

**ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ
1,1,7-ТРИГИДРОДОДЕКАФТОРГЕПТАНОЛ–ВОДА
ФОСФОРИЛПОДАНДАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ
ДИФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ**

© 2019 г. И. С. Иванова^{1,2,*}, Е. С. Криворотько², А. Б. Илюхин¹,
С. В. Демин^{1,2}, Е. Н. Пятова^{1,2}, В. Е. Баулин^{2,3}, А. Ю. Цивадзе²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

³Институт физиологически активных веществ РАН,
Северный пр-д, 1, Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия

*E-mail: isivanova@mail.ru

Поступила в редакцию 05.11.2018 г.

После доработки 21.11.2018 г.

Принята к публикации 23.11.2018 г.

Изучена экстракция редкоземельных элементов (РЗЭ) в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол–вода с использованием фосфорилподандов, производных дифосфоновых кислот общей формулы 2-[(НО)(EtO)(O)P]-4-Et-C₆H₃-(OCH₂CH₂)_n-OC₆H₃-4-Et-2-[P(O)(OEt)(OH)], *n* = 1–5. Изучено влияние кислотности среды на эффективность и селективность извлечения РЗЭ. Методом РСА установлена кристаллическая структура 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфорил)феноксид]-3-оксапентана.

Ключевые слова: фосфорилподанды, экстракция, 1,1,7-тригидрододекафторгептанол, РЗЭ, РСА

DOI: 10.1134/S0044457X1905009X

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–3], что редкоземельные элементы (РЗЭ) находят применение в различных областях химической и металлургической промышленности, ядерной энергетики, в производстве лазерных материалов и высокотемпературных сверхпроводников. Для этого требуется высокая чистота металлов. Поэтому большое значение имеют эффективность их разделения и очистка от примесей. Одним из методов, применяемым для разделения РЗЭ, является жидкостная экстракция [2–10]. Большое промышленное значение для извлечения трехвалентных *f*-элементов имеют липофильные фосфорорганические лиганды различного строения [2, 3]. Сравнительно недавние исследования [11–13] показали, что фосфорилподанды, производные дифосфоновых кислот, являются весьма перспективными соединениями для их использования в качестве избирательных экстрагентов для извлечения *f*-элементов. По своим характеристикам такие поданды существенно превосходят хорошо известный экстрагент ди-2-этилгексилфосфорную кислоту [14].

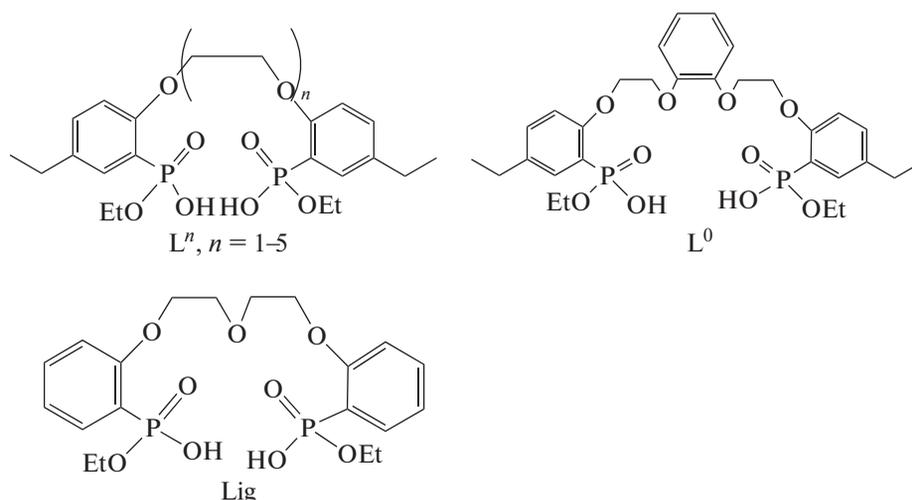
Изучена экстракция урана(VI), тория(IV) и лантана(III) в 1,2-дихлорэтан бинарными экстрагентами, полученными на основе стехиометрических смесей дифосфоновых кислот – 1,5-бис[*o*-(диоксифосфорил)феноксид]-3-оксапентана или 1,5-бис[*o*-(диоксифосфорил)-*n*-этилфеноксид]-3-оксапентана и триоктиламина [15]. Найдены условия регенерации экстрагентов после реэкстракции, что допускает их повторное применение. Авторами [16, 17] исследована экстракционная способность органической соли поданда 1,5-бис[*o*-(гидроксиэтоксифосфорил)феноксид]-3-оксапентана и триоктиламина по отношению к цезию в азотно-кислых и карбонатных средах. Показана более высокая экстракционная способность данного экстрагента при экстракции цезия из этих сред по сравнению с дибензо-18-краун-6 и ди-*трет*-бутилдициклогексано-18-краун-6. Кроме того, фосфорилподанды могут использоваться как компоненты неподвижной фазы сорбентов импрегнированного типа для экстракционно-хроматографического извлечения ⁹⁹Mo [18], ¹⁴⁷Pm [19], разделения U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu(IV)

