ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 64, № 3, с. 323–329

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 542.61:546.65/66

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III) СМЕСЯМИ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-БЕНЗОИЛ-5-ПИРАЗОЛОНА И АМИДОВ 2-ФОСФОРИЛФЕНОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

© 2019 г. А. Н. Туранов[1, *], В. К. Карандашев[2], Д. В. Баулин[3], В. Е. Баулин[3, 4], А. Ю. Цивадзе[3]

[1]Институт физики твердого тела РАН, Россия, 142432 Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 2

[2]Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Россия, 142432 Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 6

[3]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4

[4]Институт физиологически активных веществ РАН, Россия, 142432 Черноголовка Московской обл., Северный пр-д, 1

**e-mail: turanov@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 17.04.2018 г.
После доработки 06.07.2018 г.
Принята к публикации 15.08.2018 г.

Изучена экстракция ионов РЗЭ(III) из хлоридных растворов смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и амидов 2-фосфорил–феноксиуксусных кислот в органических растворителях. Наблюдаемый значительный синергетический эффект связан с образованием гидрофобных смешанолигандных комплексов РЗЭ(III). Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассчитаны константы экстракции. Рассмотрено влияние состава водной фазы, природы органического растворителя и строения амидов 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот на эффективность извлечения ионов РЗЭ(III) в органическую фазу.

Ключевые слова: РЗЭ(III), экстракция, 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон, амиды 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот, синергизм

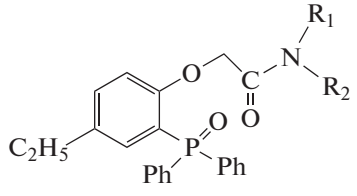
DOI: 10.1134/S0044457X19030206

ВВЕДЕНИЕ

Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения ионов редкоземельных элементов (**РЗЭ**) [1]. Для повышения степени извлечения ионов металлов из водных растворов часто используют смеси экстрагентов, дающие синергетический эффект – неаддитивное увеличение коэффициентов распределения ионов элементов [2]. Синергетический эффект обнаружен при экстракции РЗЭ(III) смесями хелатообразующих кислотных реагентов, таких как β-дикетоны, 4-ацилпиразолоны, 3-фенил-4-бензоил-5-изоксазолон с нейтральными донорно-активными экстрагентами [3–18]. Экстракция РЗЭ(III) растворами 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона (**HP**) возрастает в присутствии нейтральных фосфорорганических соединений [19–21], диалкил- и дифенилсульфоксидов [22, 23], оксидов карбамоилметилфосфинов [22, 24], тетраоктилдигликольамида [24], краун-эфиров [25], фосфорилсодержащих каликсаренов [26–30].

В последнее время растет интерес к использованию амидов фосфорилсодержащих феноксиуксусных кислот в качестве экстрагентов [31]. Представляет интерес оценить возможность использования таких соединений в качестве добавки при экстракции РЗЭ(III) растворами HP.

Цель настоящей работы – исследование влияния строения амидов 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот **I–IV** на эффективность экстракции РЗЭ(III) смесями этих соединений и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона в органических растворителях.



I–IV

I, $R_1 = R_2 = C_8H_{17}$; **II**, $R_1 = H$, $R_2 = C_9H_{19}$

III, $R_1 = H$, $R_2 = CH_2Ph$; **IV**, $R_1 = H$, $R_2 = Ph$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I–IV описан в [31]. 1-Фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон марки “х. ч.” (Вектон) использовали без дополнительной

