

УДК 546.657+539.1.074.6

КАРБОКСИЛАТЫ НЕОДИМА (НЕОДЕКАНОАТ И 3,5,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАНОАТ) ДЛЯ РАЗРАБОТКИ Nd-СОДЕРЖАЩЕГО ЖИДКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЦИНТИЛЛЯТОРА

© 2024 г. Г. Я. Новикова^а, *, А. М. Немерюк^б, В. П. Моргалюк^с,
А. А. Моисеева^с, Б. В. Локшин^с, Е. А. Янович^а

^а Институт ядерных исследований РАН, пр-т 60-летия Октября, 7а, Москва, 117312 Россия

^б НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА, Москва, Богородский вал, 3, Москва, 117312 Россия

^с Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова,

ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: g-novikova@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Рассмотрен синтез карбоксилатов неодима (неодеканоата и 3,5,5-триметилгексаноата) и их применение для разработки Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов. Карбоксилаты неодима получены одностадийным (3,5,5-триметилгексаноат) и двухстадийным синтезом (неодеканоат). Состав полученных соединений подтвержден с помощью ИК-спектроскопии, элементного анализа и метода MALDI-TOF MS. Для введения карбоксилатов неодима в жидкий органический сцинтиллятор предложено использовать дополнительный растворитель – трибутилфосфат. Показано, что световыход сцинтиллятора при его использовании выше, чем без него, и составляет >60% вплоть до концентрации неодима 12 г/л.

Ключевые слова: неодим, 3,5,5-триметилгексаноат, неодеканоат, трибутилфосфат, световыход сцинтиллятора

DOI: 10.31857/S0044457X24110078, EDN: JLRWRC

ВВЕДЕНИЕ

Соединения РЗЭ, в частности карбоксилаты, в силу уникальности свойств этих элементов, обусловленных наличием у них незаполненных *f*-орбиталей, находят широкое применение в качестве прекурсоров для осаждения тонких пленок [1, 2], изготовления люминесцентных и сенсорных материалов, катализаторов в различных химических производствах. В настоящее время особенно востребованным является неодеканоат (версатат) неодима, который широко используется в качестве катализатора полимеризации 1,3-бутадиена и изопрена, позволяющего получать бутадиеновые и изопреновые каучуки с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, что обеспечивает получение полимеров высокого качества (“неодимовых каучуков”) [3–5].

В настоящей работе авторы исследовали оптимальные условия синтеза и возможность применения неодеканоата неодима для создания Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов (Nd-ЖС), вызывающих большой интерес в области нейтринной физики для поиска двойного безнейтринного β -распада [6–10]. Экспериментальное доказательство существования такого распада очень важно для установления природы нейтрино и его массы. Одним из наиболее подходящих кандидатов для этой цели является изотоп неодима ^{150}Nd [11]. Поскольку вероятность двойного безнейтринного β -распада очень низкая, для достижения максимальной эффективности регистрации события (близкой к 100%) создаются экспериментальные установки, в которых исследуемый изотоп входит в состав рабочего вещества детектора. В настоящей работе рас-

считается жидкий органический сцинтиллятор, который может использоваться в конструкциях любой формы и объема и легко очищается от примесей, создающих внутренний радиоактивный фон.

Наша задача — подобрать такие соединения выбранного элемента, которые хорошо растворяются в ЖС, не портят характеристики сцинтиллятора и сохраняют стабильность в течение длительного периода времени.

Ранее авторы [12] сообщали о возможности использования комплексов β -дикетонатов неодима в составе жидкого органического сцинтиллятора. Несмотря на все достоинства β -дикетонатов (стабильность, возможность очистки методом сублимации), при больших концентрациях они значительно снижают световыход сцинтиллятора [13]. В настоящей работе рассмотрены карбоксилаты неодима, которые при введении в ЖС оказывают меньшее влияние на световыход.

Ранее [14–18] карбоксилаты неодима (4-метилоктаноат [14], 3,5,5-триметилгексаноат [15–17], 2-метилвалериат [18]) использовали для разработки Nd-ЖС, но недостаточное внимание уделялось, на наш взгляд, способу введения неодима в органический растворитель. Так, в работах [14, 15] для ввода карбоксилатов неодима в ЖС применяли жидкостную экстракцию, в работах [16, 17] специально растворяли недосушенные соли. В обоих методах в органический раствор переходят гидратированные соли, что уменьшает световыход, а со временем может привести к гидролизу, образованию гидроксополимеров и в итоге к образованию нерастворимых осадков.

