



## مطالعه ساختاری، الکترونی و ترموشیمیایی برهم کنش یون سه ظرفیتی لانتانیم و استخراج کننده‌های دی گلیکول آمیدی با استفاده از روش‌های نظریه‌ی تابعی چگالی

طیبه حسین نژاد\*، فاطمه ماموسی

گروه شیمی، دانشکده‌ی فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهراء، صندوق پستی: ۱۹۹۳۸۹۳۹۷۳، تهران - ایران

**چکیده:** دی گلیکول آمیدها به طور گسترده‌ای برای استخراج یون‌های لانتانیدها و آکتینیدها از پسماندهای هسته‌ای و افزایش کارایی این ترکیبات در فرایند استخراج مورد توجه قرار دارند. در این پژوهش، تغییرات ساختاری دی گلیکول آمیدها در برهم کنش با یون سه ظرفیتی لانتانیم با استفاده از روش‌های نظریه‌ی تابعی چگالی به لحاظ ساختاری، الکترونی و ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار گرفته است. در این رابطه، برخی از تغییرات ساختاری در دی گلیکول آمیدها، از جمله جای‌گزینی اکسیژن اتری با نیتروژن و اضافه شدن استخلاف متیل و نیز گروه‌های متیلن میان اکسیژن اتری و گروه‌های کربنیل به زنجیره‌ی دی گلیکول آمید بررسی شده است. داده‌های ترمودینامیکی محاسبه شده نشان می‌دهد که اضافه کردن گروه‌های متیلن میان اکسیژن اتری و گروه‌های کربنیل کارایی قدرت استخراج این لیگاندها را کم می‌کند. علاوه بر این، همگرا نرمال در مقایسه با دودکان حلال مطلوب‌تری در فرایند تشکیل کمپلکس است، که در توافق با نتایج تجربی است. برخی مرتبه‌ها و طول‌های پیوندی کلیدی در محصولات بررسی و مقادیر انرژی تغییر ساختار لیگاند طی فرایند تشکیل کمپلکس با یون لانتانیم بحث شده است.

**کلیدواژه‌ها:** استخراج کننده‌های دی گلیکول آمیدی، یون لانتانیم، تغییرات ساختاری، نظریه‌ی تابعی چگالی، توابع ترمودینامیکی

## Structural, Electronic and Thermochemical Study of Interaction Between Lanthanum Trivalent Ion with Diglycolamide Extractants Using Density Functional Theory

T. Hosseinnejad\*, F. Mamusi

Department of Chemistry, Faculty of physics & chemistry, Alzahra University, P.O.Box: 1993893973, Tehran- Iran

**Abstract:** Diglycolamides have been widely investigated for the high efficient extraction of lanthanide and actinide ions from nuclear wastes. In the present study, we have mainly investigated the structural changes of diglycolamides and their interaction with trivalent lanthanum cation from the structural, electronic and thermodynamical viewpoints, using density functional theory (DFT) approach. In this line, we have assessed comparatively some structural changes in diglycolamide ligand, including displacement of oxygen ether with nitrogen, using methyl substituent and also adding methylene between oxygen ether and carbonyl functional group. The calculated thermodynamical properties indicate that addition of methylene groups between the ether oxygen and carbonyl functional groups decreases the performance of these ligands in the extraction of lanthanum ions. Moreover, our calculated results demonstrate the thermodynamical preference of using n-hexane as solvent in comparison with dodecane that is in agreement with the experimental observations. In the next step, the trend of variations in the calculated bond order of some selected key bonds through the complexation process has been analyzed. Finally, we have calculated and discussed the deformation energies of ligands through the complexation with the lanthanum cation.

**Keywords:** Diglycolamide extractants, Lanthanum ion, Structural changes, Density functional theory, Thermodynamic functions



## ۱. مقدمه

قرار داده و اثراتی نظیر اثر حلال و رقیق کننده، طول زنجیره‌های الکیلی و سختی یون‌های لانتانیدی را مطالعه و با داده‌های تجربی مقایسه کرده‌اند [۲۲-۲۴]. یافته‌های این محاسبات نشان داد که به لحاظ الکترونی و ترمودینامیکی، دی‌گلیکول‌آمیدها در مقایسه با مالون‌آمیدها<sup>(۲)</sup> و کربامویل آلکیلی فسفین اکسیدها<sup>(۳)</sup> برهم‌کنش قوی‌تری با یون‌های لانتانیدها خواهند داشت و از این رو دی‌گلیکول‌آمیدها لیگاند‌های مطلوب‌تری برای استخراج آن‌ها محسوب می‌شوند [۱۶-۲۱].

در ادامه‌ی کارهای پژوهشی پیشین [۲۲-۲۴] و با توجه به برتری دی‌گلیکول‌آمیدها نسبت به مالون‌آمیدها و کربامویل آلکیلی فسفین اکسیدها، در این پژوهش، اثر تغییرات ساختاری دی‌گلیکول‌آمیدها در برهم‌کنش با یون  $\text{La}^{+3}$  به لحاظ الکترونی و ترمودینامیکی با استفاده از روش‌های شیمی محاسباتی و با تمرکز بر روی فرایند تشکیل کمپلکس‌های یون  $\text{La}^{+3}$  با لیگاند‌های تغییر شکل‌یافته‌ی تری‌متیل‌دی‌گلیکول‌آمید (TMDGA) مورد بحث و بررسی قرار گرفت. لیگاند TMDGA (شکل ۱) به عنوان لیگاند مرجع (نشان داده شده با نماد REF) در نظر گرفته شد و تمامی تغییرات ساختاری روی این لیگاند اعمال شد.

اولین تغییر ساختاری اعمال شده بر روی استخراج‌کننده‌ی مرجع، جانشینی متیلن بین اکسیژن اتری و گروه کربنیل با یک گروه  $\text{CH}_3$  است. این ساختار که دارای نام ایوپاک  $\text{N}$ ،  $\text{N}$  و  $\text{N}'$ ،  $\text{N}'$  تترا آلکیل-۲ و ۴- دی‌گلیکول‌آمید است در شکل ۲ نمایش داده شده است و از این پس با نماد  $\text{CH}_3\text{-DGA}$  معرفی خواهد شد.

دومین تغییر ساختاری انجام شده، جای‌گزینی اکسیژن اتری با اتم نیتروژن است (شکل ۳). ساختار حاصل با نام ایوپاک ۲، ۲'-ازانیدیل بیس (N، N) و N دی‌آلکیل استامید<sup>(۴)</sup> از این پس با نماد N-DGA نمایش داده خواهد شد.

آخرین تغییر ساختاری انجام شده بر روی لیگاند مرجع، افزایش گروه متیلن به میان اکسیژن اتری و گروه کربنیل در زنجیره‌ی کربنی است (شکل ۴). به ساختار حاصل که دارای نام

در طول چند دهه‌ی گذشته، دانش پرتوهای «پرتوزا» و جداسازی با استفاده از استخراج‌کننده‌های کوچک برای بازیابی عناصر لانتانید و آکتینید از پسماند‌های هسته‌ای، گسترش فراوانی یافته است [۱، ۲]. مشتقات دی‌آمیدی پیشنهاد شده به عنوان استخراج‌کننده‌ی مؤثر برای بازیابی آکتینیدها و هم‌چنین لانتانیدها از محصولات شکافت هسته‌ای به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۳-۶]. بنابراین شاخه‌ی جدیدی از گروه استخراج‌کننده‌های دی‌آمیدی به نام دی‌گلیکول‌آمیدها<sup>(۱)</sup>