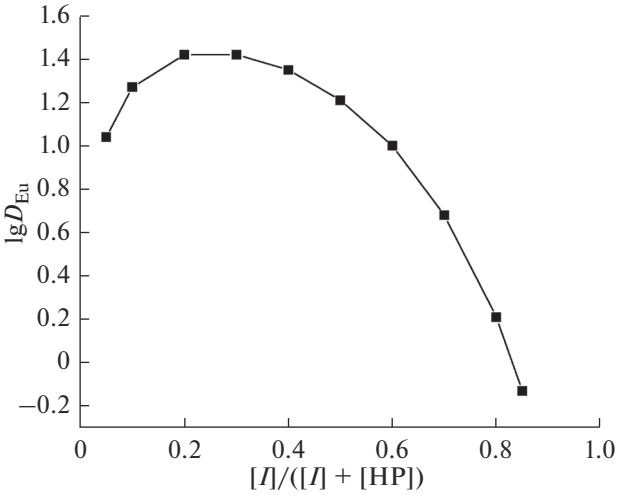


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) при его экстракции изомолярными смесями амида I и HP в толуоле от мольного соотношения экстрагентов в органической фазе, [HP] + [L] = 0.01 моль/л, pH 2.70.

очистки. Оксид дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфина (**V**) синтезировали по методике [32]. В качестве органических растворителей использовали хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, толуол и циклогексан марки “х. ч.” или “ч. д. а.” без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Исходные водные растворы хлоридов РЗЭ готовили растворением соответствующих солей в воде с последующим добавлением растворов HCl до требуемой концентрации. Постоянную ионную силу полученных растворов (0.1 M) поддерживали с помощью NaCl. Концентрация каждого из РЗЭ(III) в исходных водных растворах составляла 2×10^{-6} моль/л. Все используемые реактивы соответствовали марке “х. ч.”.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре 22 ± 1°C и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью вращения 60 об./мин в течение 1 ч. Предварительно было установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения РЗЭ (D_{Ln}).

Концентрацию РЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно-связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Electron, США) по ранее описанной методике [33]. Концентрацию РЗЭ(III) в органической фазе определяли после двукратной реэкстракции 1 M раствором HCl. Величину D_{Ln} рассчитывали как отношение концентраций РЗЭ(III) в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения D_{Ln} не превышала 5%. Величину pH равновесных водных фаз определяли с использованием pH-метра “pH 150” со стеклянным электродом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что РЗЭ(III) экстрагируются растворами HP в органических растворителях в виде 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолонатов, сольватированных молекулой HP [22, 34], в результате протекания реакции

$$Ln^{3+}_{(в)} + 4HP_{(о)} \rightleftarrows LnP_3HP_{(о)} + 3H^+_{(в)}, \quad K_{Ln,HP}, \quad (1)$$

где символы (в) и (о) относятся к компонентам водной и органической фаз соответственно; $K_{Ln,HP}$ – константа экстракции РЗЭ растворами HP. Предварительно было установлено, что РЗЭ(III) практически не экстрагируются 0.02 M растворами HP в толуоле при pH < 2.3 (значения D_{Ln} не превышают 10^{-2}). Однако при экстракции РЗЭ(III) смесями соединений I (L) и HP извлечение этих ионов в органическую фазу значительно возрастает. Наиболее заметно синергетический эффект проявляется при мольном соотношении I : HP = 1 : 3 (рис. 1). Наблюдаемый синергетический эффект может быть связан с образованием в органической фазе смешанолигандных комплексов LnP_3L, что приводит к увеличению гидрофобности экстрагируемых комплексов РЗЭ(III).

Эффективность извлечения РЗЭ(III) в органическую фазу смесью HP и амида I возрастает с увеличением значения pH равновесной водной фазы (рис. 2). При этом угловой наклон зависимости $\lg D_{Ln}$–pH близок к 3 для всех РЗЭ(III), что соответствует переходу трех ионов H^+ в водную фазу в процессе экстракции.

