM-12938. Oak Ridge National Laboratory. 1995. Режим доступа: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc793495>
35. Brooks K. P., Kim A. Y., Kurath D. E. *Assessment of commercially available ion exchange materials for cesium removal from highly alkaline wastes*. PNNL-11121. Pacific Northwest National Laboratory. 1996. Режим доступа: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc668523>
36. Hubler T. L., Franz J. A., Shaw W. J., Hogan M. O., Hallen R. T., Brown G. N., Linehan J. C. *Structure/function studies of resorcinol-formaldehyde (R-F) and phenol-formaldehyde (P-F) copolymer ion exchange resins*. PNNL-11347; Pacific Northwest National Laboratory. 1996. Режим доступа: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc685381>
37. Roberts J. T., Holcomb R. R. *A phenolic resin ion exchange process for decontaminating low-radioactivity-level process water wastes*. ORNL-3036. Oak Ridge National Laboratory. 1961. Режим доступа: <https://books.google.ru/books?id=gfZEgZZ404cC&pg=PP1>
38. Bibler J. P., Wallace R. M., Bray L. A. Testing a new cesium-specific ion exchange resin for decontamination of alkaline high-activity waste. In: *Waste Management '90, Proc. Int. Conf., Tucson, AZ (USA), February 25 – March 1, 1990*. Режим доступа: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1319943>
39. Favre-Réguillon A., Dunjic B., Lemaire M., Chomel R. Synthesis and evaluation of resorcinol-based ion-exchange resins for the selective removal of cesium. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2001;19(1): 181–191. <https://doi.org/10.1081/SEI-100001382>

40. Pratt L. M., Szostak R., Khan I. M., Bibler J. Alkaline degradation of resorcinol-formaldehyde resins: solid-state NMR, thermal adsorption and desorption analysis, and molecular modeling. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 1997;34(2): 281–289. <https://doi.org/10.1080/10601329708014955>
41. Crawford C. L., Bibler N. E., Bibler J. P. An investigation of the radiolytic stability of a resorcinol-formaldehyde ion exchange resin. In: *Waste Management '94, Proc. Int. Conf., Tucson, AZ (USA), February 27 – March 3, 1994*. Режим доступа: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1313751>
42. Шелковникова Л. А., Гавлина О. Т., Иванов В. А. Устойчивость фенолформальдегидных ионообменных сорбентов в водных растворах. *Журнал физической химии*. 2011;85(9): 1774–1781. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16655250>
43. Berge A., Nilsen T.-N., Bjorgun J.-O., Ugelstad J. *Process for preparing a dispersion and for preparing polymer particles*. US Patent 5,677,373. Oct 14. 1997.
44. Niederl J. B., Vogel H. J. Aldehyde-resorcinol condensations. *Journal of the American Chemical Society*. 1940;62(9): 2512–2514. <https://doi.org/10.1021/ja01866a067>
45. Zinke A., Ziegler E., Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, VII. Mitteilung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1941;74(11): 1729–1736. <https://doi.org/10.1002/cber.19410741102>
46. Zinke A., Ziegler E. Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1944;77(3-4): 264–272. <https://doi.org/10.1002/cber.19440770322>
47. Izatt R. M., Lamb J. D., Hawkins R. T., Brown P. R., Izatt S. R., Christensen J. J. Selective  $M^+ - H^+$  coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands. *Journal of the American Chemical Society*. 1983;105(7): 1782–1785. <https://doi.org/10.1021/ja00345a016>
48. Izatt S. R., Hawkins R. T., Christensen J. J., Izatt R. M. Cation transport from multiple alkali cation mixtures using a liquid membrane system containing a series of calixarene carriers. *Journal of the American Chemical Society*. 1985;107(1): 63–66. <https://doi.org/10.1021/ja00287a012>
49. Tarbet B. J., Maas G., Krakowiak K. E., Bruning R. L. *Process for separating cesium from industrial streams containing other alkali metals using poly(hydroxyarylene) polymeric resins*. US Patent No 788526. Issued August 1998 and US Patent No 5,789,496. August 4, 1998.
50. Hassan N. M., Adu-Wusu K. Cesium removal from Hanford tank waste solution using resorcinol-formaldehyde resin. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2005;23(3): 375–389. <https://doi.org/10.1081/SEI-200056519>
51. Burgeson I. E., Deschane J. R., Cook B. J., Blanchard Jr. D. L., Weier D. L. Evaluation of elution parameters for cesium ion exchange resins. *Separation Science and Technology*. 2006;41(11): 2373–2390. <https://doi.org/10.1080/01496390600744423>
52. Fiskum S. K., Blanchard D. L., Steele M. J., Thomas K. K., Trang-Le T., Thorson M. R. Spherical resorcinol-formaldehyde resin testing for cesium removal from Hanford tank waste simulant. *Separation Science and Technology*. 2006;41(11): 2461–2474. <https://doi.org/10.1080/01496390600742740>
53. Fiskum S. K., Arm S. T., Steele M. J., Thorson M. R. Spherical resorcinol-formaldehyde performance testing with Hanford tank waste. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2008;26(4): 435–452. <https://doi.org/10.1080/07366290802182691>
54. Duignan M. R., Nash Ch. A., Punch T. M. High aspect ratio ion exchange resin bed – hydraulic results for spherical resin beads. *Separation Science and Technology*. 2008;43(9-10): 2943–2979. <https://doi.org/10.1080/01496390802119051>
55. Милютин В. В., Некрасова Н. А., Харитонов О. В., Фирсова Л. А., Козлитин Е. А. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016;16(3): 313–322. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25919976>
56. Милютин В. В., Зеленин П. Г., Козлов П. В., Ремизов М. Б., Кондруцкий Д. А. Сорбция цезия из щелочных растворов на резорцинформальдегидных сорбентах. *Радиохимия*. 2019;61(6): 507–511. <https://doi.org/10.1134/S003383111906011X>
57. Третьяков В. А., Кондруцкий Д. А., Бобров А. Ф., Милютин В. В., Нестеров А. Г. *Способ получения сорбента для селективного извлечения цезия*. Патент RU 2521379. 13.02.2013 БИ. 2014. № 18. Режим доступа: <https://www.freepatent.ru/patents/2521379>
58. Альтшулер Г. Н., Абрамова Л. П., Малышенко Н. В., Шкуренко Г. Ю., Остапова Е. В. Ионообменная селективность сетчатого каликсаренсодержащего полимера, полученного темплатным синтезом на матрицах  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Ba^{2+}$ . *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2005;8: 1919–1926. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9166927>
59. Шелковникова Л. А., Каргов С. И., Гавлина О. Т., Иванов В. А., Альтшулер Г. Н. Селективность ионообменников для извлечения цезия и рубидия из щелочных растворов. *Журнал физической химии*. 2013;87(1): 112–116. <https://doi.org/10.7868/S0044453713010263>
60. Холькин А. И., Гиндин Л. М., Маркова Л. С., Штильман И. С. *Экстракция металлов фенолами*. Новосибирск: Наука; 1976. 189 с.

