

ЭКСТРАКЦИЯ U(VI), Th(IV) И РЗЭ(III) ОКСИДОМ {2-(2-ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)-4-ЭТИЛФЕНОКСИ]-ЭТИЛ}ДИФЕНИЛФОСФИНА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2020 г. А. Н. Туранов^{a,*}, В. К. Карандашев^b, Д. В. Баулин^c, В. Е. Баулин^d

^a Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка,
ул. Академика Осипяна 2, 142432 Россия

^b Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия

^c Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия

^d Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия
*e-mail: turanov@issp.ac.ru

Поступило в Редакцию 4 февраля 2020 г.

После доработки 4 февраля 2020 г.

Принято к печати 16 февраля 2020 г.

Синтезирован новый экстрагент – оксид {2-(2-дифенилфосфорил)-4-этилфенокси}этил}дифенилфосфина. Изучена экстракция HNO_3 и ионов U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами этого соединения в 1,2-дихлорэтаноле и ионной жидкости – бис[(трифторметил)сульфонил]имиде 1-бутил-3-метилимидазолия. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента и концентрации HNO_3 в водной фазе на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. Показано, что эффективность экстракции значительно увеличивается в присутствии ионной жидкости в органической фазе.

Ключевые слова: фосфорилподанды, экстракция, редкоземельные элементы, ионные жидкости

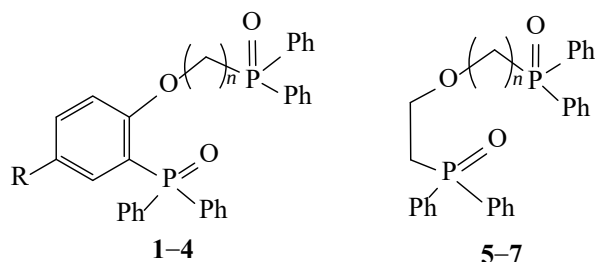
DOI: 10.31857/S0044460X20060121

Экстракционные методы широко используются для извлечения и концентрирования и разделения актинидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) в азотнокислых средах [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения [2, 3], среди которых наиболее детально изучены замещенные диоксиды метилендифосфинов [4], оксиды (диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов [5], а также ациклические аналоги краун-эфиров – поданды с амидными [6–11] или фосфорильными [12–14] концевыми группами.

Экстракционная способность и селективность фосфорилсодержащих подандов существенно зависит от длины полиэфирной цепи, конформа-

ционной жесткости молекулы, а также природы заместителя при атомах фосфора [12–14]. Среди известных фосфорилсодержащих подандов производные оксида {2-[(дифенилфосфорил)метокси]фенил}дифенилфосфина **2** (схема 1) обладают высокой экстракционной способностью по отношению к ионам актинидов и РЗЭ(III) [14], превосходя таковую оксидов (диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов. Замена фенильных заместителей при фосфорильных группах на *n*-толильные или бутильные приводит, соответственно, к повышению или резкому снижению экстракционной способности по отношению к актинидам и РЗЭ в азотнокислых средах [14], что связано с проявлением эффекта аномального арильно-го упрочнения экстрагируемых комплексов [15].

Схема 1.



R = H, n = 0 (**1**), 1 (**2**), 3 (**3**); R = Et, n = 2 (**4**, **6**), 1 (**5**), 3 (**7**).

Причины этого эффекта неоднократно обсуждались в литературе [16–18]. Введение этильного заместителя в положение 4 фениленового фрагмента оксида {2-[(дифенилфосфорил)метокси]фенил}-дифенилфосфина приводит к повышению растворимости реагента в органических растворителях и снижению перехода экстрагента в водную фазу [19], однако мало влияет на изменение его экстракционной способности по отношению к РЗЭ(III). Влияние конформационной жесткости и длины алкиленового мостика между фенольным атомом кислорода и $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})$ для структурных аналогов фосфина **2** изучено в значительно меньшей степени [20].

В последнее время возрос интерес к использованию ионных жидкостей в процессах экстракционного концентрирования и разделения органических и неорганических соединений [21–24]. Экстракция актиноидов и РЗЭ(III) бидентанными нейтральными фосфорорганическими соединениями [25–27] и замещенными дигликолямидами [28–30] значительно возрастает в присутствии ионных жидкостей – бис[(трифторметил)сульфонил]имидов 1-алкил-3-метилимидазолия. В таких системах для количественного извлечения РЗЭ(III) не требуется значительного избытка ионов NO_3^- в водной фазе, что является условием экстракции этими экстрагентами в традиционных органических растворителях. Влияние ионных жидкостей на экстракцию ионов металлов в системах с фосфорилсодержащих подандов изучено в значительно меньшей степени [31].

Цель настоящей работы – исследование влияния структуры производных {2-[(дифенилфосфорил)метокси]фенил}-дифенилфосфина на их экстракционную способность по отношению к U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах и

влияния ионной жидкости – бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$) – на экстракцию ионов металлов из растворов HNO_3 оксидом {2-(2-дифенилфосфорил)-4-этилфеноксид}этил}-дифенилфосфина **4**.