Для определения стехиометрического соотношения РЗЭ(III) : амид I в экстрагируемых комплексах РЗЭ(III) использовали метод сдвига равновесия. При постоянной концентрации HP в органической фазе и постоянном значении pH водной фазы тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{Ln}$–lg[L(I)] близок к 1 (рис. 3), что соответствует извлечению комплексов с соотношением РЗЭ(III) : L = 1 : 1. Такое же стехиометрическое соотношение получено при экстракции всех других РЗЭ(III) смесями HP и соединений II–IV. При извлечении смесями HP и оксида октил(фенил)-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфина (**КМФО**) отмечено образование комплексов с соотношением РЗЭ(III) : КМФО = 1 : 1 [22], тогда как при экстракции Eu(III) смесями HP и триоктилфосфиноксида (**ТОФО**) в хлороформе получено соотношение Eu(III) : ТОФО = 1 : 2 [22]. Уменьшение числа лигандов I–IV в экстрагируе-

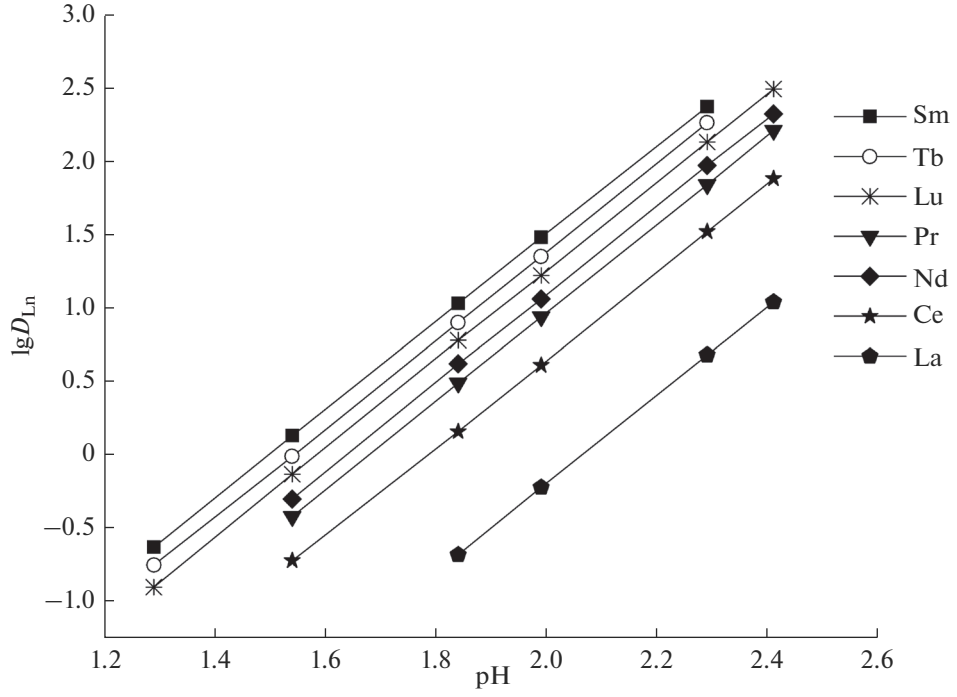


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) при их экстракции смесью амида I (0.005 моль/л) и HP (0.03 моль/л) в толуоле от величины pH равновесной водной фазы.

