

## ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III) СМЕСЯМИ 2,4,6-ТРИС(ДИАРИЛФОСФОРИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИНОВ И ПИКРОЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. А. Н. Туранов<sup>а</sup>, В. К. Карандашев<sup>б</sup>, О. И. Артюшин<sup>с</sup>, Е. В. Смирнова<sup>с</sup>\*,  
Г. В. Бодрин<sup>с</sup>, В. К. Брель<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,  
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>с</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: matveeva@gmail.com

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

После доработки 19.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Обнаружен значительный синергетический эффект при экстракции ионов РЗЭ(III) из хлоридных растворов смесями пикролоновой кислоты и *трис*(диарилфосфорил)-1,3,5-триазинов в 1,2-дихлорэтане, связанный с образованием гидрофобных смешанолигандных комплексов РЗЭ(III). Определены параметры экстракционного равновесия и стехиометрия образующихся комплексов. Изучено влияние на них состава водной фазы, природы органического растворителя и строения экстрагента. Наибольший синергетический эффект наблюдается в системе с *трис*(дитолилфосфорил)-1,3,5-триазином.

**Ключевые слова:** РЗЭ(III), экстракция, пикролоновая кислота, *трис*(диарилфосфорил)-1,3,5-триазины, синергизм

DOI: 10.31857/S0044457X22602139, EDN: SNIRMA

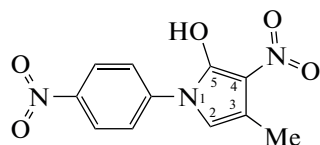
### ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в настоящее время чрезвычайно востребованы как в индивидуальном состоянии, так и в виде разнообразных соединений. Находившие ранее применение только в военной технике, сейчас они применяются как в различных отраслях промышленности, так и в бытовой технике, а также в медицине для получения контрастных соединений для компьютерной томографии и радиофармацевтических препаратов, в том числе для лечения онкологических заболеваний. Рост потребления РЗЭ требует наращивания их добычи, в том числе из сырья с низким их содержанием и техногенных отходов [1–3]. Наиболее эффективными при выделении и разделении РЗЭ в настоящее время являются экстракционные технологии с использованием нейтральных моно- и полидентатных соединений [4–8]. Среди фосфорорганических экстрагентов по своей эффективности заметно выделяются фосфоразотные соединения, такие как фосфорилированные пиридины [9, 10] и пиазины [11]. Ближайшие их аналоги – синтетически более доступные *трис*(диарилфосфорил)-

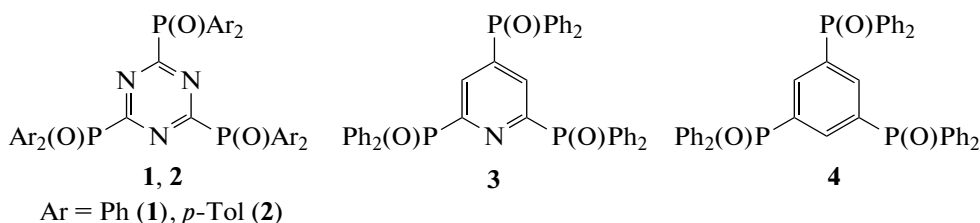
1,3,5-триазины – существенно уступают им в экстракционной активности [12]. Одним из способов увеличения продуктивности процесса извлечения РЗЭ(III) из водных растворов является использование смеси экстрагентов. За счет синергетического эффекта такие системы позволяют применять более доступные и экономически выгодные реагенты с отличной конечной результативностью [13]. Так, высокий синергетический эффект был ранее обнаружен при экстракции РЗЭ(III) смесями кислотных соединений –  $\beta$ -дикетонов или ацилпиразолонов с нейтральными донорно-активными реагентами [14]. Поскольку с увеличением кислотных свойств экстрагентов возрастает их комплексообразующая способность [15], хорошего отклика следовало ожидать от использования 1-*n*-нитрофенил-3-метил-4-нитро-5-пиразолона (пикролоновой кислоты (НР),  $pK_a = 2.52$  [16]), содержащего в молекуле две нитрогруппы (для сравнения у 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона  $pK_a = 3.92$  [15]). Действительно, НР обладает высокой комплексообразующей способностью в отношении различных ионов металлов, что приводит к значи-

тельному увеличению экстракции РЗЭ(III) при использовании смесей НР с трибутилфосфатом, триалкилфосфиноксидами [16, 17], карбамоилметилфосфиноксидами (КМФО) [18], тетрафенилметилендифосфиндиоксидом [19], а также

фосфорилированными азаподандами [20]. Вместе с тем изучение экстракции РЗЭ(III) растворами НР в смесях со сравнительно легкодоступными и недорогими *трис*(диарилфосфорил)-1,3,5-триазинами ранее не проводилось.