Не описанный в литературе оксид [2-(2-дифенилфосфорил)-4-этилфеноксид]этил}-дифенилфосфина **4** был синтезирован по 3-стадийной схеме 2. Взаимодействие оксида (5-этил-2-оксифенил)-дифенилфосфина с этиленхлоргидрином в запаянной ампуле при соотношении реагентов 1:1 и температуре 100–120°C в течение 12 ч дает соединение **4а**, кипячением которого с пятихлористым фосфором синтезировано хлорпроизводное **4б**. Реакция последнего с триметилсилиловым эфиром дифенилфосфинистой кислоты, который генерировался в реакционной среде из дифенилфосфинистой кислоты и гексаметилдисилазана, с высоким выходом дает целевое соединение **4**.

Поскольку процесс экстракции ионов металлов из азотнокислых растворов нейтральными фосфорорганическими соединениями сопровождается взаимодействием HNO_3 с экстрагентом, предварительно исследована экстракция HNO_3 раствором соединения **4**. Данные по распределению HNO_3 между ее водными растворами и раствором соединения **4** в дихлорэтано указывают на то, что при $[\text{HNO}_3] > 2$ моль/л отношение концентрации HNO_3 , связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе превышает 1.

Полагая, что в органическую фазу переходят комплексы экстрагента (L) с одной и двумя молекулами азотной кислоты, процесс экстракции HNO_3 может быть описан уравнением (1).

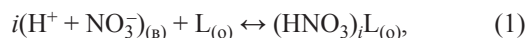
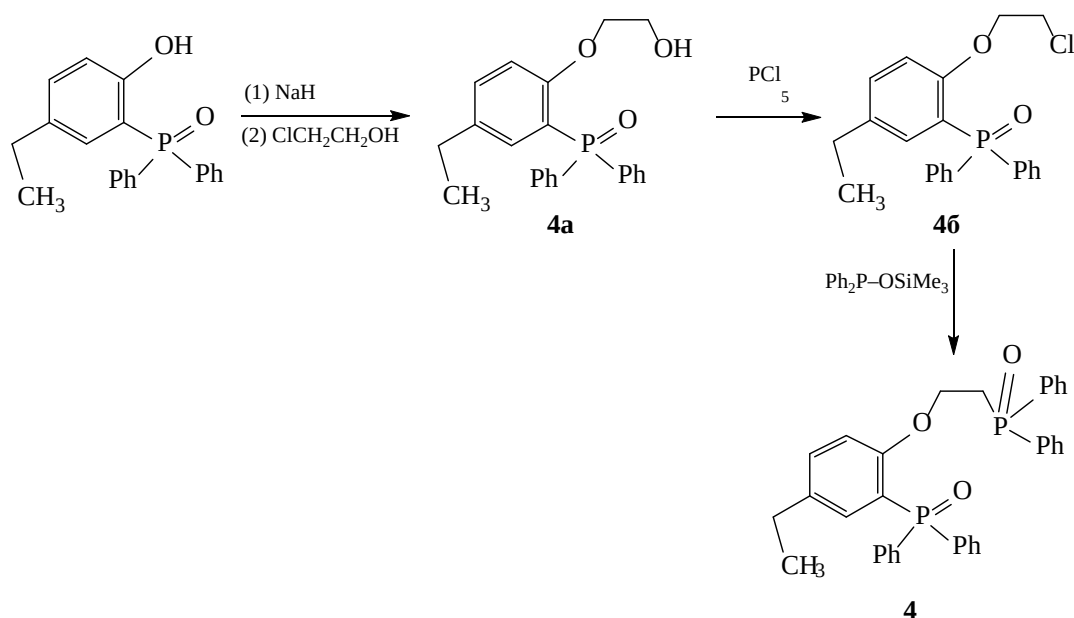


Схема 2.



где символами (в) и (о) обозначены компоненты водной и органической фаз соответственно; $i = 1$ и 2 – число молекул HNO_3 в экстрагируемом сольвате.

Эффективные константы экстракции HNO_3 (K_1 и K_2) описываются выражением (2).

$$K_i = [(\text{HNO}_3)_i \text{L}] / ([\text{L}] a^i), \quad (2)$$

где a – активность HNO_3 в равновесной водной фазе, $a = [\text{H}^+][\text{NO}_3^-] \gamma_{\pm}^2$; $[\text{L}]$ – равновесная концентрация свободного экстрагента в органической фазе. Значения K_1 и K_2 , рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения (3), приведены в табл. 1. Там же для сравнения приведены значения K_1 и K_2 для соединения **2**.

$$y/[L]_{(\text{исх})} = (K_1 a + 2K_2 a^2) / (1 + K_1 a + K_2 a^2). \quad (3)$$

Здесь y – общая концентрация комплексов HNO_3 с экстрагентом в органической фазе, $[L]_{(\text{исх})}$ – исходная концентрация экстрагента.