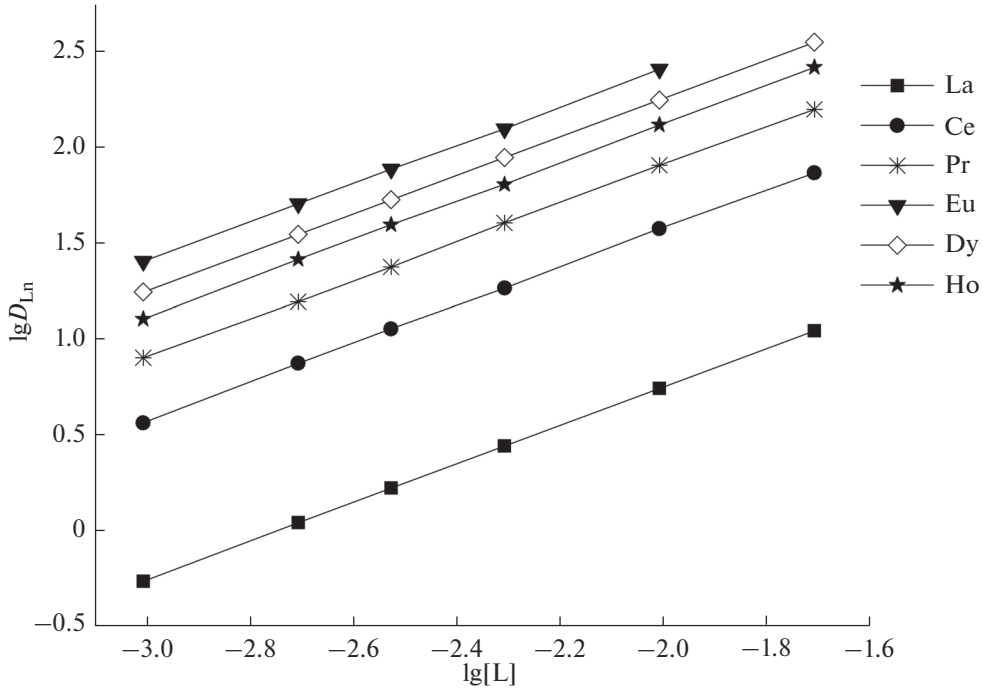


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации амида I в толуоле, содержащем 0.03 моль/л HP, pH 2.0.

мых комплексах РЗЭ(III) может быть связано с большей дентатностью фосфорилсодержащих амидов I–IV по сравнению с таковой для ТОФО.

При постоянной концентрации амида I в органической фазе и постоянной величине pH водной фазы тангенс угла наклона зависимости lgD_{Ln}–lg[HP] бли-

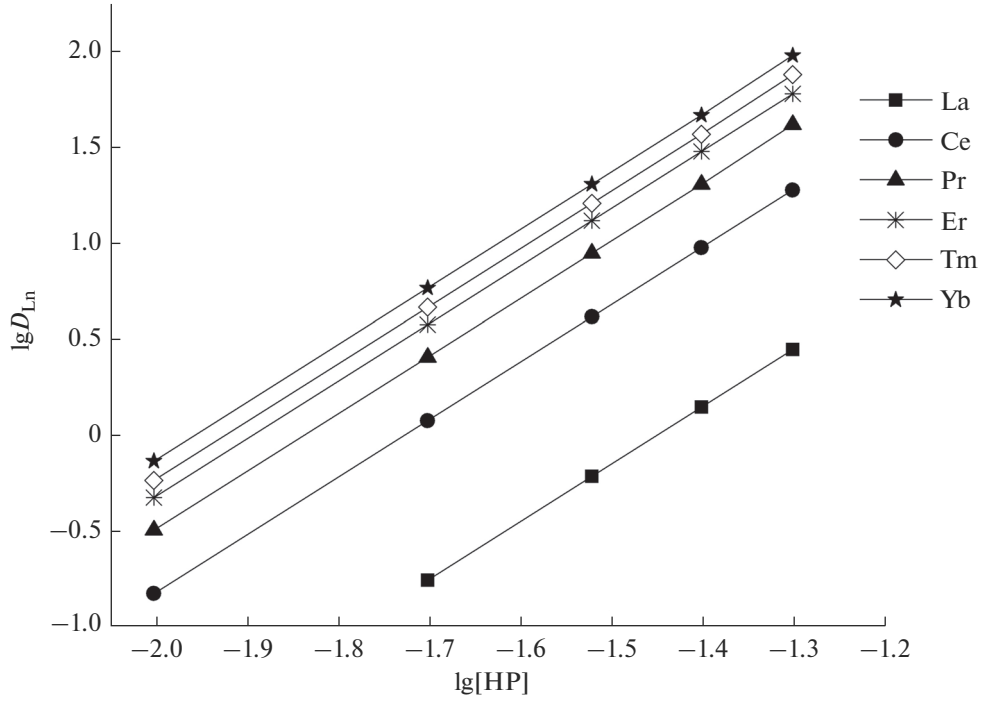


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации HP в толуоле, содержащем 0.005 моль/л амида I, pH 2.0.