(شامل پیوند اتری بین دو گروه آمیدی) طراحی و به عنوان استخراج‌کننده‌ی کارآمدتر معرفی شده است [۷-۹]. دی‌گلیکول-آمیدها دارای سه اتم اکسیژن‌اند که توانایی تشکیل پیوند کووالانسی کوئوردینانسی با اتم‌های فلزی را دارند و به عنوان لیگاند سه دندانه‌ای عمل می‌کنند. چندین کار تجربی برای توضیح میل ترکیبی بالای دی‌گلیکول‌آمیدها برای عناصر واسطه-ی دسته‌ی f انجام شده است [۱۰-۱۲]. ساساکی و همکاران [۱۳] استخراج یون‌های خاکی‌های نادر از محیط‌های نیتریک اسید با یک سری از دی‌گلیکول‌آمیدهای با زنجیره‌های آلکیلی متفاوت که به اتم نیتروژن متصل شده‌اند را بررسی کردند. علاوه بر این، تأثیر رقیق‌کننده‌های آلی بر توزیع رفتار یون‌های آکتینیدها و لانتانیدها با استفاده از دی‌گلیکول‌آمیدها به عنوان استخراج‌کننده در بسیاری از پژوهش‌ها گزارش و مشاهده شده است که قطبیت رقیق‌کننده بر قدرت پیوند فلز-لیگاند مؤثر است و در نهایت تحت تأثیر غلظت لیگاند به عنوان استخراج‌کننده است [۱۳-۲۱].

لازم ذکر است که محاسبات معدودی در ارتباط با مدل-سازی استخراج‌کننده‌های دی‌آمیدی و فرایند استخراج یون‌های آکتینیدی و لانتانیدی انجام شده است [۱۵].

در کارهای محاسباتی پیشین مؤلفین جنبه‌های الکترونی و ترمودینامیکی برهم‌کنش یون‌های سه‌ظرفیتی مختلف لانتانیدها با استخراج‌کننده‌های دی‌آمیدی و ارگانوفسفری را مورد بررسی

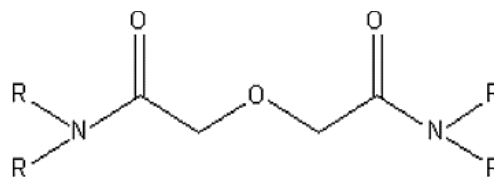
هگزان نرمال نسبت به دودکان در افزایش بازدهی فرایند استخراج مطلوب تر است که این با نتایج تجربی مطابقت دارد [۱۲]، [۱۳]. سپس تغییرات برخی مرتبه‌ها و طول پیوند کلیدی در فرایند تشکیل این کمپلکس‌ها با یون لانتانیم بررسی و قدرت برهم‌کنش یون لانتانیم با استخراج‌کننده‌های پیش‌گفته از نظر الکترونی تحلیل شد. در مرحله‌ی نهایی، انرژی تغییر ساختار لیگاند طی فرایند تشکیل کمپلکس با یون لانتانیم محاسبه و مورد بحث قرار گرفت.

## ۲. جزئیات محاسبات

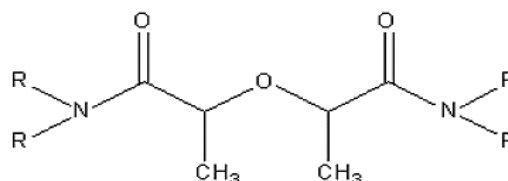
کلیدی محاسبات با استفاده از نرم‌افزار گمس<sup>(۷)</sup> [۲۵] و با روش محاسباتی نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و در دو سطح محاسباتی  $M\cdot 0\cdot 6\cdot 6-3\cdot 1\cdot 1\cdot G^*$  و  $M\cdot 0\cdot 6\cdot 6-3\cdot 1\cdot 1\cdot G^*$  انجام شد [۲۶]. شایان ذکر است که  $M\cdot 0\cdot 6$  کاربردی‌ترین نوع توابع مینسوتا<sup>(۸)</sup> است که برای مطالعه برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی و بررسی ترموشیمی واکنش‌های فلزات واسطه و ترکیبات آلی-فلزی کارایی بالایی دارد [۲۶]. در مورد اتم لانتانیم به جای استفاده از مجموعه‌ی پایه برای توصیف کلیدی الکترون‌ها، از یک تابع پتانسیل مغزی مؤثر<sup>(۹)</sup> برای توصیف ۴۶ الکترون درونی و نیز از مجموعه‌ی پایه‌ی متناظرش برای توصیف الکترون‌های بیرونی استفاده شد که اثرات نسبیتی را هم در نظر می‌گیرد. این تابع پتانسیل مغزی مؤثر توسط گروه تحقیقاتی دولگک و همکاران [۲۷] در دانشگاه اشتونکارت در دهه‌ی نود معرفی و توسعه داده شد که به Stuttgart RSC 1997 ECP موسوم است.

در مرحله‌ی بعد، محاسبات مربوط به ماتریس هسین<sup>(۱۰)</sup> به منظور دست‌یابی به خواص ترمودینامیکی هر یک از کمپلکس‌ها و لیگاندهای مربوطه صورت گرفت و کمیت‌هایی نظیر انرژی الکترونی ( $E_e$ )، انرژی الکترونی نقطه صفر ( $E_e$ )، آنتالپی ( $H$ ) و انرژی آزاد گیبس ( $G$ ) در دو سطح  $M\cdot 0\cdot 6\cdot 6-3\cdot 1\cdot 1\cdot G^*$  و  $M\cdot 0\cdot 6\cdot 6-3\cdot 1\cdot 1\cdot G^*$ ، و سپس  $\Delta E_{T,e}$ ،  $\Delta E_{T,e}$ ،  $\Delta H_T$  و  $\Delta G_T$  برای واکنش محاسبه شد. برای بررسی اثر حلال بر ترموشیمی واکنش، محاسبات ترمودینامیکی پیش‌گفته در حلال غیرقطبی هگزان نرمال و دودکان انجام شد. بدین منظور مدل پیوستار قطبش-پذیر<sup>(۱۱)</sup> (PCM) مورد توجه قرار گرفت و  $\Delta H_T$ ،  $\Delta E_{T,e}$  و  $\Delta G_T$  در حضور این حلال‌ها محاسبه و با استفاده از مقادیر حاصل

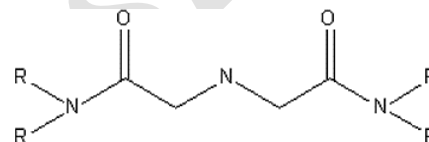
ایوپاک N، N' و N'، N' تترا آلکیل اکسی‌دی‌پروپیونامید<sup>(۵)</sup> است، در ادامه با نماد  $CH_7$ -DGA اشاره خواهد شد.



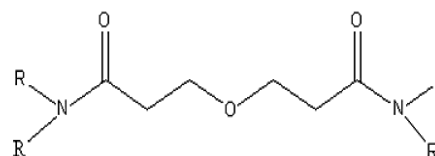
شکل ۱. ساختار لیگاند TMDGA.



شکل ۲. ساختار لیگاند  $CH_7$ -DGA.



شکل ۳. ساختار لیگاند N-DGA.

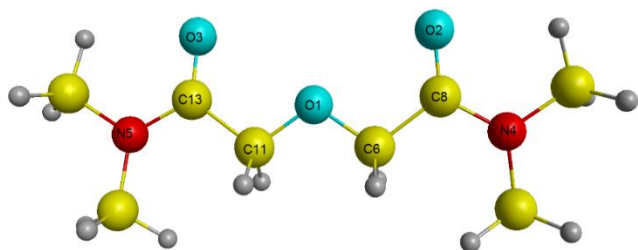


شکل ۴. ساختار لیگاند  $CH_7$ -DGA.