В настоящей работе рассмотрен новый метод введения в ЖС хорошо высушенных карбоксилатов с использованием дополнительного растворителя — трибутилфосфата (ТБФ) и исследовано его влияние на световыход сцинтиллятора.

При поиске крайне редкого вида распада желательно, чтобы концентрация исследуемого изотопа была как можно более высокой, а цена используемых реактивов — низкой. Поэтому большое внимание уделяли синтезу неодаканоата неодима с применением очень дешевой технической неодакановой кислоты.

В качестве основного растворителя в ЖС рассматривается линейный алкилбензол (ЛАБ), который имеет высокую температуру вспышки, совместим с конструкционными материалами,

не токсичный, биоразлагаемый и выпускается в России в промышленных масштабах по дешевой цене. Как показано в работах [19–22], ЛАБ хорошо подходит для создания на его основе ЖС, так как имеет высокую прозрачность, хороший световыход, а также легко очищается от органических и радиоактивных примесей.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали оксид неодима Nd_2O_3 (99.99%, АО “Вектон”), концентрированную соляную кислоту (ос. ч., Сигма Тек), ацетон (о. с. ч., Компонент-реактив), оксид алюминия Al_2O_3 (ООО “Русхим”), этиловый спирт (96%, ректификат), ЛАБ (ООО “Киннеф”), ТБФ (99%, ООО “Кемикал Лайн”), деионизированную воду (сопротивление 18 МОм), 3,5,5-триметилгексановую кислоту (Н-ТМНА, 97%, Alfa Aesar), неодакановую (versatic 10) кислоту (Н-NDA, Нео Кемикал), 2,5-дифенилоксазол (PPO, 99%, Aldrich), 1,4-бис(2-метилстирил)бензол (*bis*-MSB, 99%, Alfa Aesar).

ЛАБ предварительно очищали адсорбцией, пропуская через колонку с Al_2O_3 при соотношении объемов $V_{\text{ЛАБ}} : V_{\text{сорбент}} = 6 : 1$. Длина ослабления света очищенного ЛАБ составляла >20 м при $\lambda = 420$ нм.

Водный раствор хлорида неодима получали растворением Nd_2O_3 в концентрированной соляной кислоте при нагревании и перемешивании. Оксид неодима вносили небольшими порциями до прекращения растворения, получали раствор NdCl_3 с pH ~5.

Исходные карбоновые кислоты предварительно очищали вакуумной перегонкой. При этом при перегонке неодакановой кислоты в вакууме (14 Торр) были получены три фракции с температурами кипения 135–140, 145–147 и 160–165°C.

Для определения состава исходной неодакановой кислоты (Нео Кемикал) использовали газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2020.

Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке SH-Rtx-5MS (диаметр 0.25 мм, длина 30 м, толщина фазы 0.25 мкм) с поперечно сшитыми дифенил- (5%) и диметилполисилоксанами (95%). Диапазон определяемых масс составлял от 50 до 650, скорость сканирования — 3333 а.е.м./с, метод ионизации — элек-

тронный удар, газ-носитель — гелий, детектор — электронный умножитель с конверсионным диодом. Ввод проб осуществляли с делением потока, использовали запрограммированный температурный режим (температура термостата колонок менялась от 40 до 250°C с шагом 20°C), общий поток составлял 17 мл/мин.

Масс-спектры Maldi-Tof MS (времяпролетная масс-спектрометрия с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией/ионизацией) регистрировали на масс-спектрометре Maldi-Tof Shimadzu AXIMA Confidence (Япония) с использованием облучения азотным лазером с переменной частотой повторения 50 Гц. Спектры были получены для отрицательных ионов, напряжение — 45 кВ, детектор — рефлектрон. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксibenзойную кислоту.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70v методом нарушенного полного внутреннего отражения с адаптером Pike Glady ATR с рабочим элементом на основе кристалла алмаза в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Спектры получали от образцов непосредственно в виде порошков без предварительной подготовки. Измеренные спектры нарушенного полного внутреннего отражения были скорректированы с применением программы OPUS 7 для учета зависимости глубины проникновения излучения в образец от длины волны.

Элементный анализ на С, Н выполняли на автоматическом анализаторе Carlo Erba 1106, элементный анализ на Nd — методом РФА на приборе Спектроскан МАКС-GVM.

Концентрацию неодима в исходных растворах и полученных сцинтилляторах определяли комплексометрическим титрованием ЭДТА в ацетатном буфере (рН 5.8) с индикатором ксиленоловым оранжевым.