зок к 3 (рис. 4), что соответствует извлечению комплексов с соотношением РЗЭ(III) : $P^- = 1 : 3$. Такое же стехиометрическое соотношение получено при экстракции РЗЭ(III) смесями HP и амидов II–IV.

С учетом найденных стехиометрических коэффициентов межфазное распределение ионов РЗЭ(III) в процессе их экстракции растворами смесей HP и фосфорилсодержащих амидов I–IV может быть описано уравнением:

$$\begin{gathered} Ln^{3+}_{(в)} + 3HP_{(о)} + L_{(о)} \rightleftarrows \\ \rightleftarrows LnP_3L_{(о)} + 3H^+_{(в)}, \quad K_{Ln,HP,L}, \end{gathered} \qquad (2)$$

где $K_{Ln,HP,L}$ – константа экстракции РЗЭ(III) в виде смешанолигандных комплексов. Образование таких комплексов в органической фазе в результате вытеснения молекулы HP из координационной сферы комплекса LnP_3HP может быть описано уравнением:

$$LnP_3HP_{(о)} + L_{(о)} \rightleftarrows LnP_3L_{(о)} + HP_{(о)}, \quad \beta_{HP,L}, \qquad (3)$$

где $\beta_{HP,L}$ – константа образования смешанолигандных комплексов РЗЭ(III). Взаимосвязь $K_{Ln,HP,L}$ и $\beta_{HP,L}$ выражается как

$$\beta_{HP,L} = K_{Ln,HP,L}/K_{Ln,HP}. \qquad (4)$$

Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от равновесных концентраций компонентов в органической и водной фазах при экстракции смесями HP и фосфорилсодержащих амидов может быть выражена как

$$D_{Ln} = K_{Ln,HP,L}[HP]^3_{(о)}[L]_{(о)}[H^+]^{-3}_{(в)}. \qquad (5)$$

Константы экстракции РЗЭ(III) смесями HP и фосфорилсодержащего амида I в толуоле и константы образования смешанолигандных комплексов РЗЭ(III), рассчитанные методом наименьших квадратов по уравнениям (5) и (4), представлены в табл. 1. Видно, что значения $K_{Ln,HP}$ увеличиваются с ростом атомного номера (Z) РЗЭ. Это связано с увеличением устойчивости комплексов РЗЭ(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с ростом Z [35]. Значения $K_{Ln,HP,L}$ увеличиваются в ряду РЗЭ(III) от La(III) до Sm(III), а затем наблюдается немонотонное изменение величин $K_{Ln,HP,L}$, связанное с проявлением тетрадного эффекта при экстракции РЗЭ(III) [36, 37]. Такой же характер зависимости $K_{Ln,HP,L}$–Z отмечался при экстракции РЗЭ(III) смесями HP с оксидом дибутил(N,N-дибутилкарбамоилметоксиметил)фосфина [24].

Величина синергетического эффекта $SC = D(D_L + D_{HP})^{-1}$ (D_L, D_{HP} и D – коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции соединениями I, HP и их смесью соответственно) определяется устойчивостью смешанолигандных ком-

плексов РЗЭ(III) и зависит от концентрации соединений I и HP в органической фазе:

$$SC = \beta_{HP,L}[HP]^{-1}_{(o)}[L]_{(o)}. \quad (6)$$

При постоянных концентрациях соединений I и HP в органической фазе величина синергетического эффекта уменьшается в ряду РЗЭ(III) от La(III) к Lu(III) (табл. 1). Такой же характер зависимости SC–Z отмечался при экстракции РЗЭ(III) смесями HP с оксидом дибутил(N,N-дибутилкарбамоилметоксиметил)фосфина [24] и фосфорилсодержащим каликс[6]ареном [29].