НР



Представляло интерес оценить возможность положительного отклика при использовании растворов триазинов **1**, **2**, а также близких им по структуре трифосфорилированных пиридина **3** и бензола **4** в органических растворителях при экстракции РЗЭ(III) из хлоридных растворов как в индивидуальном состоянии, так и в смесях с НР. В настоящей работе представлены результаты таких исследований.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали в растворах  $\text{CDCl}_3$  на приборе Bruker Avance 400 ( $^1\text{H}$ , 400.13 и  $^{13}\text{C}$ , 100.61 МГц) при использовании сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя в качестве внутреннего эталона. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  регистрировали на приборе Bruker Avance 300 (121.49 МГц) в растворах  $\text{CDCl}_3$ , используя в качестве внешнего стандарта 85%-ную  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Для записи ИК-спектров (таблетки с KBr) был использован инфракрасный Фурье-спектрометр Magna-IR 750 (Nicolet), разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ , число сканов 128.

Пикролоновую кислоту (Chemapol, Польша) и органические растворители отечественного производства (1,2-дихлорэтан, хлороформ и толуол марки “х. ч.” или “ч. д. а.”) использовали без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Синтез соединения **4** описан в работе [21]; 2,4,6-*трис*(диарилфосфорил)-1,3,5-триазины **1**, **2** были получены реакцией Арбузова из соответ-

ствующих эфиров кислот трехвалентного фосфора с цианурхлоридом по методике [22] и имели температуры плавления, совпадающие с литературными данными [12]. Поскольку в литературе отсутствуют спектральные характеристики данных соединений, мы приведем их ниже.

**2,4,6-Трис(дифенилфосфорил)-1,3,5-триазин (1).**  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектр ( $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 23.08.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\delta_{\text{H}}$ , м.д.): 7.71–7.43, 7.55–7.57, 7.75–7.79 (все м, 12H + 6H + 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 128.42 (д, *ipso*-C в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 107.5$  Гц); 128.50 (д, *m*-C в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 13.0$  Гц); 132.21 (д, *o*-C в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 10.0$  Гц); 132.67 (с, *n*-C в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ ); 177.40 (дт, C(2), C(4), C(6),  $^1J_{\text{PC}} = 138.9$  Гц,  $^3J_{\text{PC}} = 8.7$  Гц). ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 539, 696, 1118, 1197 (P=O), 1438, 1482, 3054.

**2,4,6-Трис(*n*-толилфосфорил)-1,3,5-триазин (2).**  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектр ( $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 20.33.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\delta_{\text{H}}$ , м.д.): 2.41 (с, 18H,  $\text{CH}_3$ ); 7.19–7.21 (м, 12H, *m*-CH в  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.66 (дд, 12H, *o*-CH в  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц,  $^3J_{\text{HP}} = 11.8$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 21.71 ( $\text{CH}_3$ ); 125.64 (д, *ipso*-C в  $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 109.3$  Гц); 129.26 (д, *m*-C в  $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 13.3$  Гц); 132.45 (д, *o*-C в  $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 10.3$  Гц); 143.24 (с,  $\text{CH}_3$ -C в  $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$ ); 176.97 (дт, C(2), C(4), C(6),  $^1J_{\text{PC}} = 137.9$  Гц,  $^3J_{\text{PC}} = 8.5$  Гц). ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 535, 665, 806, 1119, 1199 (P=O), 1482, 1602, 3055.

**2,4,6-Трис(дифенилфосфорил)пиридин (3)** получен в две стадии через соответствующий фосфин:

1. 2,4,6-*Трис*(дифенилфосфинил)пиридин. К раствору дифенилфосфина (2.45 г, 13.2 ммоль) в