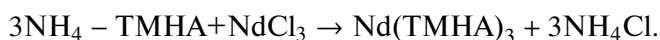
Световой выход сцинтиллятора (количество фотонов на единицу поглощенной энергии) измеряли с помощью радиоактивного источника ¹³⁷Cs по методике [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,5,5-Триметилгексаноат неодима

Синтез 3,5,5-триметилгексаноата неодима Nd(TMHA)₃ проводили по методике, разработанной авторами ранее для синтеза Gd(TMHA)₃ [24].

Мольные отношения хлорида неодима, аммиака и 3,5,5-триметилгексановой кислоты составляли 1 : 3 : 4 (1 моль избытка Н-ТМНА необходим для поддержания рН 7 в начальном растворе аммиака и кислоты).



Синтез 3,5,5-триметилгексаноата неодима.

К 25.2 мл (C = 10.25 моль/л) водного раствора NH₃, разбавленного водой до 400 мл, добавляли 54.6 г Н-ТМНА (0.345 моль, 60 мл), перемешивали 0.5 ч, затем к полученному раствору 3,5,5-триметилгексаноата аммония (NH₄-ТМНА) в течение 1 ч при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям водный раствор хлорида неодима (100 мл 0.84 М раствора). Выпавший осадок отфильтровывали (рН раствора после реакции 4.48), промывали деионизированной водой (3 × 500 мл), этанолом (250 мл) и ацетоном (250 мл).

После сушки в вакууме (14 Торр) над NaOH в течение 2 сут получено 50.6 г (97.8%) 3,3,5-триметилгексаноата неодима в виде кристаллов фиолетового цвета, практически нерастворимых в этаноле и ацетоне.

Результаты элементного анализа:

Найдено, %: С 51.87; Н 8.38.

Вычислено для C₂₇H₅₁O₆Nd (M = 615.87 г/моль), %: С 52.65; Н 8.35.

На рис. 1 представлен ИК-спектр образца, промытого водой, этанолом и ацетоном.

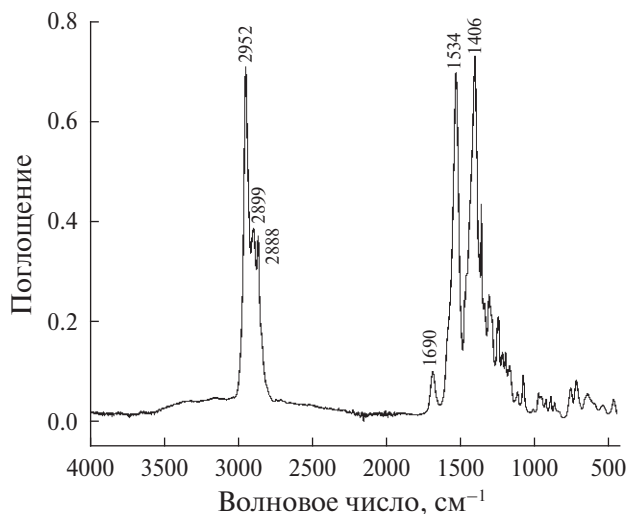


Рис. 1. ИК-спектр 3,5,5-триметилгексаноата неодима.

ИК-спектр 3,5,5-триметилгексаноата неодима.

В спектре присутствуют пики основных групп молекул $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$, что подтверждает строение его молекул, а также позволяет сделать вывод о способе координации карбоксильных групп у катиона неодима(III). Так, разница между асимметричными и симметричными валентными колебаниями ионизированной карбоксильной группы $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ равна $1534 - 1406 = 128$, что, по данным [25], позволяет предположить ее бидентатную координацию с ионом неодима(III) и сделать вывод о преимущественно ионном характере связи карбоксилатного атома кислорода лиганда с ионом неодима(III). В спектре комплекса отсутствует широкая полоса поглощения валентных колебаний ОН-группы координированных молекул воды в области $3600-3300 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует как об образовании безводного соединения, так и об отсутствии гидроксогрупп, связанных с молекулами $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$.

Неодеканоат (версатат) неодима

Методика, разработанная для синтеза $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$, оказалась непригодной для синтеза неодеканоата неодима ($\text{Nd}(\text{NDA})_3$), так как при избытке неодекановой кислоты выпадает липкий осадок, который, в отличие от $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$, хорошо растворяется в этаноле и ацетоне, которые используются для промывки $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$.