Увеличение экстракционной способности соединения **4** по отношению к HNO_3 может быть связано с увеличением расстояния между фосфорильными группами молекулы экстрагента. Увеличение констант экстракции HNO_3 в ряду диоксидов тетрафенилалкилендифосфинов по мере увеличения длины алкиленового мостика между P(O)-группами отмечалось ранее [32] и было объяснено увеличением донорной способности координирующих

групп экстрагента вследствие ослабления влияния индукционного эффекта фосфорильных групп по мере увеличения длины алкиленового мостика между ними.

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) при экстракции раствором соединения **4** в дихлорэтане (рис. 1). При экстракции этих ионов получены зависимости коэффициентов распределения (D) от концентрации HNO_3 с максимумом, что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой. В случае экстракции РЗЭ(III) положение максимума на кривой зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - \lg [\text{HNO}_3]$ смещается в область более высокой кислотности водной фазы по мере увеличения атомного номера (Z) РЗЭ, что связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z . Это приводит к увеличению коэффициента разделения Lu/La , $\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$, с ростом концентрации HNO_3 (рис. 1). Аналогичный характер зависимостей $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ отмечался при

Таблица 1. Эффективные константы экстракции HNO_3 растворами соединений **2** и **4** в дихлорэтане

Соединение	K_1	K_2
2	2.70 [12]	0.23 [12]
4	3.71 ± 0.06	0.38 ± 0.005

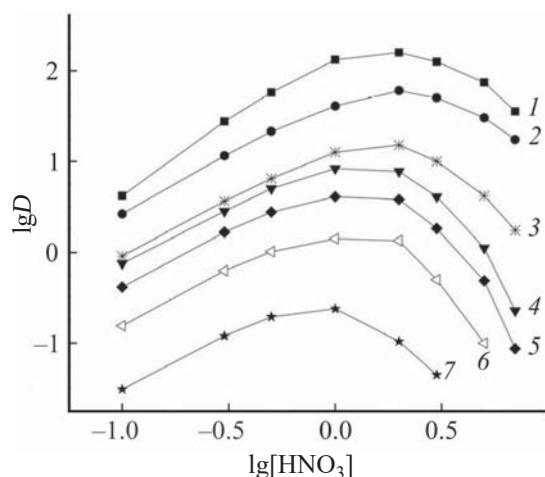


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), Lu(III) (3), Tb(III) (4), Eu(III) (5), Nd(III) (6) и La(III) (7) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.1 (3–7) и 0.03 моль/л (1, 2) соединения 4 в дихлорэтано.

экстракции РЗЭ(III) растворами соединения 2 в виде координационно-сольватированных нитратов [32]. При экстракции РЗЭ(III) соединением 4 из азотнокислых растворов наблюдается тенденция увеличения эффективности экстракции РЗЭ(III) с увеличением Z . 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 возрастанием Z [33].

Стехиометрическое соотношение металл–экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Угловой наклон зависимостей $\lg D - \lg [L]$ равен 1.67 ± 0.05 , 1.97 ± 0.05 и 1.94 ± 0.05 при экстракции ионов U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) соответственно (рис. 2), что указывает на экстракцию U(VI) из азотнокислых растворов

Таблица 2. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции из раствора 2 моль/л HNO_3 растворами 0.01 моль/л экстрагентов в дихлорэтано

Экстрагент	$\lg D_{\text{Th}}$	$\lg D_{\text{U}}$	$\beta_{\text{Th/U}}$
1 [20]	0.47	0.32	0.70
2 [20]	0.84	2.82	95.5
3 [20]	0.33	–1.42	0.02
4	1.02	1.40	2.40
5 [20]	0.51	1.25	5.50
6 [20]	0.75	1.13	2.40
7 [20]	0.85	–0.82	0.02

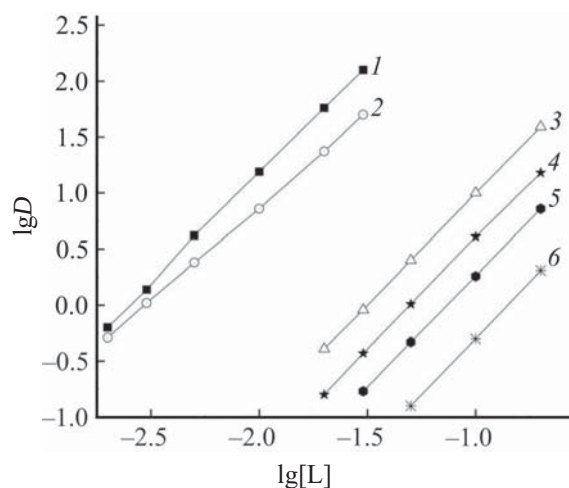
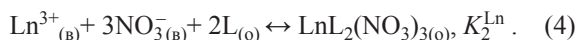


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), Lu(III) (3), Tb(III) (4), Eu(III) (5) и Nd(III) (6) от концентрации соединения 4 в дихлорэтано при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

соединением 4 в виде смеси моно- и дисольватов, а ионов Th(IV) и РЗЭ(III) – в форме дисольватов. В виде комплексов такой же стехиометрии эти ионы экстрагируются растворами соединения 2 в дихлорэтано [20, 33].