30 мл ТГФ прибавляли натрий (0.30 г, 13.2 ммоль), раскатанный в фольгу. Перемешивали при 20°C до полного растворения натрия (~4 ч), после чего охлаждали до -10°C и прибавляли за 20 мин раствор 2,4,6-трифторпиридина (0.47 г, 3.53 ммоль) в 5 мл ТГФ. Перемешивали при -10°C 2 ч, после чего охлаждение снимали и оставляли на ночь. Перемешивали 3 ч при 60°C, охлаждали до 20°C и прибавляли 3 мл метанола, затем 10 мл воды, после чего отгоняли растворители в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси бензол-этанол (1 : 1), получали 1.9 г (95%) фосфина,  $t_{пл} = 135-136^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 77.64; Н 4.95; N 2.03; Р 14.59. Вычислено для  $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{NP}_3$ , %: С 77.96; Н 5.11; N 2.22; Р 14.71.  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектр ( $\delta_P$ , м.д.): -5.96 (P(2)-C(4)); -3.32 (P(1)-C(2) и P(3)-C(6)).  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\delta_H$ , м.д.): 6.89 (д, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 6.3$  Гц); 7.18-7.35 (м, 30H,  $6\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\delta_C$ , м.д.): 128.18 (д, *m*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 7.6$  Гц); 128.56 (д, *m*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 7.5$  Гц); 128.64 (с, *n*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$ ); 129.23 (с, *n*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$ ); 129.47 (дд, С(3), С(5),  $^2J_{\text{PC}} = 22.0$  Гц,  $^2J_{\text{PC}} = 15.1$  Гц); 133.84 (д, *o*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 20.4$  Гц); 133.98 (д, *o*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 20.0$  Гц); 134.25 (д, *ipso*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 10.1$  Гц); 135.94 (д, *ipso*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 10.9$  Гц); 148.11 (дт, С(4),  $^1J_{\text{PC}} = 20.1$  Гц,  $^3J_{\text{PC}} = 3.1$  Гц); 163.53 (дд, С(2), С(6),  $^1J_{\text{PC}} = 10.5$  Гц,  $^3J_{\text{PC}} = 2.5$  Гц). ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 537, 697, 1120, 1187 (P=O), 1204, 1437, 3056.

2. 2,4,6-Трис(дифенилфосфорил)пиридин. К раствору 2,4,6-трис(дифенилфосфинил)пиридина (1.4 г, 2.2 ммоль) в 20 мл  $\text{CHCl}_3$  прибавляли в течение 15 мин 30%-ную  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.5 мл, 13.2 ммоль), при этом реакционная смесь разогревалась до 40°C. Перемешивали при 20°C 2 ч, прибавляли 20 мл воды, органический слой отделяли и сразу упаривали в вакууме досуха. Остаток сушили в вакууме до постоянного веса. Выход 1.5 г (колич.),  $t_{пл} = 220-221^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 72.33; Н 4.86; N 2.15; Р 13.71. Вычислено для  $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}_3$ , %: С 72.46; Н 4.75; N 2.06; Р 13.67.  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектр ( $\delta_P$ , м.д.): 20.47, 20.49 (P(1)-C(2), P(3)-C(6)); 25.95 (P(2)-C(4)).  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\delta_H$ , м.д.): 7.33-7.36, 7.51-7.62, 7.68-7.73 (все м, 8H + 18H + 4H,  $6\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.62-8.66 (м, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\delta_C$ , м.д.): 128.33 (д, *m*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 12.7$  Гц); 128.90 (д, *m*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 12.5$  Гц); 129.68 (д, *ipso*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 106.3$  Гц); 130.43 (ддд, С(3), С(5),  $^2J_{\text{PC}} = 20.5$  Гц,  $^2J_{\text{PC}} = 8.3$  Гц,  $^4J_{\text{PC}} = 3.0$  Гц); 130.98 (д, *ipso*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 105.1$  Гц); 131.84 (д, *o*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 10.0$  Гц);

131.86 (д, *o*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 10.3$  Гц); 131.95 (уш. с, *n*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(1)$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(3)$ ); 132.76 (уш. с, *n*-С в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(2)$ ); 144.65 (дт, С(4),  $^1J_{\text{PC}} = 91.2$  Гц,  $^3J_{\text{PC}} = 7.3$  Гц); 157.98 (ддд, С(2), С(6),  $^1J_{\text{PC}} = 125.7$  Гц,  $^3J_{\text{PC}} = 16.5$  Гц,  $^3J_{\text{PC}} = 7.6$  Гц). ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 537, 697, 1120, 1187 (P=O), 1204, 1437, 3056.