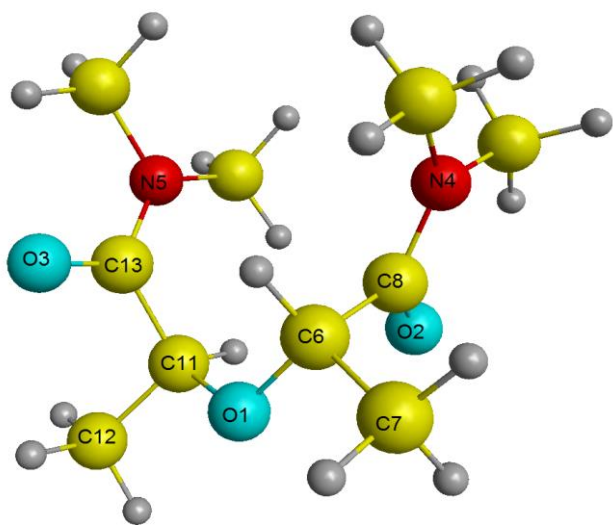
در این پژوهش، ابتدا ساختار بهینه‌ی کمپلکس‌های  $[La-CH_7-DGA]^{+3}$ ،  $[La-REF-DGA]^{+3}$ ،  $[La-N-DGA]^{+3}$  و لیگاندهای متناظر با آن‌ها با استفاده از محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)<sup>(۶)</sup> به دست آمد و سپس پارامترهای ترمودینامیکی فرایند تشکیل کمپلکس‌های مذکور در فاز گازی و در حضور دو حلال غیرقطبی هگزان نرمال و دودکان مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. بر این اساس برهم‌کنش یون لانتانیم با هر یک از این استخراج‌کننده‌ها بررسی شد و اثر تغییرات ساختاری روی کارایی این لیگاندها در استخراج یون لانتانیم مورد بحث قرار گرفت. محاسبات ترموشیمیایی تشکیل این کمپلکس‌ها در محلول نشان داد که استفاده از حلال



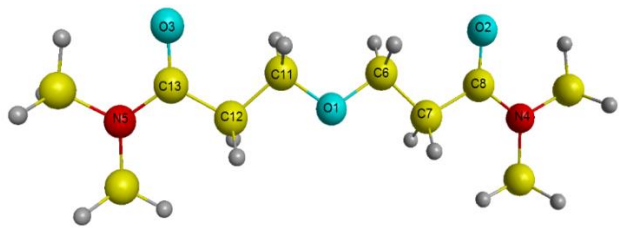
فلز- لیگاند در سایر استوکیومتری های ۱:۲ و ۱:۳ از این کمپلکس ها صورت نگرفت.



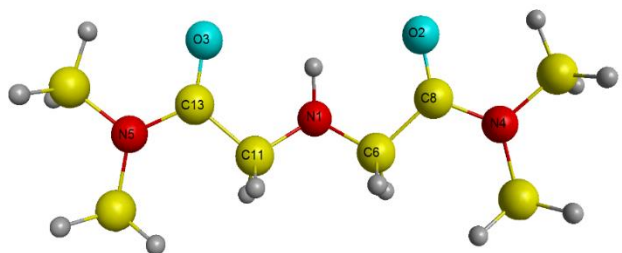
(الف)



(ب)



(پ)



(ت)

تأثیر حلال بر ترموشیمی واکنش بررسی شد. علاوه بر این تغییرات مرتبه و طول پیوند برای برخی پیوندهای کلیدی درگیر در فرایند تشکیل کمپلکس و نیز انرژی تغییر شکل در دو سطح  $M_{0.6/6-31G}^{**}$  و  $M_{0.6/6-31G}^{**}$  محاسبه و تحلیل شد.

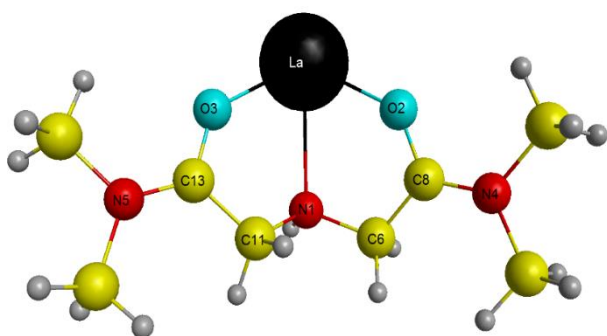
### ۳. نتیجه ها و بحث

هدف اصلی این پژوهش، بررسی محاسباتی برهم کنش کاتیون سه ظرفیتی لانتانیم با لیگاندهای تغییر شکل یافته دی گلیکول- آمیدی و تفسیر قدرت استخراج کنندگی این لیگاندها بود. در گام اول، ساختارهای بهینه شدهی کمپلکس های  $[La-REF-3+]$   $[La-N-3+]$ ،  $[La-CH_2-DGA]^{3+}$ ،  $[La-CH_2-DGA]^{3+}$ ،  $[DGA]$  و لیگاندهای متناظر با آنها در سطح محاسباتی  $M_{0.6/6-31G}^{**}$  مورد بررسی قرار گرفت. ساختارهای بهینه شدهی هر چهار لیگاند و کمپلکس های متناظر در سطح محاسباتی  $M_{0.6/6-31G}^{**}$  به ترتیب در شکل های ۵ الف - ت و ۶ الف - ت نشان داده شده است. آن گاه به محاسبه ی خصوصیات ترمودینامیکی در فاز گازی پرداخته شد.

برهم کنش یون های سه ظرفیتی  $Am(III)$ ،  $Cm(III)$  و  $Eu(III)$  با دی گلیکول آمیدها پیش از این از طریق بررسی مدل کمپلکس هایی با استوکیومتری ۱:۱ و ۱:۲ با روش های محاسباتی نظریه ی تابعی چگالی به وسیله ی بویز و همکاران [۲۸] ارزیابی شده است. از نظر ساختاری نیز اثر مقدار استخلاف آلکیلی در گروه آمیدی بر خواص استخراجی این لیگاندها و میزان گزینش پذیری این ترکیبات پیش از این مورد توجه قرار گرفته است.

لازم به ذکر است که برهم کنش بین یون لانتانیم و لیگاندهای تری پروپیل مالون آمید و تری پروپیل دی گلیکول آمید در پژوهش های پیشین مورد مطالعه ی محاسباتی قرار گرفته است [۲۳]. تمرکز اصلی در کار پژوهشی حاضر بر مطالعه ی اثر تغییرات ساختاری در لیگاندهای دی گلیکول آمیدها در برهم- کنش با یون لانتانیم است، به نحوی که قدرت برهم کنش یون لانتانیم با چهار لیگاند پیش گفته در کمپلکس های ۱:۱ به طور مقایسه ای ارزیابی و تفسیر، و لیگاند مناسب برای فرایند استخراج یون های لانتانیدی معرفی شد. بنابراین، در این کار پژوهشی و مطالعات پیشین مؤلفین، بررسی مقایسه ای روند قدرت برهم کنش

شکل ۵. ساختار بهینه شده‌ی لیگاند (الف) REF-DGA، (ب) DGA-، (پ) CH<sub>۲</sub>-DGA، (ت) N-DGA، (ث) CH<sub>۲</sub>-DGA

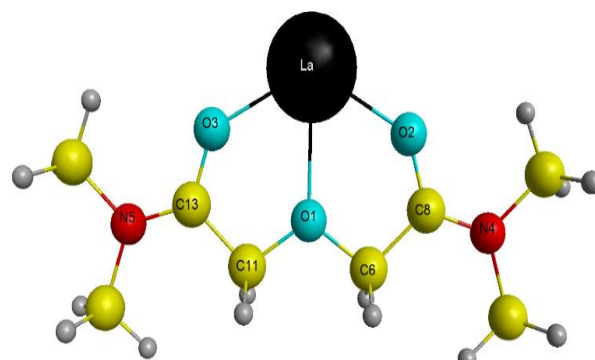


(ت)