Влияние структуры фосфорилсодержащих амидов I–IV на эффективность экстракции РЗЭ(III) смесями этих соединений и HP рассмотрено путем сопоставления величин D_{Ln}, определенных в одинаковых экспериментальных условиях (рис. 5). N,N-диалкилзамещенный реагент I увеличивает экстракцию РЗЭ(III) растворами HP более заметно, чем вторичный N-алкиламид II. Природа заместителей при атоме азота оказывает существенное влияние на эффективность экстракции РЗЭ(III) смесями этих соединений и HP. Увеличение величин D_{Ln} в ряду соединений IV < <III < II связано, по-видимому, с уменьшением электроотрицательности заместителей при атоме азота, сопровождаемым увеличением основности реагента и ростом его комплексообразующей способности. Подобная зависимость наблюдалась при экстракции Am(III) оксидами карбамоилметилфосфинов [38].

Таблица 1. Константы равновесия и величины синергетического эффекта в системе РЗЭ(III)–HP–амид I–толуол

Ln(III)	$\lg K_{Ln,HP}$ [24]	$\lg K_{Ln,HP,L}$	$\lg\beta_{HP,L}$	$\lg SC^*$
La	–5.56 ± 0.03	0.54 ± 0.03	6.10 ± 0.03	5.32
Ce	–4.83 ± 0.03	1.33 ± 0.03	6.16 ± 0.03	5.38
Pr	–4.36 ± 0.03	1.67 ± 0.03	6.03 ± 0.03	5.25
Nd	–4.08 ± 0.04	1.78 ± 0.04	5.86 ± 0.04	5.09
Sm	–3.48 ± 0.03	2.18 ± 0.03	5.66 ± 0.03	4.88
Eu	–3.35 ± 0.03	2.16 ± 0.03	5.51 ± 0.03	4.73
Gd	–3.44 ± 0.04	1.95 ± 0.04	5.39 ± 0.04	4.61
Tb	–3.17 ± 0.03	2.06 ± 0.03	5.32 ± 0.03	4.45
Dy	–3.06 ± 0.04	2.02 ± 0.04	5.08 ± 0.04	4.30
Ho	–3.07 ± 0.03	1.91 ± 0.03	4.98 ± 0.03	4.20
Er	–2.94 ± 0.03	1.91 ± 0.03	4.85 ± 0.03	4.07
Tm	–2.67 ± 0.03	2.02 ± 0.03	4.69 ± 0.03	3.91
Yb	–2.43 ± 0.04	2.12 ± 0.04	4.55 ± 0.04	3.77
Lu	–2.46 ± 0.03	2.09 ± 0.03	4.55 ± 0.03	3.77

*[HP] = 0.03 моль/л, [I] = 0.005 моль/л, pH 2.0.

Сопоставление коэффициентов распределения РЗЭ(III) в процессе их экстракции смесями HP с соединениями I–IV и смесью HP с КМФО V