[20, 21] из растворов, полученных при переработке оработанного ядерного топлива.

О влиянии строения фосфорсодержащих подандов кислотного типа или природы разбавителя на экстракционное разделение многокомпонентных растворов редкоземельных элементов известно немного. В основном такие исследования были проведены для подандов с этиленгликолевой цепочкой, не превышающей трех звеньев. В работах [11, 14] в качестве экстрагентов выборочно взятых РЗЭ были проверены поданды с различными заместителями при атоме фосфора или бензольного кольца. Однако длина этиленгликолевой цепочки подандов также была ограничена ($n = 3$). Тем не менее экстракционно-хроматографические исследования, проведенные в [18], показали, что фосфорилподанд с числом этиленгликолевых звеньев $n = 4$ обладает лучшими характеристиками в качестве основного ком-

понента неподвижной фазы сорбента импрегнированного типа. Авторы [11] также отмечали, что эффективность экстракции лантана заметно возрастает с ростом числа звеньев в этиленгликолевой цепочке поданда ($n = 1 \rightarrow 3$).

Представляло интерес проверить экстракционные свойства подандов кислотного типа с более длинной полиэфирной цепью по отношению к целому ряду редкоземельных элементов и в других условиях. В настоящей работе изучена экстракция РЗЭ фосфорилподандами L^n ($n = 1-5$) и L^0 в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол-вода. Применение подобного разбавителя имеет ряд преимуществ перед хлорпроизводными углеводородов, а именно: он обладает высокой радиационной устойчивостью, не горючий, малотоксичный, достаточно хорошо растворяет краун-эфиры и их производные.



Установлена зависимость экстракционной способности от длины L^n и жесткости L^0 полиэфирной цепи. Методом РСА определена кристаллическая структура 1,5-бис(2-оксиэтоксифосфорилфенокси)-3-оксапентана (Lig (I)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1,2-бис(2-оксиэтоксифосфорил-4-этилфенокси)-3-оксапентана (L^1). К раствору 2.58 г (10.0 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-этилфенола в 25 мл сухого диоксана добавляли 3.26 г (10.0 ммоль) свежепрокаленного карбоната цезия и нагревали до кипения. После 0.5 ч перемешивания добавляли 1.85 г (5.0 ммоль) дитозилата этиленгликоля и перемешивали еще в течение 7 ч. После охлаждения смесь выливали в 100 мл воды, подкисляли $\text{HCl}_{\text{конц}}$ до pH 1 и экстрагировали CHCl_3 (3 × 25 мл). Экстракт промывали водой

(3 × 25 мл), упаривали растворитель в вакууме. Остаток растворяли в 10 мл этилового спирта и добавляли 5 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия. Смесь кипятили в течение 5 ч, затем $\text{HCl}_{\text{конц}}$ подкисляли до pH 1 и экстрагировали CHCl_3 (3 × 25 мл). Полученный экстракт упаривали в вакууме, остаток затирали с диэтиловым эфиром. Выход L^1 составил 3.20 г (65.8%), $t_{\text{пл}} = 189-191^\circ\text{C}$ (этанол).

| | C | H | P |
|------------------------------------------------------|---------------|-------------|---------------|
| Найдено, %: | 54.21, 54.08; | 6.33, 6.41; | 12.45, 12.64. |
| Для $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{P}_2$ | | | |
| вычислено, %: | 54.32; | 6.63; | 12.74. |

Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.19 т (6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц $2\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Ar}$), 1.25 т (6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.61 м (4H, $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.18 м (4H,

$2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + 4\text{H}$, $2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.81 м (2Н, Аг–Н), 7.22 м (2Н, Аг–Н), 7.54 м (2Н, Аг–Н). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м. д.): 19.32.