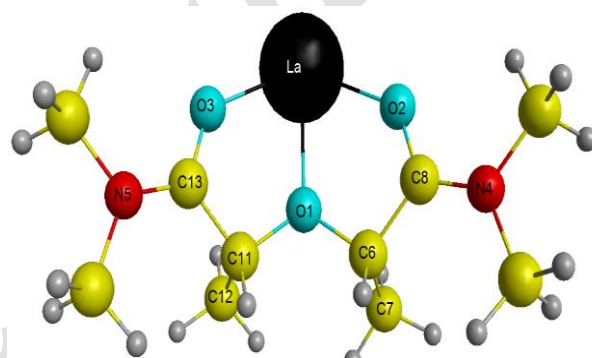
شکل ۶. ساختار بهینه شده‌ی کمپلکس (الف) [La-REF-DGA]<sup>+۳</sup>، (ب) [La-CH<sub>۲</sub>-DGA]<sup>+۳</sup>، (پ) [La-CH<sub>۲</sub>-DGA]<sup>+۳</sup>، (ت) [La-N-DGA]<sup>+۳</sup>. در جدول ۱، داده‌های ترمودینامیکی به دست آمده، شامل: انرژی واکنش تشکیل کمپلکس (با احتساب انرژی نقطه‌ی صفر، انتالپی و انرژی آزاد گیبس در فازهای گازی و فازهای محلول برای کمپلکس‌های [La-REF-DGA]<sup>+۳</sup>، [La-CH<sub>۲</sub>-DGA]<sup>+۳</sup>، [La-CH<sub>۲</sub>-DGA]<sup>+۳</sup>، [La-N-DGA]<sup>+۳</sup> درج شده است.

لازم به ذکر است که در محاسبات انرژی واکنش تشکیل کمپلکس، مقدار خطای برهم‌نهی مجموعه‌های پایه<sup>(۱۲)</sup> (BSSE) نیز برای کمپلکس مرجع [La-REF-DGA]<sup>+۳</sup>، در دو سطح نظری M۰۶/۶-۳۱۱G\*\* و M۰۶/۶-۳۱۱G\* در فاز گازی مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور محاسبات BSSE با روش حالت تعادلی استاندارد<sup>(۱۳)</sup> صورت گرفت [۲۸، ۲۹]. داده‌های محاسباتی حاصل، خطای برهم‌نهی مجموعه‌های پایه برای انرژی واکنش تشکیل کمپلکس در سطح M۰۶/۶-۳۱۱G\*، را برابر ۳/۶٪ به دست داد (به طوری که با انجام تصحیح لازم مقدار ΔE<sub>۰</sub> از ۳۵۵،۱۷- به ۳۴۲،۳۸- افزایش یافت). مقدار محاسباتی خطای برهم‌نهی در سطح M۰۶/۶-۳۱۱G\*\* برای کمپلکس مذکور، ۱/۴٪ به دست آمد (به طوری که با انجام تصحیح لازم مقدار ΔE<sub>۰</sub> از ۳۴۷،۰۱- به ۳۴۲،۱۵- افزایش یافت). براساس نتیجه‌های محاسباتی حاصل می‌توان گفت که تصحیح مربوط به خطای برهم‌نهی مجموعه‌های پایه به ویژه با بزرگ شدن مجموعه‌ی پایه اثری ناچیز بر انرژی الکترونی واکنش تشکیل کمپلکس دارد و از این رو با تقریب مناسبی برای سایر کمپلکس‌ها نیز قابل صرف-نظر کردن خواهد بود.

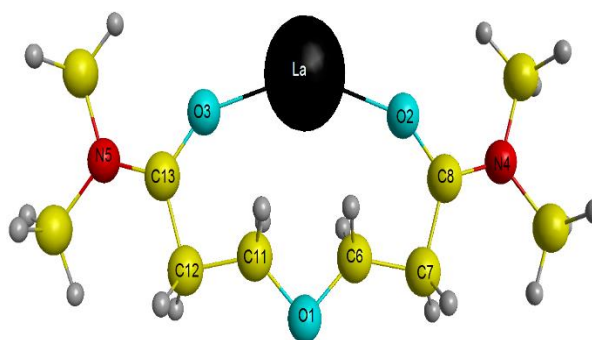
مقادیر ΔG در جدول ۱ نشان می‌دهد که پایداری ترمودینامیکی دو کمپلکس [La-CH<sub>۲</sub>-DGA]<sup>+۳</sup> و [La-N-DGA]<sup>+۳</sup> در فاز گازی به کمپلکس مرجع بسیار نزدیک است و به



(الف)



(ب)



(پ)



استخراج یون‌های لانتانیدی سه ظرفیتی کم می‌کند. این نتیجه با داده‌های تجربی مربوط به اثر افزایش اندازه‌ی زنجیره‌ای دی‌گلیکول‌آمید در توافق است [۱۲]. ویژگی مهم دیگری که از محاسبات ترموشیمیایی قابل استنتاج است منفی بودن تغییر آنتروپی واکنش است؛ چرا که پیوند

**جدول ۱.** مقادیر ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس‌های  $[La-REF-DGA]^{+3}$ ،  $[La-CH_2-DGA]^{+3}$ ،  $[La-CH_2-DGA]^{+3}$  و  $[La-N-DGA]^{+3}$  در سطح نظری  $M_0.6/6-311G^*$  در فازهای گازی و دو فاز محلول (کلیه مقادیر برحسب یکای  $kcal\ mol^{-1}$  است).

$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta E_e$	$\Delta E_g$	کمپلکس / فاز	
				$[La-REF-DGA]^{+3}$	
-۳۴۴٫۹۶(-۳۷۷٫۰۲)	-۳۵۱٫۷۱(-۳۴۴٫۹۷)	-۳۵۳٫۷۴(۳۴۵٫۵۹)	-۳۵۵٫۱۷(-۳۴۷٫۰۱)	فاز گازی	فاز محلول
-۳۰۷٫۱۸(-۳۰۰٫۰۰)	-۳۱۳٫۴۳(-۳۰۶٫۰۲)	-۳۱۵٫۴۷(-۳۰۸٫۰۵)	-۳۱۶٫۸۹(-۳۰۹٫۴۸)	دودکان	
-۳۰۹٫۲۹(-۳۰۰٫۴۱)	-۳۱۵٫۹۴(-۳۰۷٫۱۶)	-۳۱۷٫۹۸(-۳۰۹٫۱۹)	-۳۱۹٫۴۰(-۳۱۰٫۶۱)	هگزان نرمال	
				$[La-CH_2-DGA]^{+3}$	
-۳۴۷٫۲۳(-۳۳۸٫۸۲)	-۳۵۶٫۳۲(-۳۴۸٫۴۴)	-۳۵۶٫۳۳(-۳۴۷٫۹۲)	-۳۵۶٫۸۶(-۳۴۸٫۵۴)	فاز گازی	فاز محلول
-۳۰۸٫۵۲(-۳۰۰٫۴۵)	-۳۱۷٫۶۰(-۳۰۹٫۵۹)	-۳۱۷٫۶۱(-۳۰۹٫۵۴)	-۳۱۸٫۱۴(-۳۱۰٫۰۸)	دودکان	
-۳۱۰٫۷۱(-۳۰۲٫۲۴)	-۳۱۹٫۸۰(-۳۱۱٫۳۳)	-۳۱۹٫۸۱(-۳۱۱٫۳۳)	-۳۲۰٫۳۴(-۳۱۱٫۸۷)	هگزان نرمال	
				$[La-CH_2-DGA]^{+3}$	
-۲۷۲٫۹۰(-۲۵۶٫۹۳)	-۲۸۶٫۵۴(-۲۷۹٫۵۸)	-۲۸۸٫۰۶(-۲۸۱٫۰۹)	-۲۹۱٫۱۶(-۲۸۴٫۱۹)	فاز گازی	فاز محلول
-۲۳۲٫۶۱(-۲۳۰٫۹۵)	-۲۴۶٫۲۶(-۲۴۴٫۵۹)	-۲۴۷٫۷۷(-۲۴۶٫۱۰)	-۲۵۰٫۸۷(-۲۴۹٫۲۱)	دودکان	
-۲۳۴٫۸۷(-۲۲۴٫۷۲)	-۲۴۸٫۵۲(-۲۴۱٫۳۶)	-۲۵۰٫۰۳(-۲۴۲٫۸۸)	-۲۵۳٫۱۳(-۲۴۵٫۹۸)	هگزان نرمال	
				$[La-N-DGA]^{+3}$	
-۳۴۲٫۰۸(-۳۳۲٫۸۵)	-۳۴۸٫۱۲(-۳۳۸٫۹۰)	-۳۵۰٫۶۳(-۳۴۱٫۴۰)	-۳۵۲٫۵۷(-۳۴۳٫۲۴)	فاز گازی	فاز محلول
-۳۰۷٫۰۰(-۲۹۸٫۴۳)	-۳۱۳٫۰۴(-۳۰۴٫۴۷)	-۳۱۵٫۵۵(-۳۰۶٫۹۸)	-۳۱۷٫۳۹(-۳۰۸٫۸۲)	دودکان	
-۳۰۹٫۲۶(-۲۹۹٫۵۹)	-۳۱۵٫۳۰(-۳۰۵٫۶۴)	-۳۱۷٫۸۱(-۳۰۸٫۱۵)	-۳۱۹٫۶۵(-۳۰۹٫۹۸)	هگزان نرمال	