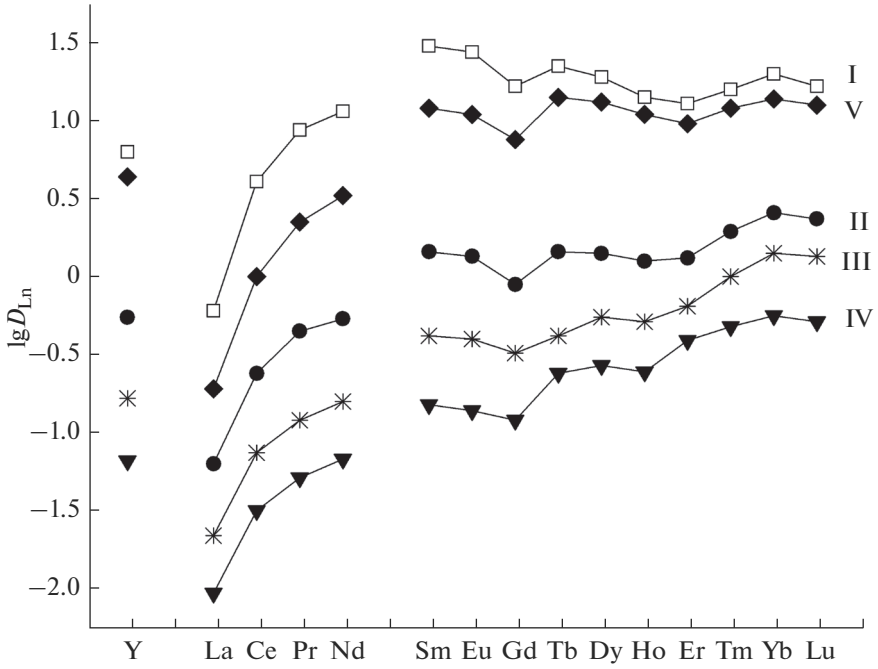


Рис. 5. Экстракция РЗЭ(III) и Y(III) 0.03 М растворами HP в толуоле, содержащими 0.005 моль/л амидов I–IV и КМФО V, pH 2.0.

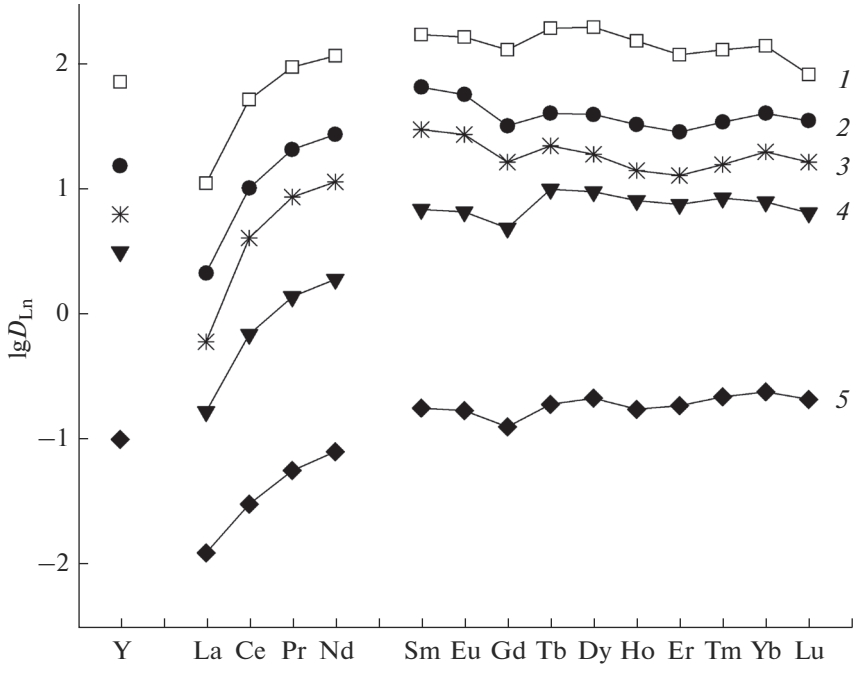


Рис. 6. Экстракция РЗЭ(III) и Y(III) смесями амида I (0.005 моль/л) и HP в циклогексане (*1*), CCl_4 (*2*), толуоле (*3*), дихлорэтане (*4*) и хлороформе (*5*). Концентрация HP, моль/л: *1* – 0.007, *2–5* – 0.03, pH 2.0.

(рис. 5) показало, что соединение I является более эффективной донорно-активной добавкой в экстракционной системе, содержащей HP, чем КМФО V.

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность экстракции РЗЭ(III) смесями HP и амидов I–IV. Так, при экстракции растворами HP и соединения I величины D_{Ln} возрастают в ряду хлороформ < 1,2-дихлорэтан < толуол < CCl_4 < циклогексан по мере снижения полярности органических растворителей (рис. 6). Подобная тенденция наблюдалась при экстракции смесями хелатообразующих реагентов и нейтральных фосфорорганических соединений [7, 39, 40].