Исходные водные растворы хлоридов РЗЭ(III) готовили растворением соответствующих солей в воде с последующим добавлением растворов HCl до требуемой концентрации. Все ионы РЗЭ(III) (кроме Pm) присутствовали в растворе, исходная концентрация каждого из них составляла  $2 \times 10^{-6}$  моль/л.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с пришлифованными пробками при температуре  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ , соотношение объемов органической и водной фаз составляло 1 : 1. Контакт фаз осуществляли в роторном миксере со скоростью вращения 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно было установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Концентрацию РЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Концентрацию РЗЭ(III) в органической фазе определяли как разницу между их концентрациями до и после экстракции. Величины  $D_{Ln}$  рассчитывали как отношение концентраций РЗЭ(III) в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения  $D_{Ln}$  не превышала 10%. Концентрацию HCl в равновесных водных фазах определяли методом потенциометрического титрования раствором NaOH.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно установлено, что РЗЭ(III) практически не экстрагируются 0.01 М растворами соединений 1-4 и HP в дихлорэтане из 0.3 М раствора HCl (значения величин коэффициентов распределения РЗЭ(III) ( $D_{Ln}$ ) не превышают  $10^{-2}$ ). В то же время при использовании смесей соединений 1-4 и HP наблюдается значительное увеличение экстракции ионов РЗЭ(III) в органическую фазу. Прослеживаемый синергетический эффект может быть связан с увеличением гидрофобности экстрагируемых комплексов РЗЭ(III) за счет вытеснения молекул воды из координационной сферы гидратированных пикролонатов  $\text{LnP}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [23] лигандами 1-4.

При экстракции смесями соединений 1-4 и HP в дихлорэтане отмечена зависимость значений  $D_{Ln}$  от атомного номера ( $Z$ ) РЗЭ (рис. 1). Наблюдаемое уменьшение величины коэффициентов распределения с увеличением  $Z$  в ряду

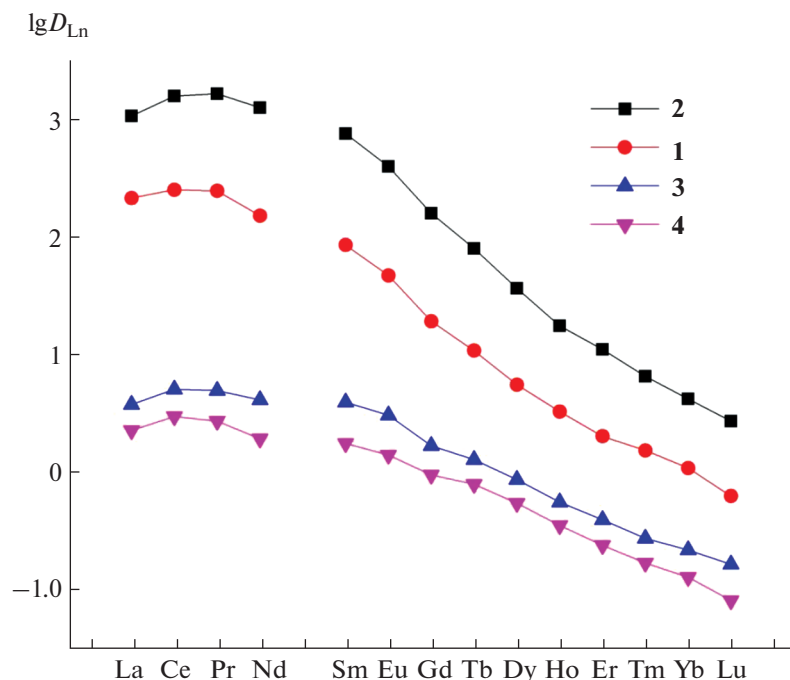


Рис. 1. Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции из 0.3 М растворов HCl смесями соединений 1–4 (0.01 моль/л) и пикролоновой кислоты (0.01 моль/л) в дихлорэтано.

РЗЭ(III) от La(III) к Lu(III) может быть связано с увеличением энергии гидратации ионов  $Ln^{3+}$  по мере увеличения  $Z$  вследствие уменьшения их ионных радиусов [24].

Структура соединений 1–4 оказывает существенное влияние на эффективность экстракции РЗЭ(III) смесями этих соединений и НР. 1,3,5-Трис(дифенилфосфорил)бензол 4 менее эффективен при экстракции, чем 2,4,6-трис(дифенилфосфорил)пиридин 3 (рис. 1). Фосфорилзамещенные триазины 1 и 2 в смеси с НР экстрагируют РЗЭ(III) значительно более эффективно, чем фосфорилзамещенный пиридин 3. При этом соединение 2 с *n*-толильными заместителями при атомах фосфора проявляет более высокую экстракционную способность, чем соединение 1 с фенильными заместителями (рис. 1), что связано с повышением донорной способности фосфорильного атома кислорода в молекуле экстрагента при снижении электроотрицательности заместителей при атомах фосфора [25]. Кроме того, более высокая липофильность лиганда 2 способствует повышению гидрофобности экстрагируемых комплексов РЗЭ(III).