Исходя из полученных данных, процесс экстракции ионов РЗЭ(III) из растворов HNO_3 соединением 4 может быть описан уравнением (4).



Эффективные константы экстракции РЗЭ(III) (K_2^{Ln}) рассчитаны нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения (5).

$$D_{\text{Ln}} = K_2^{\text{Ln}} [\text{NO}_3^-]^3 \gamma_{\pm}^4 [\text{L}]_{\text{исх}}^2 f^2, \quad (5)$$

где $\gamma_{\pm}$ – коэффициент активности соответствующего нитрата РЗЭ(III) [35], f – поправка на связывание экстрагента азотной кислотой ($f = 1 + K_1 a + K_2 a^2$), и приведены в табл. 2. Там же для сравнения приведены значения K_2^{Ln} для соединения 2. Можно видеть, что соединение 4 уступает соединению 2 по способности экстрагировать РЗЭ(III).

Влияние структуры фосфорилсодержащих подандов 1–7 на эффективность экстракции РЗЭ(III) из нитратных растворов рассмотрено путем сопоставления величин коэффициентов распределения РЗЭ(III), определенных в одинаковых экспериментальных условиях (рис. 3). Данные для соединений 1–3 и 5–7 взяты из нашей предыдущей работы [14]. Из рассматриваемых соединений фосфинат 1

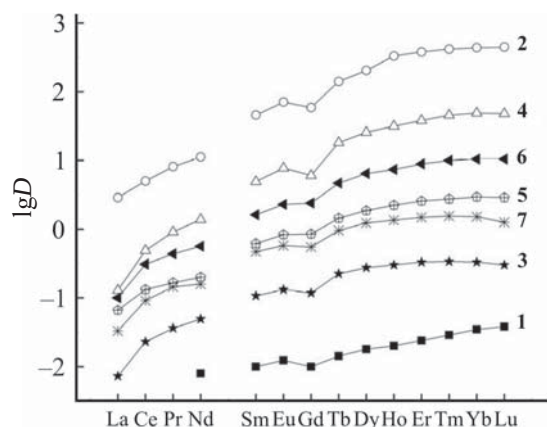


Рис. 3. Экстракция РЗЭ(III) из растворов 4 моль/л NH_4NO_3 растворами 0.01 моль/л соединений 1–7 в дихлорэтано.

экстрагирует ионы РЗЭ(III) наименее эффективно, что связано ослаблением донорной способности его фосфорильной группы по сравнению с соединениями 2–7. Для соединений 2–4 с фениленовым фрагментом значения D_{Ln} снижаются с увеличением длины алкиленового мостика между фосфорильной группой и эфирным атомом кислорода в ряду $2 > 4 > 3$. В ряду соединений 5–7 значения D_{Ln} изменяются немонотонно с увеличением n : наибольшую экстракционную способность в ряду этих фосфорилсодержащих подандов проявляет соединение 6 ($n = 2$). Сравнение значений D_{Ln} для пар соединений 2 и 5, 4 и 6 показало, что соединения 2 и 4 с фениленовым фрагментом экстрагируют РЗЭ(III) более эффективно, чем их структурные аналоги 5 и 6 с этиленовым фрагментом. Однако замена этиленового фрагмента в молекуле соединения 7 на фениленовый приводит к уменьшению D_{Ln} для большинства РЗЭ(III) при экстракции соединением 3 (рис. 3).

Для сравнения экстракционной способности соединений 1–7 по отношению к U(VI) и Th(IV), а также коэффициента разделения тория и урана ($\beta_{\text{Th/U}} = D_{\text{Th}}/D_{\text{U}}$) в табл. 3 представлены данные по экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов в сопоставимых условиях. При экстракции ионов Th(IV) соединениями 2–4 и 5–7 значения D_{Th} снижаются с увеличением длины алкиленового мостика (n). Экстракционная способность соеди-

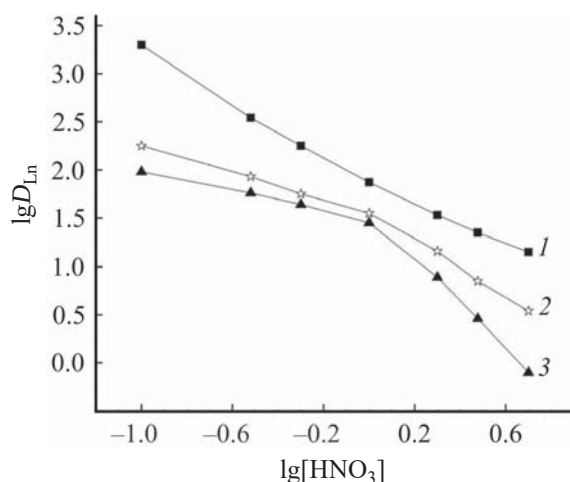


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Lu(III) (1), Eu(III) (2) и La(III) (3) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.1 моль/л соединения 4 в ионной жидкости.