مقایسه‌ی مقادیر انرژی آزاد گیبس به دست آمده برای واکنش‌های استخراج در حضور حلال‌های هگزان نرمال و دودکان (جدول ۱) نشان می‌دهد که هگزان نرمال مطلوب‌تر از دودکان است. این نتیجه با داده‌های تجربی هم‌سو است [۱۲]. هم‌چنین از مقایسه‌ی مقدارهای توابع ترمودینامیکی متناظر با فازهای گازی و محلول، کاهش گرمای آزاد شده در واکنش تشکیل کمپلکس در فاز محلول در مقایسه با فاز گازی به وضوح مشاهده می‌شود. علت این امر کاهش شدیدتر سطح انرژی واکنش‌گرها نسبت به محصولات واکنش تشکیل کمپلکس در حضور حلال است. این، به معنی آن است که اثر پایدارکنندگی حلال روی کاتیون سه‌ظرفیتی لانتانیم در مقایسه با کمپلکس نظیر آن بیش‌تر است. نتیجه‌های محاسبات طول برخی پیوندها در سطح  $M_0.6/6-311G^*$  نشان داد که طول پیوندهای کربونیل در هر چهار کمپلکس و طول پیوند کربن-اکسیژن اتری در دو کمپلکس  $[La-REF-DGA]^{+3}$  و  $[La-CH_2-DGA]^{+3}$  و نیز

کوئوردیناسی بین یون لانتانیم و لیگاند منجر به تشکیل یک کمپلکس و در نتیجه کاهش آنتروپی می‌شود. در ادامه به منظور بررسی اثر حلال بر قدرت برهم‌کنش کاتیون لانتانیم با دی‌گلیکول‌آمیدهای مورد نظر، محاسبات نظری با به‌کارگیری مدل پیوستار قطبش‌پذیر (PCM) به انجام رسید. در این مطالعه، اثر دو حلال غیرقطبی هگزان نرمال و دودکان بررسی شد. باید توجه داشت که براساس مطالعات تجربی، رفتار استخراجی لانتانیدها و آکتینیدها با دی‌گلیکول‌آمیدها، به مقدار قطبیت رقیق‌کننده بسیار وابسته است به طوری که با افزایش قطبیت حلال، ضریب توزیع یون‌های لانتانید و در نتیجه استخراج آن‌ها به درون فاز آلی کاهش می‌یابد. بنابراین، استفاده از آب و رقیق‌کننده‌های قطبی اثر مطلوبی بر فرایند استخراج این یون‌ها ندارد. از این‌رو در بررسی‌های تجربی معمولاً از رقیق‌کننده‌های غیرقطبی و کم-قطبی برای استخراج این یون‌ها استفاده می‌شود [۱۲، ۱۳].



کربونیلی چگالی الکترونی خود را طی فرایند تشکیل کمپلکس در اختیار فلز قرار داده‌اند. برای مثال مرتبه‌های پیوندهای  $O_1-C_6$  و  $O_2-C_8$  در کمپلکس  $[La-CH_2-DGA]^{+3}$  در سطح محاسباتی  $M.0.6.6-3.11G^*$  به ترتیب، ۰/۷۵۴ و ۱/۲۰۳ محاسبه شده است، در حالی که مقادیر نظیر در لیگاند مربوطه به ترتیب، ۰/۹۶۵ و ۱/۸۸۵ تعیین شده است.

علاوه بر این مرتبه‌ی پیوندهای  $N_4-C_8$  و  $N_5-C_{13}$  در هر ۴ کمپلکس در هر دو سطح محاسباتی نسبت به لیگاند نظیر افزایش یافته است. برای مثال برای مرتبه‌های پیوندی  $N_4-C_8$  و  $N_5-C_{13}$  در لیگاند  $CH_2-DGA$  در سطح  $M.0.6.6-3.11G^*$ ، مقداری برابر با ۱/۱۷۶ به دست آمده است که طی تشکیل کمپلکس با یون لانتانیم به ۱/۵۴۵ افزایش یافته است و این نشان می‌دهد که نیتروژن آمیدی تمایل چندانی برای برهم‌کنش با یون لانتانیم و تشکیل کمپلکس ندارد. بر این اساس به طور کلی می‌توان گفت که این تغییرها در مرتبه‌های پیوندی کمپلکس نسبت به لیگاند در هر دو سطح نظری نشان‌دهنده‌ی تمایل بیش‌تر گروه کربونیل به برقراری پیوند با یون لانتانیم سه ظرفیتی در مقایسه با نیتروژن آمیدی است.

طول پیوند N-C در کمپلکس  $[La-N-DGA]^{+3}$  هنگامی که اکسیژن اتری با نیتروژن جای‌گزین می‌شود، در مقایسه با لیگاند آزاد می‌یابد که خود نشان‌دهنده‌ی برهم‌کنش کاتیون سه‌ظرفیتی لانتانیم با اکسیژن گروه کربونیل و اکسیژن اتری و نیتروژن جای‌گزین شده با اکسیژن اتری است. نکته‌ی قابل توجه این است که طول پیوند کربن-اکسیژن اتری در کمپلکس  $[La-\nu-DGA]^{+3}$  در مقایسه با لیگاند آزاد تفاوت چندانی ندارد و این مؤید این واقعیت است که به علت افزایش طول زنجیره‌ی کربنی در این کمپلکس، برهم‌کنش قابل‌ملاحظه‌ای بین کاتیون لانتانیم و اکسیژن اتری روی نمی‌دهد.