1,5-Бис(2-оксиэтоксифосфорил-4-этилфенок-си)-3-оксапентан (L^2) получен аналогично L^1 из 2.58 г (10.0 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-этилфенола в 25 мл сухого диоксана, 3.26 г (10.0 ммоль) свежепрокаленного карбоната цезия и 2.07 г (5.0 ммоль) дитозилата диэтиленгликоля. Выход L^2 составил 3.98 г (75%), $t_{\text{пл}} = 143\text{--}145^\circ\text{C}$ (этанол–вода).

| | С | Н | Р |
|------------------------------------------------------|---------------|-------------|---------------|
| Найдено, %: | 54.15, 54.12; | 6.71, 6.87; | 11.37, 11.55. |
| Для $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{P}_2$ | | | |
| вычислено, %: | 54.34; | 6.84; | 11.68. |

Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.16 т (6Н, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Ag}$), 1.37 т (6Н, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.68 м (4Н, Аг– CH_2CH_3), 4.13 м (12Н, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + 8\text{H}$, $2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.84 м (2Н, Аг–Н), 7.26 м (2Н, Аг–Н), 7.57 м (2Н, Аг–Н). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м. д.): 19.22.

1,8-Бис(2-оксиэтоксифосфорил-4-этилфенок-си)-3,6-диоксаоктан (L^3) получен аналогично L^1 из 3.82 г (15.0 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-этилфенола в 25 мл сухого диоксана, 4.86 г (15.0 ммоль) свежепрокаленного карбоната цезия и 3.44 г (7.5 ммоль) дитозилата диэтиленгликоля. Выход L^3 составил 3.10 г (72%), $t_{\text{пл}} = 153\text{--}155^\circ\text{C}$ (этанол–вода).

| | С | Н | Р |
|---------------------------------------------------------|---------------|-------------|---------------|
| Найдено, %: | 54.31, 54.48; | 6.93, 6.89; | 10.43, 10.63. |
| Для $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{P}_2$ | | | |
| вычислено, %: | 54.35; | 7.02; | 10.78. |

Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.18 т (6Н, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Ag}$), 1.31 т (6Н, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.61 м (4Н, Аг– CH_2CH_3), 4.13 м (16Н, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + 12\text{H}$, $3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.87 м (2Н, Аг–Н), 7.30 м (2Н, Аг–Н), 7.55 м (2Н, Аг–Н). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м. д.): 29.80.

1,11-Бис(2-оксиэтоксифосфорил-4-этилфенок-си)-3,6,9-триоксаундекан (L^4) получен аналогично L^1 из 3.58 г (14.0 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-этилфенола в 25 мл сухого диоксана, 4.56 г (14.0 ммоль) свежепрокаленного карбоната цезия и 1.73 г (7.5 ммоль) 1.11-бис-дихлор-3,6,9-триоксаундекана. Выход L^4 составил 3.15 г (68%), $t_{\text{пл}} = 120\text{--}122^\circ\text{C}$ (этанол–вода).

| | С | Н | Р |
|---------------------------------------------------------|---------------|-------------|-------------|
| Найдено, %: | 54.21, 54.38; | 7.09, 7.19; | 9.67, 9.93. |
| Для $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_{11}\text{P}_2$ | | | |
| вычислено, %: | 54.37; | 7.17; | 10.01. |

Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.19 т (6Н, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Ag}$), 1.33 т (6Н, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.61 м (4Н, Аг– CH_2CH_3), 4.13 м (20Н, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + 16\text{H}$, $2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.89 м (2Н, Аг–Н), 7.34 м (2Н, Аг–Н), 7.56 м (2Н, Аг–Н). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.82.

1,14-Бис(2-оксиэтоксифосфорил-4-этилфенок-си)-3,6,9,12-тетраоксатетрадекан (L^5) получен аналогично L^4 из 3.78 г (14.8 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-этилфенола в 25 мл сухого диоксана, 4.82 г (14.8 ммоль) свежепрокаленного карбоната цезия и 1.73 г (7.4 ммоль) 1.14-бис-дихлор-3,6,9,11-тетраоксаундекана. Выход L^5 составил 3.15 г (64%), $t_{\text{пл}} = 82\text{--}84^\circ\text{C}$ (этанол–вода).

| | С | Н | Р |
|---------------------------------------------------------|---------------|-------------|-------------|
| Найдено, %: | 54.25, 54.12; | 7.11, 7.27; | 9.27, 9.14. |
| Для $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{P}_2$ | | | |
| вычислено, %: | 54.38; | 7.30; | 9.35. |

Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.16 т (6Н, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Ag}$), 1.35 т (6Н, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.66 м (4Н, Аг– CH_2CH_3), 4.17 м (24Н, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + 20\text{H}$, $2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.86 м (2Н, Аг–Н), 7.33 м (2Н, Аг–Н), 7.58 м (2Н, Аг–Н). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.12.