Представленные данные показали, что экстракция ионов РЗЭ(III) 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном значительно увеличивается в присутствии фосфорилзамещенных амидов I–IV. Синергетический эффект связан с образованием гидрофобных смешанолигандных комплексов РЗЭ(III) LnP_3L. Структура фосфорилзамещенных амидов оказывает существенное влияние на их экстракционную способность. N,N-диалкилзамещенный реагент I является более эффективной донорно-активной добавкой в экстракционной системе, содержащей 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон, чем КМФО V.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2018 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИФХЭ РАН и ИФАВ РАН и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-24069 мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б.* Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
2. *Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др.* Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 400 с.
3. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Экстракция металлов ацилпиразолонами. М.: Наука, 1977. 140 с.
4. *Rao L., Xia Y., Rapko B.M., Martin P.F.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. V. 16. P. 913.
5. *Satake S., Tsukahara S., Suzuki N.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1999. V. 17. P. 259.
6. *Shu S.K., Chakravortty V., Reddy M.L.P., Ramamohan T.R.* // Talanta. 2000. V. 51. P. 523.
7. *Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3442.
8. *Pavithran R., Reddy M.L.P.* // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 536. P. 219.
9. *Hasegawa Y., Tsusima S., Noro J., Kusakabe S.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2006. V. 24. P. 663.
10. *Odashima T., Satoh S., Sato T., Ishii H.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1995. V. 13. P. 845.
11. *Maroun E., Arichi J., Goetz-Grandmont G.J.* // Sep. Purif. Technol. 2007. V. 53. P. 259.

12. *Kitatsuji Y., Meguro Y., Yoshida Z. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1995. V. 13. P. 289.
13. *Petrova M.A., Kurteva V.B., Lubenov L.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 12170.
14. *Okamura H., Hirayama N., Morita K. et al.* // Anal. Sci. 2010. V. 26. P. 607.
15. *Petrova M.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 5791.
16. *Reddy M.L.P., Luxma Varma R., Ramamohan T.R. et al.* // Radiochim. Acta. 1995. V. 69. P. 55.
17. *Sahu S.K., Chakravotty V., Reddy M.L.P. et al.* // Radiochim. Acta. 1999. V. 85. P. 107.
18. *Umetani S., Freiser H.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 3179.
19. *Reddy M.L.P., Damodaran A.D., Mathur J.N. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. V. 198. P. 367.
20. *Zhao J., Meng S., Li D.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2006. V. 81. P. 1384.
21. *Mukai H., Umetani S., Matsui M.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2003. V. 21. P. 73.
22. *Santhi P.B., Reddy M.L.P., Ramamohan T.R., Damodaran A.D.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1994. V. 12. P. 633.
23. *Atanassova M., Dukov I.* // J. Solution Chem. 2009. V. 38. P. 289.
24. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. V. 32. P. 492.
25. *Dukov I.L.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. V. 10. P. 637.
26. *Tashev E., Atanassova M., Varbanov S. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2008. V. 64. P. 170.
27. *Atanassova M., Lachkova V., Vassiliev N. et al.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2007. V. 58. P. 173.
28. *Atanassova M., Vassilev N., Tashev E. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2016. V. 51. P. 49.
29. *Varbanov S., Tashev E., Vassiliev N. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 134. P. 135.
30. *Atanassova M., Kurteva V.* // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 11303.
31. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 3. P. 377. [*Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 396.]
32. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В. и др.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 7. С. 1109.
33. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Tsvetkov E.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. V. 40. № 11. P. 1854. [*Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.А.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 11. С. 1926.]
34. *Jordanov V.M., Atanassova M., Dukov I.L.* // Sep. Sci. Technol. 2002. V. 37. P. 3349.
35. *Nash K.L., Jensen M.P.* // Sep. Sci. Technol. 2001. V. 36. P. 1257.
36. *Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 2271.
37. *Михайличенко А.И.* // Радиохимия. 1975. Т. 17. № 3. С. 352.
38. *Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др.* // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 430.
39. *Akiba K., Wada M., Kanno T.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 1031.
40. *Шмидт В.С., Рыбаков К.А., Рубисов В.Н.* // Радиохимия. 1982. Т. 24. № 1. С. 25.