Проведено сравнение значений  $D_{Ln}$  при экстракции РЗЭ(III) из 0.1 М раствора HCl смесями НР с фосфорилзамещенным триазином 2 и смесями НР с фосфорилзамещенным азаподандом  $BuN[CH_2CH_2OCH_2CH_2P(O)Ph_2]_2$  5 [20], КМФО  $Ph_2P(O)CH_2C(O)NBu_2$  6 [19], а также с монодентатным триоктилфосфиноксидом (ТОФО) в дихлорэтано. Как видно из данных табл. 1, экстрак-

ционная способность соединения 2 по отношению к La(III)–Ho(III) в системе с НР выше, чем азаподанда 5 и значительно превышает таковую ТОФО, что, вероятно, обусловлено полидентатной координацией фосфорилзамещенных триазинов 1, 2 с ионами РЗЭ(III) в процессе образования смешанных комплексов  $Ln(III)$ . Более того, рост величины фактора разделения La(III) и Lu(III) ( $\beta_{La/Lu} = D_{La}/D_{Lu}$ ) в ряду соединений ТОФО (0.6) < 6 (1.7) < 5 (5.2) < 2 (249) указывает на высокую селективность экстракции РЗЭ(III) соединением 2.

Весомый вклад в продуктивность экстракции РЗЭ(III) смесями НР и фосфорилзамещенных триазинов вносит природа органического растворителя. При экстракции растворами НР и соединения 2 величины  $D_{Ln}$  возрастают по мере снижения полярности органических растворителей в ряду 1,2-дихлорэтан < хлороформ < толуол (табл. 2). Похожая тенденция наблюдалась ранее при экстракции смесями пикролоновой кислоты и фосфорилзамещенных азаподандов [20].

Кислотность водной фазы имеет сильное влияние на эффективность экстракции РЗЭ(III) смесями нейтральных донорно-активных веществ и кислотных хелатообразующих реагентов [15]. В случае экстракции РЗЭ(III) смесью НР и триазина 2 наблюдается уменьшение величины коэффициентов распределения с ростом концентрации HCl в равновесной водной фазе (рис. 2). При этом для всех РЗЭ(III) угловой наклон зависимо-

**Таблица 1.** Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции из 0.1 М растворов HCl растворами смеси фосфорилсодержащих экстрагентов (0.001 моль/л) и НР (0.003 моль/л) в 1,2-дихлорэтане

Экстрагент	$D_{Ln}$						
	La	Nd	Eu	Tb	Ho	Tm	Lu
<b>2</b>	22.4	25.1	16.6	2.24	0.52	0.19	0.09
<b>5</b> [20]	1.1	1.5	1.4	0.69	0.42	0.29	0.21
<b>6</b> [19]	0.34	1.07	0.98	0.85	0.59	0.37	0.20
ТОФО [19]	0.017	0.072	0.16	0.11	0.071	0.048	0.028

**Таблица 2.** Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции из 0.3 М растворов HCl растворами смеси соединения **2** (0.005 моль/л) и НР (0.005 моль/л) в органических растворителях

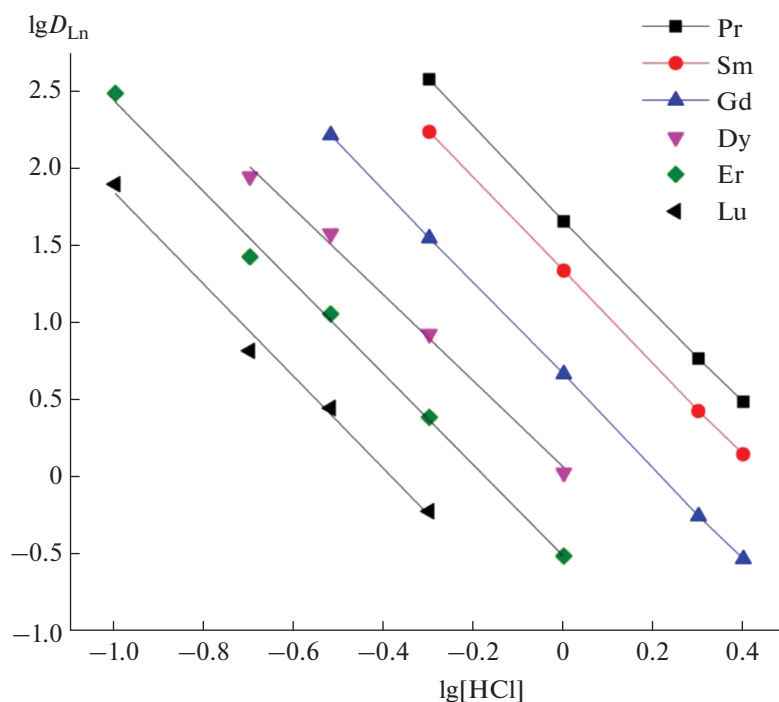
Растворитель	$D_{Ln}$						
	La	Nd	Eu	Tb	Ho	Tm	Lu
Толуол	398	363	151	47.8	13.8	6.3	2.8
Хлороформ	56.2	50.6	19.1	5.6	1.8	0.63	0.28
1,2-Дихлорэтан	40.7	39.8	14.1	3.32	0.74	0.26	0.11