برای توصیف بهتر برهم‌کنش فلز-لیگاند در این کمپلکس‌ها اثرات الکترونی برهم‌کنش بررسی شد. مرتبه‌ی پیوند برخی از پیوندهای مؤثر در کوئوردیناسیون، در لیگاندهای REF-DGA،  $CH_2-DGA$ ،  $CH_3-DGA$  و N-DGA در مقایسه با کمپلکس‌های نظیر لانتانیم در دو سطح  $M.0.6.6-3.11G^*$  و  $M.0.6.6-3.11G^{**}$  ارزیابی شده است (جدول‌های ۲ تا ۶). داده‌های محاسباتی نشان می‌دهد که مرتبه‌های پیوندهای  $O_1-C_6$  و  $O_2-C_8$  در هر دو سطح محاسباتی برای هر چهار کمپلکس نسبت به لیگاندهای نظیر کاهش یافته است. این به این معنی است که این پیوندهای

**جدول ۲.** مقادیر برخی مرتبه‌های پیوندی در لیگاند REF-DGA و کمپلکس  $[La-REF-DGA]^{+3}$  محاسبه شده در دو سطح نظری  $M.0.6.6-3.11G^*$  و  $M.0.6.6-3.11G^{**}$ .

کمپلکس $[La-REF-DGA]^{+3}$		پیوند	لیگاند REF-DGA		پیوند
$M.0.6.6-3.11G^*$	$M.0.6.6-3.11G^{**}$		$M.0.6.6-3.11G^*$	$M.0.6.6-3.11G^{**}$	
۰/۸۰۰	۰/۷۷۴	$O_1-C_6$	۰/۹۸۹	۰/۹۲۲	$O_1-C_6$
۰/۷۹۸	۰/۷۷۴	$O_1-C_{11}$	۰/۹۹۰	۰/۹۲۲	$O_1-C_{11}$
۱/۲۱۰	۱/۱۳۷	$O_2-C_8$	۲/۰۱۳	۱/۸۳۴	$O_2-C_8$
۱/۲۰۷	۱/۱۳۵	$O_2-C_{13}$	۲/۰۱۳	۱/۸۳۴	$O_2-C_{13}$
۱/۵۵۸	۱/۴۸۶	$N_4-C_8$	۱/۱۲۶	۱/۰۶۴	$N_4-C_8$
۱/۵۵۸	۱/۴۸۳	$N_5-C_{13}$	۱/۱۲۶	۱/۰۶۴	$N_5-C_{13}$
۰/۲۵۵	۰/۲۷۵	La- $O_1$	_____	_____	_____
۰/۴۹۳	۰/۵۲۶	La- $O_2$	_____	_____	_____
۰/۴۹۳	۰/۵۲۸	La- $O_3$	_____	_____	_____

**جدول ۳.** مقادیر برخی مرتبه‌های پیوندی در لیگاند  $CH_2-DGA$  و کمپلکس  $[La-CH_2-DGA]^{+3}$  محاسبه شده در دو سطح نظری  $M.0.6.6-3.11G^*$  و  $M.0.6.6-3.11G^{**}$ .

کمپلکس $[La-CH_2-DGA]^{+3}$		پیوند	لیگاند $CH_2-DGA$		پیوند
$M.0.6.6-3.11G^*$	$M.0.6.6-3.11G^{**}$		$M.0.6.6-3.11G^*$	$M.0.6.6-3.11G^{**}$	
۰/۷۵۴	۰/۷۵۳	$O_1-C_6$	۰/۹۶۵	۰/۸۹۵	$O_1-C_6$



۰,۷۴۹	۰,۷۴۶	O <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	۰,۹۱۳	۰,۸۶۷	O <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>
۱,۲۰۳	۱,۲۰۳	O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>	۱,۸۸۵	۱,۶۶۶	O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>
۱,۱۹۶	۱,۱۹۲	O <sub>2</sub> -C <sub>13</sub>	۱,۸۵۶	۱,۶۶۸	O <sub>2</sub> -C <sub>13</sub>
۱,۵۴۲	۱,۵۳۹	N <sub>4</sub> -C <sub>8</sub>	۱,۱۵۱	۱,۱۰۶	N <sub>4</sub> -C <sub>8</sub>
۱,۴۵۳	۱,۵۳۹	N <sub>5</sub> -C <sub>13</sub>	۱,۱۵۵	۱,۱۱۱	N <sub>5</sub> -C <sub>13</sub>
۰,۲۸۳	۰,۲۸۹	La-O <sub>1</sub>	_____	_____	_____
۰,۵۰۲	۰,۵۰۳	La-O <sub>2</sub>	_____	_____	_____
۰,۵۰۱	۰,۵۰۶	La-O <sub>3</sub>	_____	_____	_____

**جدول ۴.** مقادیر برخی مرتبه‌های پیوندی در لیگاند CH<sub>2</sub>-DGA و کمپلکس [La-CH<sub>2</sub>-DGA]<sup>+۳</sup> محاسبه شده در دو سطح نظری M۰۶/۶-۳۱G\* و M۰۶/۶-۳۱G\*\*.

کمپلکس [La-CH <sub>2</sub> -DGA] <sup>+۳</sup>		پیوند	لیگاند CH <sub>2</sub> -DGA		پیوند
M۰۶/۶-۳۱G*	M۰۶/۶-۳۱G**		M۰۶/۶-۳۱G*	M۰۶/۶-۳۱G**	
۰,۹۶۳	۰,۹۶۰	O <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	۰,۹۳۱	۰,۸۶۹	O <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>
۰,۹۷۲	۰,۹۶۸	O <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	۰,۹۳۲	۰,۸۶۸	O <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>
۱,۱۸۱	۱,۱۸۱	O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>	۱,۸۹۶	۱,۷۰۵	O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>
۱,۱۹۴	۱,۱۹۶	O <sub>2</sub> -C <sub>13</sub>	۱,۸۹۸	۱,۷۰۷	O <sub>2</sub> -C <sub>13</sub>
۱,۵۴۵	۱,۵۳۷	N <sub>4</sub> -C <sub>8</sub>	۱,۱۷۶	۱,۱۲۴	N <sub>4</sub> -C <sub>8</sub>
۱,۵۴۴	۱,۵۳۶	N <sub>5</sub> -C <sub>13</sub>	۱,۱۷۶	۱,۱۲۴	N <sub>5</sub> -C <sub>13</sub>
۰,۲۸۳	۰,۲۸۹	La-O <sub>1</sub>	_____	_____	_____
۰,۴۶۷	۰,۴۶۶	La-O <sub>3</sub>	_____	_____	_____

**جدول ۵.** مقادیر برخی مرتبه‌های پیوندی در لیگاند N-DGA و کمپلکس [La-N-DGA]<sup>+۳</sup> محاسبه شده در دو سطح نظری M۰۶/۶-۳۱G\* و M۰۶/۶-۳۱G\*\*.

کمپلکس [La-N-DGA] <sup>+۳</sup>		پیوند	لیگاند N-DGA		پیوند
M۰۶/۶-۳۱G*	M۰۶/۶-۳۱G**		M۰۶/۶-۳۱G*	M۰۶/۶-۳۱G**	
۰,۸۹۰	۰,۸۹۰	N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	۱,۰۲۳	۰,۹۹۲	N <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>
۰,۸۷۳	۰,۸۷۱	N <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	۱,۰۲۳	۰,۹۹۱	N <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>
۱,۱۸۱	۱,۱۷۷	O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>	۱,۹۳۵	۱,۷۵۲	O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>
۱,۱۶۸	۱,۱۶۳	O <sub>2</sub> -C <sub>13</sub>	۱,۹۳۸	۱,۷۵۴	O <sub>2</sub> -C <sub>13</sub>
۱,۵۶۰	۱,۵۵۲	N <sub>4</sub> -C <sub>8</sub>	۱,۱۵۶	۱,۱۰۵	N <sub>4</sub> -C <sub>8</sub>
۱,۵۶۴	۱,۵۵۸	N <sub>5</sub> -C <sub>13</sub>	۱,۱۵۵	۱,۱۰۵	N <sub>5</sub> -C <sub>13</sub>
۰,۳۰۱	۰,۳۱۳	La-O <sub>1</sub>	_____	_____	_____
۰,۵۲۳	۰,۵۲۸	La-O <sub>2</sub>	_____	_____	_____
۰,۵۲۳	۰,۵۲۸	La-O <sub>3</sub>	_____	_____	_____

**جدول ۶.** انرژی تغییر شکل لیگاندهای DGA در اثر تشکیل کمپلکس با کاتیون La<sup>+۳</sup> در سطح نظری M۰۶/۶-۳۱G\* (M۰۶/۶-۳۱G\*\*).