1,2-Бис[2-(2-оксиэтоксифосфорил-4-фенок-си)этокси]бензол (L^0) получен аналогично L^1 из 2.75 г (10.6 ммоль) 2-диэтоксифосфорил-4-этилфенола в 25 мл сухого диоксана, 3.47 г (10.6 ммоль) свежепрокаленного карбоната цезия и 2.68 г (5.3 ммоль) дитозилата 2,2'-(1,2-фенилен-бис(окси)диэтанола). Выход L^0 составил 2.14 г (65%), $t_{\text{пл}} = 116\text{--}118^\circ\text{C}$ (этанол–вода).

| | С | Н | Р |
|---------------------------------------------------------|---------------|-------------|-------------|
| Найдено, %: | 57.45, 57.72; | 6.41, 6.37; | 9.67, 9.84. |
| Для $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{P}_2$ | | | |
| вычислено, %: | 57.88; | 6.48; | 9.95. |

Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.25 м (12Н, $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Ag} + 2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.61 м (4Н, $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Ag}$), 4.14 м (4Н, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 4.34 м (8Н, 4OCH_2), 6.93 м (6Н, Аг–Н), 7.26 м (2Н, Аг–Н), 7.65 м (2Н, Аг–Н), 8.23 с (2Н, 2ОН). Спектр ЯМР ^{31}P , (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.36.

| | С | Н | Р |
|---------------------------------------------------------|---------------|-------------|-------------|
| Найдено, %: | 57.75, 57.82; | 6.41, 6.37; | 9.97, 9.74. |
| Для $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{P}_2$ | | | |
| вычислено, %: | 57.88; | 6.48; | 9.95. |

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **I**

| | |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Соединение | I |
| Формула | $C_{20}H_{28}O_9P_2$ |
| <i>M</i> | 474.36 |
| <i>T</i> , К | 295(2) |
| Излучение, λ , Å | 0.71073 |
| Сингония | Ромбическая |
| пр. гр., <i>Z</i> | $P2_12_12_1$, 2 |
| <i>a</i> , Å | 15.360(2) |
| <i>b</i> , Å | 15.633(2) |
| <i>c</i> , Å | 4.8459(8) |
| <i>V</i> , Å ³ | 1163.6(3) |
| ρ , г/см ³ | 1.354 |
| μ , мм ⁻¹ | 0.234 |
| <i>F</i> (000) | 500 |
| Размер образца, мм | $0.4 \times 0.02 \times 0.02$ |
| Интервал θ , град | 2.606, 25.371 |
| Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> | $-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-5 \leq l \leq 5$ |
| Число измеренных отражений | 6168 |
| Число независимых отражений, <i>R</i> _{int} | 2067, 0.1491 |
| Полнота до $\theta = 25.242^\circ$ | 97.7% |
| Max, min пропускание | 1, 0.8159 |
| Метод уточнения | МНК по <i>F</i> ² |
| Число параметров | 145 |
| <i>S</i> | 0.941 |
| <i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0681, 0.0877 |
| <i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (все данные) | 0.1624, 0.1064 |
| $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ э/Å ³ | 0.382, -0.289 |

Экстракционные исследования. Для наших исследований в качестве основного использовали водный раствор суммы РЗЭ (кроме Sc и Pm) в 1 М HNO₃ с содержанием каждого металла ~1 г/л, который готовили по навескам соответствующих нитратов металлов. Точное определение концентрации РЗЭ в этом растворе проводили методом ICP MS на приборе Agilent Technologies 7500 с использованием многоэлементных стандартов.

Исследование экстракции РЗЭ проводили следующим образом. В делительную воронку помещали по 0.5 мл базового раствора и 4.5 мл раствора азотной кислоты, концентрацию которой варьировали от 0 до 1 моль/л, и 5 мл раствора лиганда в 1,1,7-тригидродекафторгептанол. Раствор для экстракции с нулевой концентрацией

азотной кислоты получали упариванием раствора с минимальной концентрацией 0.1 моль/л HNO₃ досуха. После перемешивания в течение 15–20 мин отстаивали 2–3 ч для разделения фаз (*t* = 20°C). Затем проводили реэкстракцию 10 мл 1 моль/л раствором HNO₃ в аналогичных условиях. Для определения полноты реэкстракции к 1 мл органической фазы добавляли по 1 мл концентрированного азотной (ос. ч.) и хлорной (х. ч.) кислот и кипятили до полного разложения органических веществ, проводили так называемое “мокрое сжигание”. Остаток разбавляли бидистиллированной водой и анализировали на содержание РЗЭ. Концентрацию всех РЗЭ определяли методом ICP MS на приборе Agilent Technologies 7500.

Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Все эксперименты выполняли при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Коэффициенты распределения ($K_d = [M]_o/[M]_в$) определяли при постоянных концентрациях экстрагента и металлов.

Характеристика погрешности определения концентрации металлов при доверительной вероятности *P* = 0.95 в экстракционных исследованиях составляет 0.33, доверительные границы погрешности определения концентрации металла – 8.25 мкг/мл (или 0.00825 г/л).

РСА. Экспериментальные данные для соединения **I** получены на дифрактометре Bruker SMART APEX2 [22]. Поглощение учтено эмпирическим методом по эквивалентам (SADABS) [23]. Структура **I** определена комбинацией прямого метода и Фурье-синтезов. Атом Н(1) фосфорильной группы локализован из разностного синтеза Фурье, остальные атомы Н рассчитаны из геометрических соображений. Структура **I** уточнена полноматричным анизотропным МНК, для атома Н(1) уточняли координаты, остальные атомы водорода учитывали в модели “наездника”. Качество кристалла не позволило определить абсолютную конфигурацию: уточнение структуры как рацемического двойника привело к величине BASF 0.2(3). Все расчеты выполнены по программам SHELXS-2018 и SHELXL-2018 [24]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры **I** приведены в табл. 1. Экспериментальные данные для структуры **I** депонированы в Кембриджском банке структурных данных данных (CCDC № 1843476).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех исследованных в настоящей работе подандов значения K_d обеих подгрупп РЗЭ плавно возрастают с увеличением порядкового номера элемента. Наилучшими экстракционными характеристиками обладает поданд 1,8-бис[2-(оксиэтоксифосфорил)-4-этилфенокси]-3,6-ди-

Таблица 2. Коэффициенты распределения РЗЭ в зависимости от концентрации азотной кислоты в водной фазе для L^3 . Концентрация поданда L^3 0.028 моль/л, исходная концентрация РЗЭ 0.1 г/л по каждому металлу

| HNO_3 , моль/л | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| 0 | 5.23 | 0.15 | 0.33 | 0.50 | 0.57 | 1.29 | 1.58 | 1.25 | 2.37 | 3.26 | 3.64 | 6.03 | 6.49 | 18.86 | 32.92 |
| 0.1 | 0.08 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.07 | 0.10 | 0.17 | 0.38 | 0.59 |
| 0.2 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
| 0.5 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

Таблица 3. Коэффициенты распределения РЗЭ. Концентрация исходного раствора 1 г/л по каждому из металлов, концентрация подандов 0.028 М, среда нейтральная

| L^n | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| L^0 | 2.32 | 0.10 | 0.26 | 0.40 | 0.40 | 0.83 | 1.16 | 0.72 | 1.47 | 1.20 | 1.90 | 2.38 | 2.66 | 3.35 | 3.39 |
| L^1 | 4.42 | 0.49 | 0.66 | 1.00 | 0.85 | 1.39 | 2.17 | 2.60 | 3.78 | 3.98 | 4.15 | 5.44 | 3.86 | 3.66 | 2.77 |
| L^2 | 1.19 | 0.06 | 0.13 | 0.18 | 0.22 | 0.51 | 0.58 | 0.49 | 0.65 | 0.98 | 1.02 | 1.19 | 2.64 | 4.79 | 5.69 |
| L^3 | 5.23 | 0.15 | 0.33 | 0.50 | 0.57 | 1.29 | 1.58 | 1.25 | 2.37 | 3.26 | 3.64 | 6.03 | 6.49 | 18.86 | 32.92 |
| L^4 | 1.14 | 0.04 | 0.08 | 0.11 | 0.11 | 0.27 | 0.38 | 0.40 | 0.75 | 1.06 | 1.27 | 1.80 | 2.39 | 3.45 | 3.54 |
| L^5 | 0.48 | 0.02 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.17 | 0.24 | 0.24 | 0.38 | 0.48 | 0.53 | 0.77 | 1.29 | 2.36 | 2.89 |

оксаоктан (L^3), этиленгликолевая цепочка которого состоит из трех звеньев. Введение бензольного фрагмента в полиэфирную цепь лиганда с целью закрепления его С-образной конформации, как и при экстракции в 1,2-дихлорэтан [14], приводит к уменьшению коэффициентов распределения РЗЭ. Результаты экспериментов приведены в табл. 2 и 3.