сти  $\lg D_{Ln} - \lg [HCl]$  близок к  $-3$ , что соотносится с переходом трех ионов  $H^+$  в водную фазу в процессе катионообменной экстракции.

При постоянной концентрации соединения **2** в органической фазе и постоянной концентрации HCl в водной фазе тангенс угла наклона зависи-

мости  $\lg D_{Ln} - \lg [НР]$  близок к 3 (рис. 3), что соответствует участию трех молекул НР в процессе экстракции ионов РЗЭ(III).

Стехиометрическое соотношение РЗЭ(III) : 2 (L) в экстрагируемых комплексах РЗЭ(III) определено методом сдвига равновесия. Нецелочисленный (1.2–1.5) угловой наклон зависимостей

**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации HCl в равновесной водной фазе при экстракции смесью соединения **2** (0.01 моль/л) и НР (0.01 моль/л) в дихлорэтане.

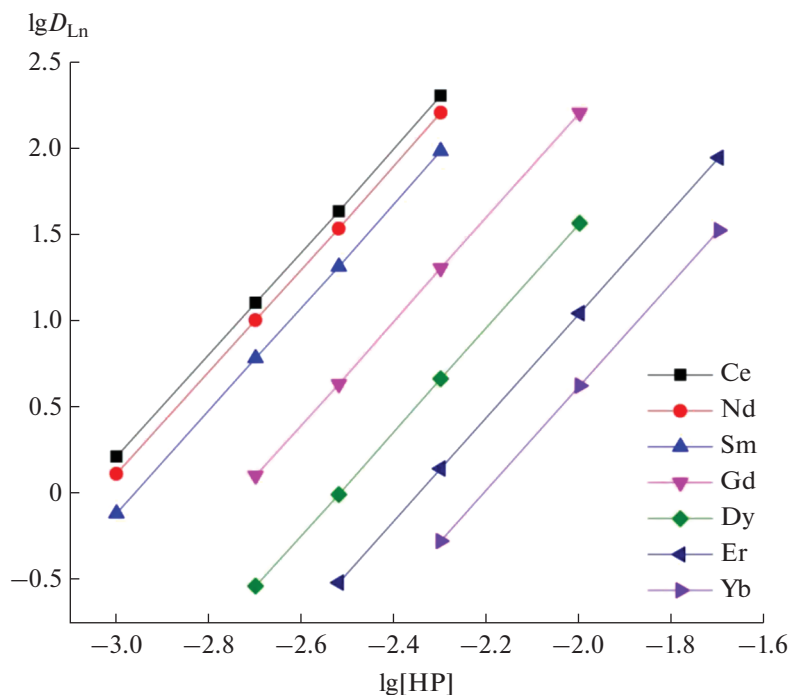


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации пикролоновой кислоты в дихлорэтано, содержащем 0.01 моль/л соединения 2, при экстракции из 0.3 М раствора HCl.