N-DGA	CH <sub>2</sub> -DGA	CH <sub>2</sub> -DGA	REF-DGA	انرژی تغییر شکل (ΔE <sub>def</sub> ) (kcal mol <sup>-1</sup> )
۴۵(۵۰)	۷۴(۷۸)	۴۲(۴۴)	۳۴(۳۵)	گاز
۴۰(۴۴)	۷۱(۷۶)	۳۷(۳۹)	۳۰(۳۳)	هگزان نرمال

دندانه‌های اکسیژنی لیگاند است. این مقایسه نتیجه‌های زیر را می‌دهد:

جنبه‌ی قابل توجه دیگر نتیجه‌های محاسباتی به دست آمده، مقایسه‌ی مرتبه‌های پیوندی در برهم کنش بین یون La<sup>+۳</sup> و





#### ۴. نتیجه‌گیری

هدف اصلی این پژوهش، مطالعه‌ی محاسباتی ماهیت و قدرت برهم‌کنش فلز-لیگاند در چهار کمپلکس  $[La-DGA]^{3+}$  در فازهای گازی و محلول بود. محاسبات در دو سطح نظری  $M_{06/6-311G}^{**}$  و  $M_{06/6-31G}^*$  و با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی به انجام رسید.

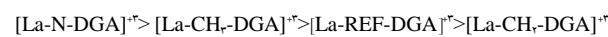
نتایج محاسبات مرتبه‌ی پیوند کربونیلی در چهار کمپلکس  $[La-DGA]^{3+}$  نسبت به لیگاندهای متناظر REF-DGA،  $CH_2-DGA$ ،  $CH_2-DGA$ ،  $N-DGA$ ، در دو سطح  $M_{06/6-311G}^{**}$  و  $M_{06/6-31G}^*$  حاکی از کاهش مرتبه‌ی پیوند در هر چهار کمپلکس نسبت به لیگاندهای متناظر در هر دو سطح محاسباتی است که این، نشان می‌دهد که در هر چهار کمپلکس پیوندهای کربونیلی چگالی الکترونی خود را در اختیار فلز قرار می‌دهند.

علاوه بر این، نتایج محاسبات کمیت‌های ترمودینامیکی واکنش تشکیل کمپلکس بین کاتیون سه ظرفیتی لانتانیم و هر چهار لیگاند نشان داد که تشکیل کمپلکس کاتیون  $La^{3+}$  با لیگاندهای DGA، در فاز گازی و نیز محلول گرمازا بوده و تغییرات انرژی آزاد گیبس برای آن منفی است. بنابراین، می‌توان گفت تشکیل این کمپلکس‌ها از نظر ترمودینامیکی مطلوب است و این لیگاندها می‌توانند به عنوان استخراج‌کننده‌ی مؤثر یون‌های لانتانید مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این نشان داده شد که اضافه شدن گروه‌های متیلن به میان اکسیژن اتری و گروه‌های کربونیلی کارایی این لیگاندها را در برهم‌کنش و استخراج یون‌های لانتانیدی سه ظرفیتی کم می‌کند. در هر دو سطح محاسباتی اثر دو نوع حلال هگزان نرمال و دودکان بر ترموشیمی تشکیل کمپلکس، از طریق محاسبات PCM مورد ارزیابی قرار گرفت که نشان داد که در فاز محلول حلال هگزان نرمال در مقایسه با دودکان برای تشکیل کلیه کمپلکس‌های لانتانیم از نظر ترمودینامیکی مساعدتر است که این با داده‌های تجربی در توافق است.

محاسبه‌ی کمیت‌های ترمودینامیکی در فاز گازی و فاز محلول نشان داد که حضور حلال منجر به مثبت‌تر شدن کمیت‌های ترمودینامیکی می‌شود. این به این معنی است که حلال منجر به پایداری ترمودینامیکی گونه‌های یونی می‌شود و این اثر پایدارکنندگی حلال روی یون سه ظرفیتی لانتانیم در مقایسه با کمپلکس‌های سه ظرفیتی آن بیش‌تر است.

۱. در هر دو سطح محاسباتی برهم‌کنش یون  $La^{3+}$  با اکسیژن‌های کربونیلی نسبت به اکسیژن اتری قوی‌تر است.

۲. مقایسه بین کمپلکس‌های مختلف نشان می‌دهد که ترتیب مرتبه‌های پیوندی بین یون لانتانیم و دندانه‌های کربونیلی به قرار زیر است:



این نتیجه نشان می‌دهد که برهم‌کنش دندانه‌ی نیتروژنی لیگاند N-DGA با  $La^{3+}$  قوی‌تر از سایر لیگاندها است؛ خاصیت الکترون‌دهندگی گروه‌های متیلن در لیگاند  $CH_2-DGA$  چگالی الکترونی روی اکسیژن‌های کربونیلی را افزایش می‌دهد و از این‌رو، مرتبه‌ی پیوندی La-O در مقایسه با لیگاند مرجع که فاقد این استخلاف‌های متیلن است، افزایش می‌یابد. از سوی دیگر وجود گروه متیلن در لیگاند  $CH_2-DGA$  فاصله‌ی بین گروه‌های کربونیل را افزایش می‌دهد و از این‌رو، از نظر فضایی برهم‌کنش فلز با لیگاند را ضعیف‌تر می‌کند.

بررسی دیگری که در این پژوهش روی فرایند تشکیل کمپلکس انجام شد، محاسبه و ارزیابی انرژی تغییر شکل لیگاند است که به تغییرات در هندسه و شاخص‌های انرژی لیگاند آزاد در حین تشکیل کمپلکس با کاتیون سه ظرفیتی لانتانیم مربوط است. بنابراین، انرژی تغییر شکل لیگاندها، به صورت اختلاف انرژی بین ساختار لیگاند آزاد و لیگاند درون ساختار کمپلکس تعریف می‌شود. مقدارهای محاسبه شده در دو سطح  $M_{06/6-311G}^{**}$  و  $M_{06/6-31G}^*$  و در دو فاز گازی و محلول (حلال هگزان نرمال) در جدول ۶ درج شده است. مقایسه‌ی انرژی تغییر شکل لیگاندهای مختلف در هر دو فاز گازی و محلول نشان می‌دهد که اولاً انرژی تغییر شکل در هر دو سطح محاسباتی در فاز محلول نسبت به فاز گازی کم‌تر است و این بدین معنی است که در فاز محلول به دلیل احاطه شدن مولکول با زنجیره‌های قطبیده‌ی حلال ساختار مولکول محکم‌تر است و کم‌تر تحت تغییر شکل قرار می‌گیرد. ثانیاً لیگاند  $CH_2-DGA$  در اثر تشکیل کمپلکس با یون  $La^{3+}$  بیش‌تر دست‌خوش تغییرات ساختاری می‌شود و این تغییر شکل برای لیگاند مرجع نسبت به سایر لیگاندها کم‌تر اتفاق می‌افتد. بنابراین لیگاند مرجع و لیگاند  $CH_2-DGA$  نسبت به سایر لیگاندها به ترتیب محکم‌ترین و انعطاف‌پذیرترین ساختار را دارا هستند.



### قدردانی و تشکر

نویسندگان این مقاله از دانشگاه الزهرا (س) به جهت امکانات و تجهیزهایی که برای انجام این پروژه ارایه داده است، کمال قدردانی را دارند.