Проведенный первичный анализ ГЖХ-МС образца неодекановой кислоты (Нео Кемикал, партия 20230602) показал, что он содержит смесь различных органических соединений с трудно-различимым составом вследствие сильного уширения пиков и практически одинаковым временем выхода в интервале 6.5–7 мин. Дальнейший подбор оптимальных условий проведения анализа ГЖХ-МС, а именно выбор температурного градиента $40 \rightarrow 250^\circ\text{C}$ с шагом 20°C , позволил несколько увеличить разрешение пиков и по возможности “отделить” компоненты смеси друг от друга.

В табл. 1 представлены найденные компоненты смеси образца неодекановой кислоты. Величина ω (%) определена в результате интегрирования пиков по полному ионному току (метод сглаживания — билатеральный) и фактически равна отношению площади пика к их сумме; SI — индекс селективности (величина, определяющая степень совпадения масс-спектра, полученного

экспериментально, с литературными данными, встроенными в программное обеспечение данного прибора (библиотека данных NIST17.lib)).

Как видно из табл. 1, пики 2, 4, 6 и 7 содержат неодекановую кислоту и/или ее изомеры (общее содержание кислоты C-10 составляет 62.26%). В целом так называемая “неодекановая кислота” содержит очень много органических примесей, которые трудно удалить методом перегонки (проведенный анализ ГЖХ-МС фракции перегонки ($160-165^\circ\text{C}$) также показал наличие большого количества примесей).

В большинстве патентов по синтезу неодеканоата неодима приводится экстракционный способ его выделения [26, 27], однако в нашем случае такой способ неприемлем, так как примесные компоненты исходной кислоты будут переходить в органический растворитель и в итоге ухудшать световыход сцинтиллятора.

Поэтому оптимальным методом предварительной очистки кислоты от примесей, по нашему мнению, является первоначальный синтез неодеканоата аммония ($\text{NH}_4\text{-NDA}$) путем пропускания NH_3 в раствор исходной неодекановой кислоты в гексане. В итоге нерастворимый в гексане неодеканоат аммония осаждается из раствора, а непрореагировавшие с NH_3 органические примеси остаются в виде раствора в гексане.

Действительно, как показал анализ ГЖХ-МС, раствор гексана после пропускания сухого аммиака и отделения $\text{NH}_4\text{-NDA}$ содержал остаточные органические примеси, в нем также сократилось содержание кислот C-10.

Синтез неодеканоата аммония ($\text{NH}_4\text{-NDA}$). Над раствором 50 мл исходной неочищенной неодекановой кислоты, растворенной в 150 мл гексана, при перемешивании и температуре $20-25^\circ\text{C}$ пропускали ток сухого NH_3 ¹. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали гексаном ($3 \times 20 \text{ мл}$). После сушки в вакууме (14 Торр) в течение 24 ч получено 24 г $\text{NH}_4\text{-NDA}$ в виде бесцветных гигроскопичных кристаллов, быстро расплывающихся на воздухе.

Синтез неодеканоата неодима ($\text{Nd}(\text{NDA})_3$). К 2.41 г (9.62 ммоль) NdCl_3 в 100 мл деионизированной воды (pH 4.98) при интенсивном перемешивании в течение 45 мин по каплям

¹ Аммиак получен взаимодействием концентрированного водного раствора аммиака “ос. ч.” с твердой гидроокисью калия.

Таблица 1. Компонеты смеси “неодекановая кислота” (Нео Кемикал, партия 20230602)

№ пика	Время удерживания, мин	ω , %	SI, %	Вещество
1	6.890	0.21	83	Сложный эфир С-5 карбоновой кислоты разветвленный (общ. число атомов углерода – С-10)
2	7.405	19.02	80	Карбоновая кислота разветвленная (С-10)
3	7.475	10.20	85	Сложный эфир С-4 карбоновой кислоты разветвленный (общ. число атомов углерода – С-9)
4	7.659	42.05	85	Карбоновая кислота разветвленная (С-10)
5	7.695	27.03	83	Сложный эфир С-10 карбоновой кислоты разветвленный (общ. число атомов углерода – С-13)
6	7.941	1.07	87	Карбоновая кислота разветвленная (С-10)
7	8.190	0.12	81	Карбоновая кислота разветвленная (С-10)
8	9.400	0.10	76	Одноатомный спирт С-6 разветвленный (общ. число атомов углерода – С-10)
9	9.475	0.16	87	5-Бутилнонан
10	10.310	0.05	81	Одноатомный спирт С-8 разветвленный (общ. число атомов углерода – С-10)

добавляли раствор 5.46 г (28.89 ммоль) $\text{NH}_4\text{-NDA}$ в 100 мл деионизированной воды (рН 8.05) и перемешивали еще 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывали (рН раствора после реакции 6.67) и промывали деионизированной водой (3×200 мл). После сушки в вакууме (14 Торр) над NaOH в течение 2 сут получено 4.05 г (64.0%) неодеканоата неодида $\text{Nd}(\text{NDA})_3$.