нений 3 и 7 ($n = 3$) по отношению к Th(IV) даже ниже, чем у фосфината 1. Экстракция U(VI) соединениями 5–7 увеличивается по мере увеличения n в ряду $5 < 6 < 7$. В ряду соединений 2–4 значения D_{U} изменяются немонотонно с увеличением n : наибольшую экстракционную способность в ряду этих фосфорилсодержащих подандов проявляет соединение 4 ($n = 2$). Селективность разделения тория и урана уменьшается с увеличением n для соединений 2–4 и 5–7. При экстракции соединениями 3 и 7 ($n = 3$) $D_{\text{U}} > D_{\text{Th}}$.

Таблица 3. Эффективные константы экстракции РЗЭ(III) из растворов HNO_3 растворами соединений 2 и 4 в дихлорэтано

Ln(III)	$K_2^{\text{Ln}}(4)$	$K_2^{\text{Ln}}(2)$ [13]
La(III)	5.27 ± 0.05	6.96
Ce(III)	5.74 ± 0.05	7.16
Pr(III)	5.95 ± 0.05	7.40
Nd(III)	6.05 ± 0.06	7.68
Sm(III)	6.43 ± 0.06	7.86
Eu(III)	6.47 ± 0.05	8.01
Gd(III)	6.38 ± 0.06	4.94
Tb(III)	6.72 ± 0.05	8.38
Dy(III)	6.80 ± 0.06	8.49
Ho(III)	6.81 ± 0.05	8.58
Er(III)	6.77 ± 0.07	8.66
Tm(III)	6.71 ± 0.05	8.64
Yb(III)	6.71 ± 0.06	8.62
Lu(III)	6.64 ± 0.05	8.62

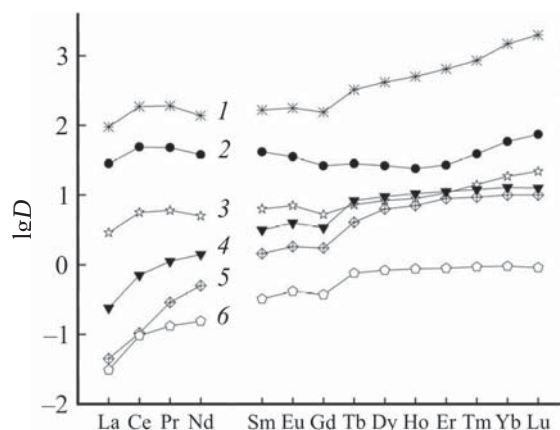
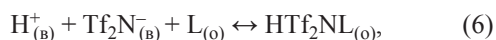


Рис. 5. Экстракция РЗЭ(III) из растворов HNO_3 растворами 0.1 моль/л соединения **4** в ионной жидкости (1–3) и дихлорэтано (4–6). Концентрация HNO_3 , моль/л: 1, 6 – 0.1; 2, 4 – 1.0; 3, 5 – 3.0.

Эффективность экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов соединением **4** значительно возрастает в присутствии $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. Это может быть связано с увеличением гидрофобности экстрагируемых комплексов вследствие замещения ионов NO_3^- более гидрофобными Tf_2N^- [36]. В присутствии ионных жидкостей в органической фазе изменяется характер зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ (рис. 4). Снижение D_{Ln} с ростом $[\text{HNO}_3]$ связано со снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе вследствие взаимодействия соединения **4** как с HNO_3 , так и HTf_2N , присутствующей в системе вследствие заметного перехода ионов C_4mim^+ и Tf_2N^- в водную фазу [37].

Экстракция HTf_2N соединением **4** может быть описана уравнением (6), а константа экстракции – выражением (7).



$$K_{\text{HTf}_2\text{N}} = [\text{HTf}_2\text{NL}] / ([\text{L}][\text{H}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]). \quad (7)$$

Концентрационная константа экстракции HTf_2N соединением **4** в дихлорэтано рассчитана, исходя из данных по зависимости коэффициента распределения иона Tf_2N^- от концентрации соединения **4** в органической фазе и концентраций ионов Tf_2N^- и H^+ в водной. Предварительно установлено, что в условиях эксперимента ионы Li^+ и Cl^- не переходят в органическую фазу. Величина $K_{\text{HTf}_2\text{N}} = (6.31 \pm 0.5) \times 10^4$ значительно превышает величину константы экстракции HNO_3 этим соединением