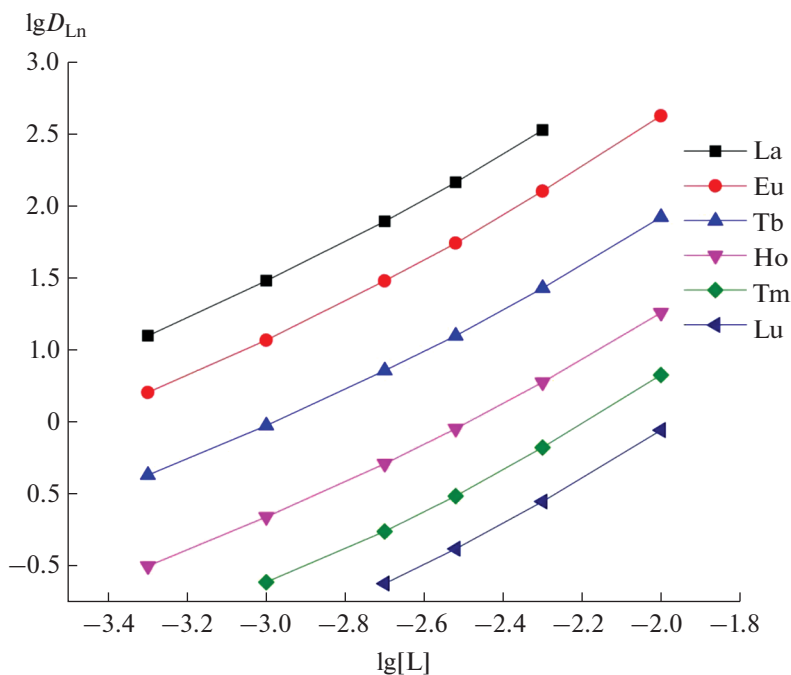


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации соединения 2 в дихлорэтано, содержащем 0.01 моль/л HP, при экстракции из 0.3 М раствора HCl.

$\lg D_{Ln} - \lg [L]$  при постоянной концентрации пикролоновой кислоты в органической фазе и HCl в водной фазе (рис. 4) указывает на извлечение комплексов с соотношением РЗЭ(III) : L = 1 : 1 и

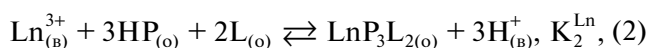
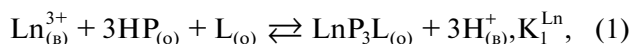
1 : 2, в то время как соотношение Eu(III) : ТОФО при экстракции Eu(III) смесями HP и ТОФО в хлороформе составляет 1 : 2 [17]. Наблюдаемое уменьшение числа лигандов 2 в составе экстраги-

**Таблица 3.** Константы экстракции смешанных комплексов РЗЭ(III) с НР и соединениями **2** и **7** состава  $\text{LnP}_3\text{L}$  и  $\text{LnP}_3\text{L}_2$  в дихлорэтано

Ln(III)	НР–2		НР–7	
	$\lg K_1^{\text{Ln}}$	$\lg K_2^{\text{Ln}}$	$\lg K_1^{\text{Ln}}$ [19]	$\lg K_2^{\text{Ln}}$ [19]
La	9.71 ± 0.05	12.34 ± 0.05	9.21 ± 0.04	12.80 ± 0.06
Ce	9.81 ± 0.05	12.54 ± 0.05	9.81 ± 0.05	12.98 ± 0.06
Pr	9.78 ± 0.05	12.52 ± 0.05	10.04 ± 0.05	12.92 ± 0.06
Nd	9.57 ± 0.06	12.46 ± 0.06	10.06 ± 0.05	12.81 ± 0.06
Sm	9.41 ± 0.05	12.21 ± 0.05	10.34 ± 0.05	12.95 ± 0.06
Eu	9.39 ± 0.05	11.73 ± 0.05	10.29 ± 0.05	12.85 ± 0.06
Gd	8.96 ± 0.06	11.51 ± 0.06	10.06 ± 0.05	12.46 ± 0.06
Tb	8.78 ± 0.04	11.16 ± 0.04	10.14 ± 0.05	12.59 ± 0.06
Dy	8.46 ± 0.05	10.81 ± 0.05	10.02 ± 0.05	12.45 ± 0.06
Ho	8.15 ± 0.04	10.49 ± 0.04	9.91 ± 0.05	12.20 ± 0.06
Er	7.88 ± 0.05	10.31 ± 0.05	9.73 ± 0.05	12.06 ± 0.06
Tm	7.65 ± 0.04	10.24 ± 0.04	9.64 ± 0.05	11.91 ± 0.06
Yb	7.58 ± 0.05	10.09 ± 0.05	9.51 ± 0.05	11.72 ± 0.06
Lu	7.47 ± 0.04	9.66 ± 0.04	9.31 ± 0.04	11.48 ± 0.06

руемых комплексов РЗЭ(III) может говорить о большей дентатности фосфорилированных триазинов по сравнению с ТОФО.