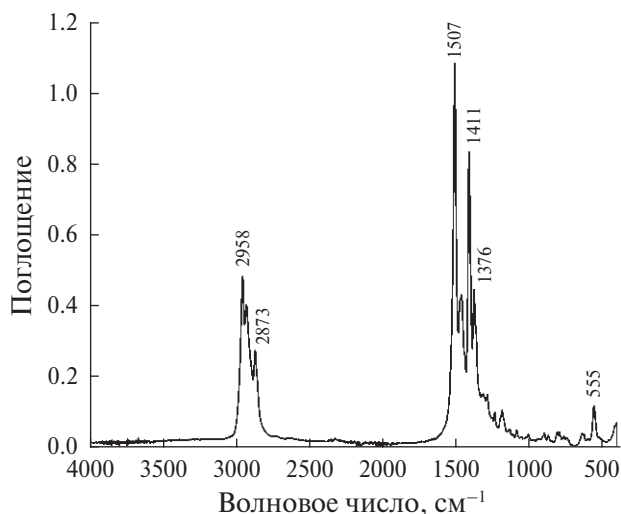
Химический состав $\text{Nd}(\text{NDA})_3$ подтвержден с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии, ИК-спектр $\text{Nd}(\text{NDA})_3$ представлен на рис. 2.

Результаты элементного анализа приведены ниже:

Найдено, %: С 54.80; Н 8.57; Nd 22.00;

Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{O}_6\text{Nd}$ ($M = 658.02$), %: С 54.76; Н 8.73; Nd 21.92.

ИК-спектр неодеканоата (версатата) неодида. В ИК-спектре $\text{Nd}(\text{NDA})_3$, как и в спектре $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$, присутствуют пики основных групп молекул $\text{Nd}(\text{NDA})_3$, что подтверждает строение его молекул и позволяет сделать вывод о способе координации карбоксильных групп у катиона неодида. Из рис. 2 видно, что в случае $\text{Nd}(\text{NDA})_3$ происходит расщепление полос асимметричного и симметричного колебаний

**Рис. 2.** ИК-спектр неодеканоата неодида.

карбоксилатной группы на 1507, 1462 см^{-1} и 1411, 1376 см^{-1} соответственно. Расщепление между полосами поглощения асимметричных и симметричных колебаний ионизированной карбоксильной группы $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ равно $1507 - 1411 = 96 \text{ см}^{-1}$ и $1462 - 1376 = 86 \text{ см}^{-1}$ соответственно, что, согласно [25], позволяет предположить ее бидентатную координацию с ионом неодида(III). Полосы поглощения в обла-

сти $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, как и в случае с $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$, не наблюдаются, что свидетельствует о полной безводности исследуемого соединения.

Молярную массу кислотного остатка удалось подтвердить также методом MALDI-TOF MS. В отрицательных ионах образцов неоеканатов неодима и аммония был зарегистрирован пик с массой 126.09, идентифицированный как полупродукт перегруппировки Мак-Лафферти, образующийся после декарбоксилирования (отрыва молекулы CO_2) анионов неоекановой кислоты с переносом отрицательного заряда на последний атом углерода. Далее после отрыва атома водорода от концевой атома углерода [28] образуется анион-радикал с массой 126.09, что подтверждает присутствие анионов неоекановой кислоты в изученных солях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Трудность работы с соединениями РЗЭ заключается в том, что катионы РЗЭ имеют высокое координационное число и тенденцию к присоединению, помимо основных, дополнительных лигандов вплоть до полного насыщения координационной сферы иона-комплексообразователя. Как правило, таким дополнительным лигандом становится вода. Очевидно, что вода или ее производные всегда будут входить в координационную сферу РЗЭ, если синтез продукта осуществляется в водной фазе.

Однако хорошо высушенные комплексы как карбоксилатов, так и β -дикетонатов металлов плохо растворяются в неполярных органических растворителях, и чем дольше они хранятся, тем хуже растворяются. Очевидным объяснением этого является возрастание степени ассоциации молекул друг с другом при длительном хранении. Для улучшения растворимости применяют дополнительные полярные растворители, такие как тетрагидрофуран (ТГФ), который был использован при создании Gd-ЖС в эксперименте Double-Chooz [29], STEREO [30] и iDREAM [31].