### پی نوشت

1. Diglycolamide
2. Malonamids
3. Carbamoyl alkylphosphine oxides
4. 2,2'-azanedi(bis(N,N-dimethyl acetamide))
5. N,N,N',N'-tetra alky oxy dipropionamide
6. Density functional theory
7. Gamess

جنبه‌ی دیگری که در این پژوهش مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت، محاسبه‌ی انرژی تغییر شکل لیگاندهای مورد بررسی در طی فرایند تشکیل کمپلکس است. محاسبات انجام شده دلالت بر این دارد که اولاً در فاز محلول به دلیل احاطه شدن مولکول با زنجیره‌های قطبیده‌ی حلال ساختار مولکول محکم‌تر است و کم‌تر تحت تغییر شکل قرار می‌گیرد و ثانیاً لیگاند ۲-DGA-CH در اثر تشکیل کمپلکس با یون  $La^{3+}$  بیش‌تر دست‌خوش تغییرات ساختاری می‌شود و از این‌رو دارای ساختار انعطاف‌پذیرتر است.

8. Minnesota functions
9. Effective core potential
10. Hessian
11. Polarizable continuum model
12. Basis set superposition error
13. Standard counterpoise procedure

### مرجع‌ها

- [1] S. Bourg, C. Hill, C. Caravaca, C. Rhodes, C. Ekberg, R. Taylor, A. Geist, G. Modolo, L. Cassayre, R. Malmbeck, M. Harrison, G. Angelis, A. Espartero, S. Bouvet, N. Ouvrier, ACSEPT-Partitioning technologies and actinide science: Towards pilot facilities in Europe, Nucl. Eng. Des., **241** (2001) 3427-3435.
- [2] N. Kenneth, M. Charles, M. Jagdish, N.L. Jérôme, Actinide separation science and technology, the chemistry of the actinide and transactinide elements, Springer Netherlands, **4** (2006).
- [3] H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Muhl, Liquid-liquid extraction of strontium with amidopodands, Solv. Extr. Ion Exch., **9** (1991) 435-458.
- [4] H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Muhl, Liquid-liquid extraction of metal ions with amidopodands, Solv. Extr. Ion Exch., **9** (1991) 459-469.
- [5] K. Matloka, A. Gelis, M. Regalbuto, G. Vandegrift, M.J. Scott, Highly efficient binding of trivalent f-elements from acidic media with a  $C_3$ -symmetric tripodal ligand containing diglycolamide arms, Dalton Trans., **23** (2005) 3719-3721.
- [6] Y. Sasaki, R. Choppin, Solvent Extraction of Eu, Th, U, Np and Am with N, N'-Dimethyl-N, N'-dihexyl-3-oxapentanediamide and Its Analogous Compounds, Anal. Sci., **12** (1996) 225-230.
- [7] Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, T. Kimura, A method for the determination of extraction capacity and its application to N, N, N', N'-tetraalkyl derivatives of diglycolamide-monoamide/n-dodecane media, Anal. Chim. Acta., **543** (2005) 31-37.
- [8] Y. Sasaki, G.R. Choppin, Extraction and mutual separation of actinide (III), (IV), (V) and (VI) ions by N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxa-pentanediamide and the nonyltri-fluoroacetone, J. Radioanal. Nucl. Chem., **246** (1997) 267-273.
- [9] Y. Sasaki, G.R. Choppin, Extraction of Np(V) by N, N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxapentane diamide, Radiochim. Acta., **180** (1998) 85-88.
- [10] H. Narita, T. Yaita, K. Tamura, S. Tachimori, Solvent extraction of trivalent lanthanide ions with N,N'-dimethyl- N,N'-diphenyl-3-oxapentanediamide, Radiochim. Acta., **81** (1998) 223-226.
- [11] H. Narita, S. Tachimori, Study on the extraction of trivalent lanthanide ions with N,N'-dimethyl- N,N'-diphenyl-malonamide



- and diglycolamides, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239** (1999) 381-384.
- [12] Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori, The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO<sub>3</sub>-n-dodecane system, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **19** (2001) 91-103.
- [13] Y. Sasaki, P. Rapold, M. Arisaka, M. Hirata, T. Kimura, C. Hill, G. Cote, An additional insight into the correlation between the distribution ratios and the aqueous acidity of the TODGA system, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **25** (2007) 187-204.
- [14] E.P. Horwitz, K.A. Martin, H. Diamond, The influence of the diluents on the distribution behavior of octyl (phenyl)- N,N, diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **6** (1988) 859-888.
- [15] M. Hirata, P. Guilbaud, M. Dobler, S. Tachimori, Molecular dynamics simulations for the complexation of Ln<sup>3+</sup> and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ions with tridentate ligand diglycolamide (DGA), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 691-695.
- [16] C. Cuillerdier, C. Musikas, P. Hoel, L. Nigond, X. Vitart, Malonamides as new extractants for nuclear waste solutions, *Sep. Sci. Technol.*, **26** (1991) 1229-1244.
- [17] Y. Sasaki, Y. Sugo, K. Morita, K.L. Nash, The effect of alkyl substituents on actinide and lanthanide extraction by diglycolamide compounds, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **33** (2015) 625-641.
- [18] H. Suzuki, Y. Sasaki, Y. Sugo, A. Apichaibukol, T. Kimura, Extraction and separation of Am(III) and Sr(II) by N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA), *Radiochimica. Acta.*, **92** (2009) 463-466.
- [19] S.A. El-Reefy, E.A. Mowafy, M.M. Abdel-Badei, H.F. Aly, Extraction of uranium and selected fission products from nitric acid medium by certain diamides, *Radiochim. Acta.*, **77** (1997) 195-200.
- [20] L. Spjuth, J.O. Liljenzin, M.J. Hudson, M.G.B. Drew, P.B. Iveson, C. Madic, Comparison of extraction behaviour and basicity of some substituted malonamides, *Solv Extr. Ion Exch.*, **18** (2000) 1-23.
- [21] L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier, Extracting properties of N,N,N',N'-tetraalkyl-2 alkyl propane -1,3 diamides, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **12** (1994) 297-323.
- [22] T. Hosseinejad, T. Kazemi, Complexation of amidocarbamoyl phosphine oxides with Ln<sup>+3</sup> (Ln= La, Nd, Pm, Sm and Eu) cation series: structural and thermodynamical features, *Radiochim. Acta.*, **104** (2016) 97-105.
- [23] T. Hosseinejad, S. Dehghanpour, S. Basirinasab, A DFT study on the complexation of La<sup>3+</sup> ion with malonamide and diglycolamide ligands, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **88** (2014) 2004-2011.
- [24] T. Hosseinejad, S. Nikoo, Computational study on the complexation behavior of tetrapropyldiglycolamide with Ln<sup>3+</sup> (Ln= Nd, Pm, Sm, and Eu) cation series, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **89** (2015) 1599-1604.
- [25] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. guyen, S.J. Su, T.L. Windus, General Atomic and Molecular Electronic Structure System, *J. Comput. Chem.*, **14** (1993) 1347-1363.
- [26] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acta.*, **120** (2008) 215-241.
- [27] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, A combination of quasi-relativistic pseudo-potential and ligand field calculations for lanthanoid compounds, *Theor. Chim. Acta.*, **85** (1993) 441-450.
- [28] S.F. Boys, F. Bernardi, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies, Some procedures



with reduced errors, Mol. Phys., **19** (1970) 553-560.

- [29] C.Z. Wang, J.H. Lan, Q.Y. Wu, Y.L. Zhao, X.K. Wang, Z.F. Chai, W.Q. Shi, Density functional theory investigations of the trivalent lanthanide and actinide extraction complexes with diglycolamides, Dalton Trans., **43** (2014) 8713-8720.

Archive of SID