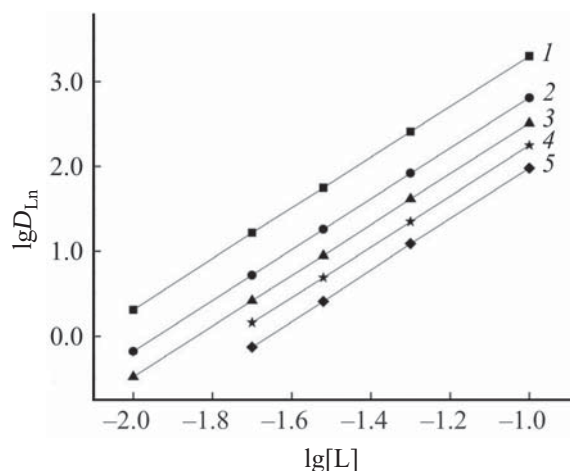


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения Lu(III) (1), Er(III) (2), Tb(III) (3), Eu(III) (4) и La(III) (5) от концентрации соединения **4** в ионной жидкости при экстракции из раствора 0.1 моль/л HNO_3 .

(табл. 1), что связано со значительно большей гидрофобностью аниона Tf_2N^- по сравнению с NO_3^- .

Величина синергетического эффекта при экстракции РЗЭ(III) в системе с ионных жидкостей $S = D/D_0$ (где D и D_0 – коэффициенты распределения РЗЭ(III) в присутствии и отсутствии ионных жидкостей в органической фазе) уменьшается с увеличением $[\text{HNO}_3]$. Так, при экстракции Eu(III) величина S уменьшается от 400 до 3.9 с ростом $[\text{HNO}_3]$ от 0.1 до 3 моль/л. Характер зависимости $D_{\text{Ln}} - Z$ при экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами соединения **4** в ионных жидкостях и дихлорэтано несколько различается (рис. 5). Можно видеть, что при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 величина S уменьшается в ряду РЗЭ от 64 (La) до 1.2 (Er), а затем увеличивается до 2.2 (Lu).

Стехиометрическое соотношение РЗЭ(III)–**4** в комплексах, экстрагируемых в присутствии ионных жидкостей, составляет 1:3 (рис. 6), т. е. в системе ионных жидкостей наблюдается увеличение сольватных чисел в экстрагируемых комплексах по сравнению с экстракцией растворами соединения **4** в дихлорэтано (рис. 2). Это связано со слабой координирующей способностью ионов Tf_2N^- [38], которые находятся, по-видимому, во внешней координационной сфере экстрагируемого комплекса, тогда как в отсутствие ионных жидкостей ионы РЗЭ(III) экстрагируются соединениями **2** и **4** в виде координационно-сольватированных нитратов

$\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3$, в которых ионы NO_3^- участвуют в координации ионов Ln^{3+} [19].

Представленные данные показали, что соединение **4** превосходит по экстракционной способности по отношению к U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) соединение **6**, в молекуле которого фениленовый мостик заменен конформационно подвижным этиленовым фрагментом, но уступает своему структурному аналогу **2** с метиленовым мостиком между $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})$ группой и эфирным атомом кислорода. Эффективность экстракции РЗЭ(III) {[2-(2-дифенилфосфорил)-4-этилфенокси]этил}-дифенилфосфином из азотнокислых растворов значительно увеличивается в присутствии ионной жидкости – бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия в органической фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P записаны на спектрометре Bruker CXH-200. Температуры плавления измерены на приборе Voetius PHMK 05. Для колоночной хроматографии использовали силикагель марки L с размером частиц 100–150 мкм.

2-[2-(Дифенилфосфорил)-4-этилфенокси]-этанол (4a). К суспензии 2.50 г (7.8 ммоль) 4-этил-2-дифенилфосфорилфенола [39] в 20 мл безводного диоксана добавляли 0.33 г (7.8 ммоль) 55%-ной суспензии NaH в вазелиновом масле. Смесь кипятили 0.5 ч, затем упаривали растворитель в вакууме. Полученный фенолят переносили в ампулу, добавляли 0.65 г (8.0 ммоль) этиленхлоргидрина и запаянную ампулу нагревали в течение 26 ч при 130°C. После охлаждения содержимое ампулы растворяли в 30 мл CHCl_3 , переносили в делительную воронку и промывали разбавленной (1:2) HCl (3×30 мл), затем упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент – CHCl_3 . Выход 1.67 г (58.6%), т. пл. 122–124°C (бензол–гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.10 т (3H, CH_3CH_2 , $^3J = 7.6$ Гц), 2.51 к (2H, CH_2CH_3 , $^3J = 7.4$ Гц), 3.62 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4.09 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 5.0 уш. с (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6.9 м (2H, Ar-H), 7.35 м (1H, Ar-H), 7.52 м (6H, Ar-H), 7.72–7.79 м (4H, Ar-H). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 30.86 м. д. Найдено, %: C 72.15, 72.09; H 6.12, 6.07; P 8.23, 8.38. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: C 72.12; H 6.33; P 8.45.