Как оказалось, 3,5,5-триметилгексаноат гадолиния очень хорошо растворяется в ТГФ, а 3,5,5-триметилгексаноат неодима, полученный тем же способом, в ТГФ нерастворим, поэтому для его растворения в ЛАБ в качестве промежуточного растворителя использовали диэтиловый эфир, который потом отгоняли.

Неоеканоат неодима ведет себя совершенно иначе, чем $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$. Во-первых, он прекрасно растворяется в этаноле и ацетоне, во-вторых, очень хорошо растворяется в ТГФ, а раствор с ТГФ прекрасно совмещается как с ароматическими, так и с алифатическими органическими растворителями. Далее ТГФ можно отогнать из раствора в вакууме при невысокой температуре. Ранее в работе [32] было высказано предположение, что ТГФ может образовывать комплексы с β -дикетонатами гадолиния, но, по нашим данным, если комплексы ТГФ с карбоксилатом неодима и образуются в растворе, то очень непрочные. После полной отгонки ТГФ и высушивания под вакуумом неоеканоат неодима не растворяется в ЛАБ, а его ИК-спектр идентичен ИК-спектру, показанному на рис. 2.

Применение ТГФ, а тем более диэтилового эфира в качестве промежуточного растворителя для создания Nd-ЖС требует соблюдения ряда мер безопасности, так как это легколетучие и пожароопасные растворители. Для этих целей больше подходит ТБФ, поскольку он имеет более высокую температуру вспышки (146°C), высокую температуру кипения (289°C), менее токсичен, и в нем прекрасно растворяются как неоеканоат, так и 3,5,5-триметилгексаноат неодима даже после длительного хранения после сушки. Растворимость обоих карбоксилатов в ТБФ $>100\text{ г/л}$ в пересчете на концентрацию неодима.

Важно отметить, что растворы карбоксилатов РЗЭ в ТБФ характеризуются невысокой вязкостью даже при значительной концентрации, в отличие от растворов в углеводородных растворителях. Это обстоятельство облегчает различные технологические операции с такими растворами, например, фильтрование, перемещение по трубопроводам, смешение с другими компонентами сцинтилляционных составов.

Поэтому для создания Nd-ЖС мы предлагаем сначала получать концентраты карбоксилатов неодима в ТБФ и после фильтрования использовать их для получения сцинтилляторов с заданной концентрацией по металлу.

Световыход сцинтиллятора с введенными карбоксилатами неодима

Световыход сцинтиллятора (количество образовавшихся фотонов на единицу поглощенной энергии излучения) является одной из его глав-

ных характеристик, определяющих энергетическое разрешение сцинтилляционного детектора. Поэтому прежде всего было исследовано влияние на световыход карбоксилатов неодима, введенных в сцинтиллятор в виде растворов в ТБФ.

Световыход сцинтиллятора измеряли с помощью радиоактивного источника ^{137}Cs по методике, описанной ранее [23]. В качестве стандарта был использован световыход сцинтиллятора на основе ЛАБ. Измеряемые образцы готовили путем добавления к стандартному сцинтиллятору определенных объемов концентратов карбоксилатов в ТБФ. Для измерения световыхода образцов сцинтиллятора отбирали объем 5 мл.

На рис. 3 представлены зависимости световыхода от концентрации неодима, который был введен в ЛАБ в виде концентрата в ЛАБ способом, предложенным в данной работе для концентрата в ТБФ ($\text{CNd} = 70$ г/л). Видно, что световыход сцинтиллятора при использовании концентратов $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ в ТБФ даже выше, чем при использовании для этих целей концентратов $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ в ЛАБ (концентраты в ЛАБ получали путем предварительного растворения $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ в диэтиловом эфире, добавления этого раствора в ЛАБ и последующей отгонки диэтилового эфира в вакууме).