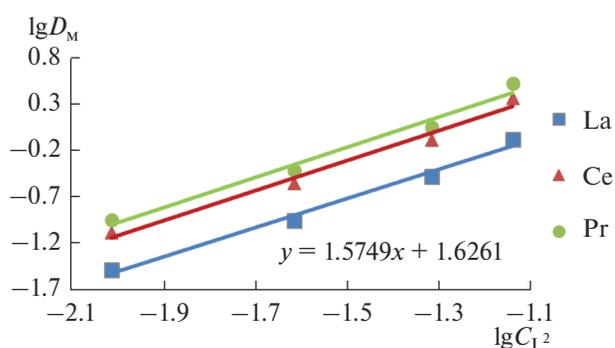
Проведенные исследования показали, что экстракционные свойства данных систем лучше проявляются в среде, приближенной к нейтральной (до 0.1 М азотной кислоты), в отличие от изученных ранее подандов нейтрального типа [25], экстракционная способность которых возрастает в сильноокислых средах (6 М). Фосфорилподанды кислотного типа, так же как и фосфорилподанды нейтрального типа, селективно извлекают РЗЭ иттриевой подгруппы лучше, чем цериевой, при прочих равных условиях.

Установлено, что реэкстракция 1М раствором HNO_3 в бидистиллированной воде позволяет полностью извлечь РЗЭ из органической фазы в случае каждого лиганда. Остаточное содержание РЗЭ после такой реэкстракции в органической фазе составляло не более 10 мкг/л.

Стехиометрию комплексов суммы РЗЭ цериевой подгруппы определяли на примере поданда L^2 методом сдвига экстракционного равновесия [21], поскольку в работах [11, 12, 14] именно этот поданд был исследован наиболее полно. Зависимость $\lg D_M$ от $\lg c_{L^2}$ РЗЭ цериевой подгруппы для

лиганда L^2 приведена на рис. 1, из которого видно, что соотношение $L_n : L^2 = 2 : 3$. В случае экстракции в дихлорэтан [14] стехиометрическое соотношение металл: экстрагент было определено методом сдвига равновесия и показано, что сольватное число при экстракции всех РЗЭ близко к 2.

К сожалению, выделить комплексы с РЗЭ в виде монокристаллов или монокристаллы свободных L^n , пригодных для рентгеноструктурного анализа, не удалось. Ранее [26] нами методом порошкового рентгеноструктурного анализа (пРСА) была определена структура их менее липофильного структурного аналога 1,5-бис(2-оксиэтоксифосфорилфеноксид)-3-оксапентана Lig (II, пр. гр.

**Рис. 1.** Зависимость коэффициентов распределения при экстракции La(III), Ce(III) и Pr(III) от концентрации лиганда L^2 .

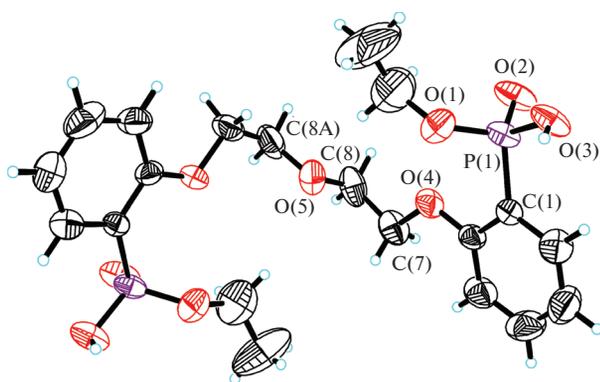


Рис. 2. Строение молекулы в структуре I.

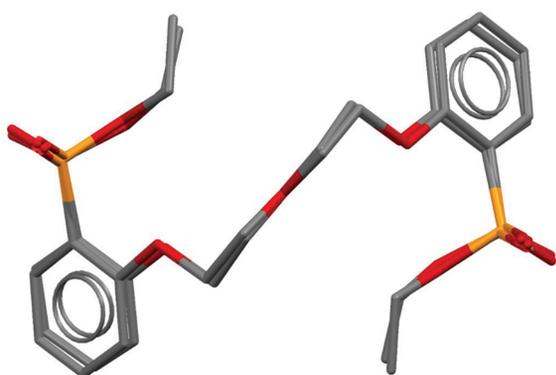


Рис. 3. Сравнение строения молекул Lig в двух полиморфах.