1-(2-Хлорэтокси)-2-(дифенилфосфорил)-4-этилбензол (4б). К раствору 1.58 г (4.3 ммоль)

соединения **4a** в 15 мл бензола добавляли 1.0 г (5.0 ммоль) PCl_5 . Полученную смесь кипятили в течение 6 ч, затем упаривали в вакууме. К остатку добавляли 15 мл 10%-ного раствора NaHCO_3 , и смесь экстрагировали CHCl_3 (3×30 мл). Экстракт промывали разбавленной (1:2) HCl (3×30 мл), упарили в вакууме, затем добавляли 15 мл диэтилового эфира. Осадок отфильтровывали и сушили. Выход 1.5 г (90.6%), т. пл. 93–95°C (гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23 т (3H, CH_3CH_2 , $^3J = 7.6$ Гц), 2.64 к (2H, CH_2CH_3 , $^3J = 7.6$ Гц), 3.12 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $^3J = 6.3$ Гц), 3.96 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $^3J = 6.2$ Гц), 6.79 м (1H, Ar-H), 7.28–7.56 м (7H, Ar-H), 7.71–7.79 м (5H, Ar-H). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 27.6 м. д. Найдено, %: C 68.45, 68.59; H 5.72, 5.57; P 8.23, 8.28. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: C 68.66; H 5.76; P 8.31.

2-(Дифенилфосфорил)-1-[2-(дифенилфосфиноил)этокси]-4-этилбензол (4). Раствор 1.3 г (5.0 ммоль) дифенилфосфинистой кислоты в 10 мл гексаметилдисилазана в токе сухого аргона нагревали при 130°C в течение 1 ч, затем добавляли 1.53 г (4.0 ммоль) соединения **4б**. Полученную смесь выдерживали при 220°C в течение 4 ч. После охлаждения добавляли 10 мл этанола и 1 мл 30%-ного раствора H_2O_2 , полученную смесь кипятили 1 ч, затем упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, в качестве элюента использовали CHCl_3 и смесь CHCl_3 –*i*-PrOH (100:1). Выход 1.7 г (77.3%), т. пл. 185–186°C (бензол–гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.78 т (CH_3CH_2 , $^3J = 7.6$ Гц), 2.14 м [2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})$], 2.59 к (2H, CH_2CH_3 , $J = 7.6$ Гц), 6.78 м (1H, Ar-H), 7.33–7.78 м (22 H, Ar-H). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 27.79, 29.47. Найдено, %: C 74.02, 73.89; H 5.72, 5.57; P 11.03, 10.96. $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{P}_2$. Вычислено, %: C 74.17; H 5.86; P 11.25.

В качестве органических разбавителей использовали 1,2-дихлорэтан марки ХЧ без дополнительной очистки и $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, синтезированный и очищенный по известной методике [40]. Растворы экстрагента готовили по точной навеске. Исходные водные растворы U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 или NH_4NO_3 . Исходная концентрация ионов металлов составляла 2×10^{-6} моль/л. Контакт фаз осуществляли при

комнатной температуре на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения элементов в экстракционных системах.

Концентрацию U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли после экстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%.

Концентрацию ионов Tf_2N^- в равновесных водных фазах определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием спектрометра iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США).

Концентрацию HNO_3 в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH, в органической – таким же образом после экстракции HNO_3 водой. Параллельно определяли содержание HNO_3 в органической фазе при экстракции кислоты чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов HNO_3 с экстрагентом в органической фазе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ООО «Сорбент-Технологии» за предоставление для исследований бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики твердого тела РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и Института физиологически активных веществ РАН и при частичной финансо-

вой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-24069_мк).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S. E. // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54. N 13. P. 1156. doi 10.1134/S0016702916130115
2. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Усп. хим.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943; Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. doi 10.1070/RCR4588
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
4. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // *Радиохимия.* 1986. Т. 28. № 3. С. 407.
5. ЧмUTOва М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
6. Narita H., Yaita T., Tamura K., Tachimori S. // *Radiochim. Acta.* 1998. Vol. 81. P. 223. doi 10.1524/ract.1998.81.4.223
7. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2001. Vol. 19. P. 91. doi 10.1081/SEI-100001376
8. Zhui Z.-X., Sasaki Y., Suzuki S., Kimura T. // *Analyt. Chim. Acta.* 2004. Vol. 527. P. 163. doi 10.1016/j.aca.2004.09.023
9. Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. Vol. 33. P. 625. doi 10.1080/07366299.2015.1087209
10. Campbell E., Holfeltz V.E., Hall G.B., Nash K.L., Lumetta G.J., Levitskaia T.G. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2018. Vol. 36. P. 331. doi 10.1080/07366299.2018.1447261
11. Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A., Ali S.M., Singhadeb A., Huskens J., Verboom W. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 11355. doi 10.1039/C7DT03831C
12. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Евсеева Н.К., Баулин В.Е., Ушакова А.П. // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 3. С. 219.
13. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1999. Vol. 17. P. 1423. doi 10.1080/07366299908934656
14. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Yarkovich A.N., Safronova Z.V. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2009. Vol. 27. P. 551. doi 10.1080/07366290903044683
15. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Юдина К.С. // *Докл. АН СССР.* 1975. Т. 222. № 5. С. 1151.

16. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
17. Кабачник М.И., Мясоедов Б.Ф., Мاستрюкова Т.А., Поликарпов Ю.М., ЧмUTOва М.К., Нестерова Н.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 11. С. 2624.
18. Цветков Е.Н., Евреинов В.И., Бондаренко Н.А., Сафронова З.В. // ЖОХ. 1996. Т. 66. № 7. С. 1081.
19. Демин С.В., Жилов В.И., Неведов С.Е. Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 6. С. 970; *Demin S.V., Nefedov S.E., Zhilov V.I. Baulin V.E., Tsivadze A.Y.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57. N 6. P. 897. doi 10.1134/S0036023612060095
20. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 1. С. 36.
21. Koel M. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2005. Vol. 35. P. 177. doi 10.1080/10408340500304016
22. Kolarik Z. // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31. P. 24. doi 10.1080/07366299.2012.700589
23. Billard I. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2013. Vol. 43. Ch. 256. P. 213.
24. Mohapatra P.K. // Chem. Prod. Proc. Model. 2015. Vol. 10. P. 135.
25. Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M. // Anal. Sci. 2003. Vol. 19. P. 1097. doi 10.2116/analsci.19.1097
26. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 6. С. 1045; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. Vol. 53. N 6. C. 970. doi 10.1134/S0036023608060272.
27. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 3. С. 229; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* // Radiochemistry. 2008. Vol. 50. N 3. P. 266. doi 10.1134/S1066362208030090
28. Shimojo K., Kurahashi K., Naganava H. // Dalton Trans. 2008. Vol. 37. P. 5083. doi 10.1039/B810277P
29. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2008. Vol. 26. P. 77. doi 10.1080/07366290801904871
30. Panja S., Mohapatra P.K., Tripathi S.C., Gandhi P.M., Janardan P. // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol. 96. P. 289. doi 10.1016/j.seppur.2012.06.015
31. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2019. Т. 62. № 3. С. 323; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin D.V., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 3. P. 407. doi 10.1134/S0036023619030203
32. Розен А.М., Беркман З.А., Бертина Л.Э., Денисов Д.А., Зарубин А.И., Коссых В.Г., Николотова З.И., Писарева С.А., Юдина К.С. // Радиохимия. 1976. Т. 18. № 4. С. 493.
33. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2001. Т. 43. № 1. С. 66; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* // Radiochemistry. 2001. Vol. 43. N 1. P. 72. doi 10.1023/A:1012830323836
34. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., Давиденко К., Крисс Е.Е., Ермоленко В.И. Химия комплексных соединений редкоземельных металлов. Киев: Наукова думка, 1966. 494 с.
35. Власов В.С., Розен А.М. // Радиохимия. 1988. Т. 30. № 1. С. 146.
36. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 2. С. 153; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. N 2. P. 170. doi 10.1134/S1066362218020078
37. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I. Georg S., Mazan V., Ouadi A., Ternova D., Hennig C. // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 2653. doi 10.1002/cphc.201500283
38. Binnemans K. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2593. doi 10.1021/cr050979c
39. Shuvaev S., Kotova O., Utochnikova V., Vaschenko A., Puntus L., Baulin V., Kuzmina N., Tzivadze A. // Inorg. Chem. Commun. 2012. Vol. 20. P. 73. doi 10.1016/j.inoche.2012.02.020
40. Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 1168. doi 10.1021/ic951325x

Extraction of U(VI), Th(IV), and Rare Earth Elements(III) with {[2-(2-Diphenylphosphoryl)-4-ethylphenoxy]ethyl}-diphenylphosphine Oxide from Nitric Acid Solutions

A. N. Turanov^{a,*}, V. K. Karandashev^b, D. V. Baulin^c, and V. E. Baulin^d

^a *Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b *Institute of Problems of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^c *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^d *Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*
**e-mail: turanov@issp.ac.ru*

Received February 4, 2020; revised February 4, 2020; accepted February 16, 2020

A new extractant {[2-(2-diphenylphosphoryl)-4-ethylphenoxy]ethyl}diphenylphosphine oxide was synthesized. The extraction of HNO₃ and U(VI), Th(IV) and rare earth elements(III) ions from nitric acid solutions with solutions of this compound in 1,2-dichloroethane and an ionic liquid {1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide} was studied. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the influence of the structure of the extractant and the concentration of HNO₃ in the aqueous phase on the efficiency of extraction of metal ions in the organic phase was considered. It was shown that the extraction efficiency is significantly increased in the presence of an ionic liquid in the organic phase.

Keywords: phosphoryl podands, extraction, rare earth elements, ionic liquids