На рис. 4 показана аналогичная зависимость световыхода от концентрации неодима при использовании концентрата $\text{Nd}(\text{NDA})_3$ в ТБФ

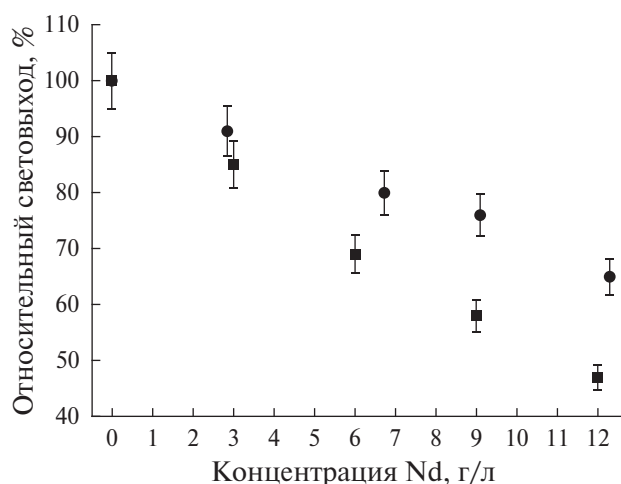


Рис. 3. Световыход сцинтиллятора на основе ЛАБ ($\text{PPO} - 5$ г/л, *bis*-MSB — 0.02 г/л) в зависимости от концентрации неодима: верхняя кривая — с использованием концентрата $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ в ТБФ, нижняя кривая — с использованием концентрата $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ в ЛАБ.

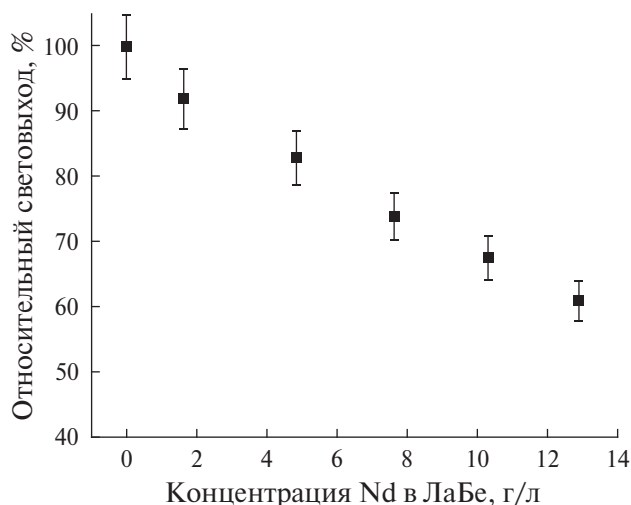


Рис. 4. Световыход сцинтиллятора на основе ЛАБ ($\text{PPO} - 5$ г/л) в зависимости от концентрации неодима при использовании концентрата $\text{Nd}(\text{NDA})_3$ в ТБФ.

($\text{CNd} = 84$ г/л). Видно, что значения световыхода при использовании концентрата $\text{Nd}(\text{NDA})_3$ в ТБФ почти такие же, как при использовании $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ в ТБФ, и световыход $>60\%$ вплоть до 12 г/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и исследованы неоеканоат и 3,5,5-триметилгексаноат неодима(III) с целью их использования для создания Nd-содержащих сцинтилляторов на основе ЛАБ.

Показано, что синтез неоеканоата (версатата) неодима необходимо проводить в две стадии через получение промежуточного продукта неоеканоата аммония для удаления на первой стадии примесей сопутствующих органических соединений из исходной неоекановой кислоты, что позволяет использовать для синтеза доступную и недорогую техническую Н-NDA.

Показано, что хорошо высушенные соли плохо растворяются в ЛАБ, но очень хорошо в ТБФ, поэтому для введения неодима в сцинтиллятор лучше использовать концентраты карбоксилатов неодима в ТБФ. Перед введением концентратов в сцинтиллятор они должны быть очищены фильтрацией через микропористый фильтр (0.05–0.1 мкм).

Световыход сцинтилляторов при использовании концентратов карбоксилатов неодима в ТБФ составляет $>60\%$ вплоть до концентрации неодима 12 г/л. Вероятно, присутствие ТБФ в составе сцинтиллятора будет препятствовать олигомеризации карбоксилатов и тем самым способство-