$Pbcn$, $a = 16.830(2)$, $b = 8.8689(15)$, $c = 15.718(2)$ Å, $V = 2346.1(6)$ Å³, $Z = 4$). В настоящей работе нам удалось получить монокристалл Lig (I) из смеси ацетонитрила и бензола (1 : 5) и методом РСА определить его кристаллическую структуру.

Новая модификация I кристаллизуется в пр. гр. $P2_12_12$. В обеих модификациях молекула обладает кристаллографической симметрией 2, строение Lig в структурах I (рис. 2) и II одинаково (рис. 3). В структуре I “кислый” атом Н участвует в образовании водородной связи (ВС) с фосфорильным атомом соседней молекулы, что приводит к образованию 1D-цепочек (рис. 4а). Геометрия ВС в структуре I: расстояния O(3)–Н(1) 0.79(8), Н(1)...О(2В) 1.72(8), О(3)...О(2В) 2.502(7) Å, угол O(3)–Н(1)...О(2В) 168(8)°, О(2В) связан с базисным атомом О(2) трансляцией $x, y, z + 1$. Две ВС одной молекулы Lig объединяют в I две молекулы Lig, что приводит к образованию $R_2^2(32)$ цикла (рис. 3а). В структуре II аналогичная ВС объединяет молекулы Lig в 2D-слои (рис. 3б).

Объем, приходящийся на одну молекулу в структуре I, несколько меньше, чем в II (581.8 и

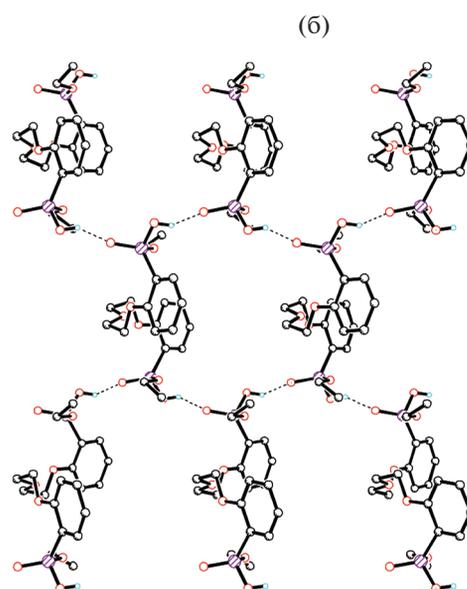
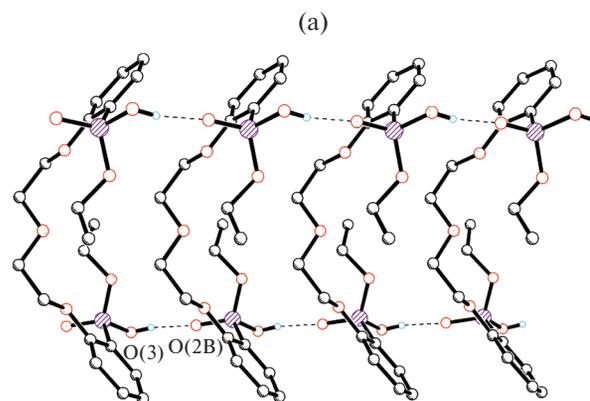


Рис. 4. Фрагменты структур полиморфов I (а) и II [16] (б).

586.5 Å³), что позволяет говорить об энергетической выгоде полиморфа I.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что фосфорилсодержащие поданды L^n , производные дифосфоновых кислот, проявляют высокую экстракционную способность в нейтральных средах. Наилучшими экстракционными характеристиками обладает 1,8-*bis*[2-(оксиэтоксифосфорил)-4-этилфенокси]-3,6-диоксаоктан (L^3), этиленгликолевая цепочка которого состоит из трех звеньев. Потенциально он может быть использован для отделения металлов иттриевой подгруппы от цериевой. Установлена кристаллическая структура 1,5-*bis*(2-оксиэтоксифосфорилфенокси)-3-оксапен-