С учетом найденных стехиометрических коэффициентов межфазное распределение ионов РЗЭ(III) в процессе их экстракции растворами смесей НР и фосфорилсодержащих триазинов может быть описано уравнениями:



где символы (в) и (о) относятся к компонентам водной и органической фаз соответственно;  $K_1^{\text{Ln}}$  и  $K_2^{\text{Ln}}$  – константы экстракции. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от равновесных концентраций компонентов в органической и водной фазах может быть выражена как

$$D_{\text{Ln}} = \left( K_1^{\text{Ln}} [\text{L}]_{(о)} + K_2^{\text{Ln}} [\text{L}]_{(о)}^2 \right) [\text{НР}]_{(о)}^3 [\text{H}^+]_{(в)}^{-3}. \quad (3)$$

В табл. 3 приведены рассчитанные методом наименьших квадратов по уравнению (3) константы экстракции РЗЭ(III) смесями НР и фосфорилсодержащего триазина **2** в дихлорэтано. Там же для сравнения приведены константы экстракции РЗЭ(III) смесями НР и диоксида  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  **7** [19]. Можно видеть, что значения  $K_{\text{Ln}}$  при экстракции смесями НР и диоксида **7** выше, чем в системе НР–**2**, что указывает на более высокую экстракционную способность диоксида **7**. Однако в системе с фосфорилсодержащим триазином **2** селективность экстракции

РЗЭ(III) значительно выше. Величина  $\beta_{\text{La/Lu}}$  при экстракции смесью **2** и НР в дихлорэтано превышает 200, тогда как в системе с **7** она не превышает 8 [19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстракция ионов РЗЭ(III) пикролоновой кислотой существенно возрастает в присутствии фосфорилзамещенных триазинов за счет синергетического эффекта, обусловленного образованием гидрофобных смешанолигандных комплексов РЗЭ(III)  $\text{LnP}_3\text{L}$  и  $\text{LnP}_3\text{L}_2$ . По эффективности и селективности экстракции РЗЭ(III) фосфорилсодержащие триазины значительно превосходят КМФО и ТОФО.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН (№ 075-03-2023-642) с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neves H.P., Ferreira G.M.D., Ferreira G.M.D. et al.* // Sep. Pur. Technol. 2022. V. 282. 120064. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120064>
2. *Zhou B.L., Li Z.X., Chen C.C.* // Minerals. 2017. V. 7. P. 203. <https://doi.org/10.3390/min7110203>
3. *Moalla R., Gargouri M., Khmiri F. et al.* // Environ. Eng. Res. 2018. V. 23. P. 36. <https://doi.org/10.4491/eer.2017.055>
4. *Liu T., Chen J.* // Sep. Pur. Technol. 2021. V. 276. 119263. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119263>
5. *Li D.* // J. Rare Earths. 2019. V. 37. P. 468. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.07.016>
6. *Soukeur A., Szymczyk A., Berbar Y. et al.* // Sep. Pur. Technol. 2021. V. 256. 117857. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117857>
7. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 23. P. 7229. <https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
8. *Сафиулина А.М., Борисова Н.Е., Лизунов А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 513.
9. *Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 2554. <https://doi.org/10.1039/C8DT04729D>
10. *Artyushin O.I., Vologzhanina A.V., Turanov A.N. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.04.009>
11. *Smirnova E.V., Artyushin O.I., Vologzhanina A.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 664. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.032>
12. *Чмутова М.К., Матросов Е.И., Иванова Л.А. и др.* // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 70.
13. *Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3442. <https://doi.org/10.1021/ie000356j>
14. *Atanassova M., Kurteva V.* // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 11303. <https://doi.org/10.1039/C5RA22306G>
15. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Экстракция металлов ацилпиразолонами. М.: Наука, 1977. 140 с.
16. *Ali A.* // Radiochim. Acta. 2004. V. 92. P. 925.
17. *Habib-ur-Rehman, Ali A., Waquar F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 303. P. 139. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3440-3>
18. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др.* // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 156.
19. *Turanov A.N., Karandashev V.K.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2017. V. 35. P. 104. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1288044>
20. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харламов А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 1652.
21. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 8. С. 1289.
22. *Hewertson W., Shaw R.A., Smith B.C.* // J. Chem. Soc. 1963. P. 1670.
23. *Osman M.M., Abou Ali S.A., Ali G.A.* // Pak. J. Sci. Ind. Res. 1984. V. 276. P. 85.
24. *Nash K.L., Jensen M.P.* // Sep. Sci. Technol. 2001. V. 36. № 5–6. P. 1257. <https://doi.org/10.1081/SS-100103649>
25. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.