вать сохранению его стабильных характеристик. Это предположение требует дополнительных исследований.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ФГБУН “Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект FZZR-2022-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кендин М.П., Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 9. С. 1293.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2360113X>
2. Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д.С., Медведько А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 168.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21020057>
3. Вагизов А., Фазилова Д., Борисенко В. // Журн. каучук и резина. 2022. Т. 81. № 4. С. 172.
4. Mingming Zhang, Lijia Liu, Rixin Cong et al. // Polym. J. 2021. V. 148. № 5. P. 110355.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110355>
5. Huilong Guo, Jifu Bi, Jiayi Wang et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 9130.
<https://doi.org/10.1039/c5dt01064k>
6. Agostini M., Alexander A., Araujo G.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2023. V. 131. P. 142501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.131.142501>
7. Abe S., Asami S., Eizuka M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2023. V. 130. № 5. P. 051801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.051801>
8. Adhikari G., Kharusi S., Angelico E. et al. // J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. 2022. V. 49. № 1. P. 015104.
<https://doi.org/10.1088/1361-6471/ac3631>
9. Adams D.Q., Alduino C., Alfonso K. et al. // Phys. Rev. C: Nucl. Phys. 2022. V. 105. № 6. P. 065504.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.105.065504>
10. Auty D.J., Bartlett D., Biller S.D. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2023. V. 1051. P. 168204.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2023.168204>
11. Cowan C.L., Harrison F.B., Langer L.M. et al. // Nuovo Cim. 1956. V. 3. № 3. P. 649.
<https://doi.org/10.1007/BF02744440>
12. Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1564.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120045>
13. Novikova G.Ya., Morgalyuk V.P., Yanovich E.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1161.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080180>
14. Nemchenok I.B., Brudanin V.B., Kochetova O.I. et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2011. V. 75. № 7. P. 1007.
<https://doi.org/10.3103/S1062873811070288>
15. Hartnell J. // arXiv:1201.6169v1
16. Барабанов И.Р., Новикова Г.Я., Янович Е.А. // Препринт ИЯИ РАН. 1427/2016. ноябрь 2016.
17. Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Veresnikova A.V. et al. // Phys. Atomic Nuclei. 2019. V. 82. № 2. P. 89.
<https://doi.org/10.1134/S1063778819020029>
18. Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Cattadori C. et al. // Instrum. Exp. Tech. 2012. V. 55. P. 545.
19. Немченко И.Б., Бабин В.И., Бруданин В.Б. и др. // Письма в ЭЧАЯ. 2011. Т. 8. № 2. С. 218.
20. Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Данилов Н.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 3. С. 385.
21. Бакулина Н.И., Новикова Г.Я., Редчин А.С. и др. // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 3. С. 38.
22. Veretenkin E.P., Gavrin V.N., Komarov B.A. et al. // Phys. Atomic Nuclei. 2022. V. 85. № 6. P. 664.
<https://doi.org/10.1134/S106377882206014X>
23. Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A. // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. № 4. P. 53.
<https://doi.org/10.1134/S0020441217030162>
24. Novikova G.Ya., Bakulina N.I., Vologzhanina A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 257.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616020157>
25. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 536.
26. Пат. 2785807 РФ. Способ получения неodeканоата неодима.
27. Pat.: US 10,604,602. Neodymim compound catalyst for diene polymerization including the same Applicant.
28. Ильиных Е.С., Ким Д.Г. Масс-спектрометрия в органической химии. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. С. 63.
29. Aberle C., Buck C., Gramlich B. et al. // arXiv:1112.5941v2
30. Buck C., Gramlich B., Linder M. et al. // arXiv:1812.02928v1
31. Abramov A., Chepurinov A., Etenko A. et al. // arXiv:2112.09372.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.2112.09372>
32. Buck C., Yeh M. // arXiv:1608.04897v1

NEODYMIUM CARBOXYLATES (NEODECANOATE AND 3,5,5-TRIMETHYLHEXANOATE) FOR DEVELOPMENT OF Nd-LOADED LIQUID ORGANIC SCINTILLATORS

G. Ya. Novikova^{a, *}, A. M. Nemeryuk^b, V. P. Morgalyuk^c,
A. A. Moiseeva^c, B. V. Lokshin^c, and E. A. Yanovich^a

^a*Institute for Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117312 Russia*

^b*National Research Center "Kurchatov Institute" – IREA, Moscow, 117312 Russia*

^c*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

**e-mail: g-novikova@mail.ru*

The synthesis of neodymium carboxylates (neodecanoate and 3,5,5-trimethylhexanoate) and their use for the development of Nd-loading liquid organic scintillators is considered. Neodymium carboxylates were obtained by one-step (3,5,5-trimethylhexanoate) and two-step synthesis (neodecanoate). The composition of the obtained compounds was confirmed by IR spectroscopy, elemental analysis and MALDI-TOF MS. To introduce neodymium carboxylates into a liquid organic scintillator, it is proposed to use an additional solvent, tributylphosphate. It has been shown that the light output of the scintillator when used is higher than without it, and is more than 60% up to a neodymium concentration of 12 g/l.

Keywords: neodymium, 3,5,5-trimethylhexanoate, neodecanoate, tributyl phosphate, scintillator light yield