тана и показано, что поданд существует в двух полиморфных модификациях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2018 г. (темы № 0088-2014-0001, 0081-2014-0015, 0090-2017-0024) и при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 34 и РФФИ (грант № 18-29-24069). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы статьи благодарят В.И. Жилова за помощь в определении концентрации всех РЗЭ методом ICP MS и Л.Х. Миначеву за участие в рентгеноструктурном эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Nadi Y.A.* // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 119–120. P. 23. doi 10.1016/j.hydromet.2012.03.003
2. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 7229. doi 10.1039/c7cs00574a
3. *Lumetta G.J., Sinkov S.I., Krause J.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 4. P. 13027. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02524
4. *Alyapyshev M., Babain V.A., Tkachenko L.I. et al.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. V. 32. № 2. P. 138. doi 10.1080/07366299.2013.833783
5. *Makrlík E., Vaňura P., Selucký P. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010. V. 283. № 3. P. 839. doi 10.1007/s10967-009-0425-8
6. *Li Y., Jia Y., Wang Z. et al.* // *RSC Advances*. 2014. V. 4. № 56. P. 29702. doi 10.1039/C4RA02030H
7. *Sinharoy P., Khan P.N., Nair D. et al.* // *Radiochim. Acta.* 2016. V. 105. № 34. P. 265. doi 10.1515/ract-2016-2646
8. *Tyumentsev M.S., Foreman M., Ekberg Ch. et al.* // *Hydrometallurgy*. 2016. V. 164. P. 24. doi 10.1016/j.hydromet.2016.05.007
9. *Yang Liua, Seong Ho Sohnb, Man Seung Leea* // *Geosystem Engineering*. 2016. doi 10.1080/12269328.2016.1223558
10. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N.* // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. № 5. P. 319. doi 10.1016/j.mendcom.2015.09.001
11. *Safiulina A.M., Matveeva A.G., Ivanets D.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 1. P. 161. doi 10.1007/s11172-015-0837-2 [Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Иванец Д.В. и др. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2015. № 1. С. 161.]
12. *Safiulina A.M., Matveeva A.G., Ivanets D.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 1. P. 169. doi 10.1007/s11172-015-0838-1 [Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Иванец Д.В. и др. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2015. № 1. С. 169.]
13. *Timofeeva G.I., Matveeva A.G., Safiulina A.M. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 1. P. 224. doi 10.1007/s11172-015-0847-0 [Тимофеева Г.И., Матвеева А.Г., Сафиулина А.М. и др. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 1. С. 224.]
14. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. et al.* // *Radiochemistry*. 2014. V. 56. № 1. P. 22. doi 10.1134/S1066362214010056 [Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 1. С. 21.]
15. *Safiullina A.M., Ivanets D.V., Kudryavtsev E.M. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 12. P. 1679. doi 10.1134/S00360236 [Сафиулина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев М.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1659. doi 10.1134/S0044457X18120188]
16. *Safiulina A.M., Ivanets D.V., Kudryavtsev E.M. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. № 4. P. 601. doi 10.1134/S0036023612040213 [Сафиулина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М., Тананаев И.Г. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 666.]
17. *Tananaev I.G., Myasoedov B.F.* // *Radiochemistry*. 2016. V. 58. № 3. P. 257. doi 10.1134/S1066362216030061 [Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 222.]
18. *Baulin V.E., Kovalenko O.V., Turanov A.N. et al.* // *Radiochemistry*. 2015. V. 57. № 1. P. 61. doi 10.1134/S1066362215010099 [Баулин В.Е., Коваленко О.В., Туранов А.Н. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 1. С. 53.]
19. *Baulin V.E., Kalashnikova I.P., Kovalenko O.V. et al.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2016. V. 52. № 6. P. 996. doi 10.7868/S0044185616060085 [Баулин В.Е., Калашникова И.П., Коваленко О.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 604.]
20. *Чухланцева Е.В., Усолкин А.Н., Коваленко О.В. и др.* // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17. № 2. С. 219.
21. *Демин С.В., Жиров В.И., Цивадзе А.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2006. Т. 51. № 10. С. 1182.
22. Bruker (2007). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA.
23. *Sheldrick G.M.*, SADABS. University of Göttingen, Germany, 1997.
24. *Sheldrick G.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
25. *Polyakova I.N., Krivorot'ko E.S., Ivanova I.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 10. P. 1372. doi 10.1134/S0036023618100169 [Полякова И.Н., Криворотко Е.С., Иванова И.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1353. doi 10.1134/S0044457X18100161]
26. *Baulin V.E., Ivanova I.S., Pyatova E.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. № 11. P. 1443. doi 10.1134/S0036023612110046 [Баулин В.Е., Иванова И.С., Пятова Е.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 11. С. 1535.]