61. Samanta S. K., Misra B. M. Ion exchange selectivity of a resorcinol-formaldehyde polycondensate resin for cesium in relation to other alkali metal ions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1995;13(3): 575–589. <https://doi.org/10.1080/07366299508918292>
62. Каргов С. И., Шелковникова Л. А., Иванов В. А. Природа ионообменной селективности фенолформальдегидных сорбентов к ионам цезия и рубидия. *Журнал физической химии*. 2012;86(5): 959–966. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17726511>
63. Kapusta D. P., Meteleshko Y. I., Babchuk I. V., Khrenova M. G. Applications of high performance computing: Born–Oppenheimer molecular dynamics of complex formation in aqueous solutions. *Supercomputing Frontiers and Innovations*. 2018;5(3): 70–73. <https://doi.org/10.14529/jsfi180312>
64. Kulakova A. M., Khrenova M. G. Molecular mechanism of the cesium and rubidium selective binding to the calix[4]arene revealed by Born–Oppenheimer molecular dynamics simulation and electron density analysis. *Mendeleev Communications*. 2021;31(2): 185–187. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.013>
65. Heginbotham L., Lu Z., Abramson T., MacKinnon R. Mutations in the K<sup>+</sup> channel signature sequence. *Biophysical Journal*. 1994;66(4): 1061–1067. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(94\)80887-2](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(94)80887-2)
66. Glendenning E. D., Feller D., Thompson M. A. An ab initio investigation of the structure and alkali metal cation selectivity of 18-Crown-6. *Journal of the American Chemical Society*. 1994;116(23): 10657–10669. <https://doi.org/10.1021/ja00102a035>
67. Gu J., Leszczynski J. Origin of Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> selectivity of the guanine tetraplexes in water: the theoretical rationale. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2002;106(3): 529–532. <https://doi.org/10.1021/jp012739g>

### Информация об авторах

Иванов Владимир Александрович, д. х. н., профессор, химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-6022-9569>  
[minilana1954@mail.ru](mailto:minilana1954@mail.ru)

Каргов Сергей Игоревич, д. х. н., профессор, химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-7834-6632>  
[skargov@yandex.ru](mailto:skargov@yandex.ru)

Гавлина Ольга Тихоновна, к. х. н., н. с., химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-5499-810X>  
[ogavlina@mail.ru](mailto:ogavlina@mail.ru)

Поступила в редакцию 04.05.2022; одобрена после рецензирования 02.06.2022; принята к публикации 15.06.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.