

УДК 546.185;546.65;548.315

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛАНТАНИДОВ С 1,3-БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)-2-ОКСАПРОПАНОМ¹

Слободская С.С.^{1,2}, Цебрикова Г.С.¹, Соловьев В.П.¹, Илюхин А.Б.³,
Иванова И.С.³, Пятова Е.Н.³, Баулин В.Е.⁴,
Степанов С.И.², Цивадзе А.Ю.¹

¹ Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

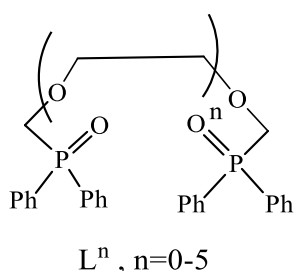
² РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, площадь Миусская, 9

³ ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

⁴ ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1
e-mail: slobodskayasi@yandex.ru

Изучено комплексообразование 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана (L^0) с нитратами лантанидов. Определены константы устойчивости комплексов в ацетонитриле и строение металл-органических координационных полимеров (МОКП) в твердом виде. Протестированы ионоселективные свойства L^0 по отношению к РЗЭ.

The complexation of 1,3-bis(diphenylphosphoryl)-2-oxapropane (L^0) with lanthanide nitrates was studied. The stability constants of complexes in acetonitrile and the structure of metal-organic frameworks (MOFs) were determined. The ion-selective properties of L^0 towards rare-earth elements were tested.



Известно, что фосфорилподанды L^0-L^5 обладают высокой комплексообразующей способностью, что позволяет использовать их в качестве экстракционных реагентов для редкоземельных элементов (РЗЭ), компонентов радиофармпрепаратов и люминесцентных материалов [1, 2]. В одинаковых условиях поданды L^0-L^5 извлекают РЗЭ иттриевой подгруппы значительно лучше, чем цериевой [3]. Для объяснения причин данного явления нами были определены константы устойчивости комплексов L^0 с нитратами лантанидов начала, конца и середины ряда (Се, Тб, Lu) в ацетонитриле.

Для этого был использован метод спектрофотометрического титрования. Оценка констант проведена с помощью программы СНЕМЕQUI. Лантаниды Се, Тб и Lu образуют в растворе два комплекса

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 21-43-00020.

Ln^{3+}L и Ln^{3+}L_2 , значения констант устойчивости представлены в табл. 1. Константы устойчивости комплексов M^{3+}L и M^{3+}L_2 возрастают в ряду Ce^{3+} , Tb^{3+} и Lu^{3+} . Этот результат согласуется с увеличением устойчивости комплексов самых разнообразных органических лигандов с лантанидами M^{3+} с уменьшением их термодинамических радиусов в ряду от Ce^{3+} до Lu^{3+} в воде [4].

Таблица 1 Константы устойчивости комплексов поданда L^0 с нитратами лантанидов

№	равновесная реакция	$\log \beta^a$		
		Ce^{3+}	Tb^{3+}	Lu^{3+}
1	$\text{M}^{3+} + \text{L} = \text{M}^{3+}\text{L}$	5.34 ± 0.06	5.50 ± 0.15	5.77 ± 0.32
2	$\text{M}^{3+} + 2\text{L} = \text{M}^{3+}\text{L}_2$	9.40 ± 0.20	10.14 ± 0.15	11.1 ± 1.2
3	$\text{M}^{3+}\text{L} + \text{L} = \text{M}^{3+}\text{L}_2$	4.06 ± 0.21	4.64 ± 0.21	5.3 ± 1.3

Протестированы ионоселективные свойства L^0 по отношению к РЗЭ. Установлено, что L^0 проявляет потенциометрическую селективность к катионам лютеция. Электродная функция лютеций-селективного электрода на основе L^0 , дибутилфталата и тетраakis(4-хлорфенил)бората калия (липофильная добавка) линейна в диапазоне измеряемых концентраций 10^{-2} – 10^{-5} М. Наклон электродной функции составил 16 ± 1 мВ, измеренный предел обнаружения составил $9.2 \cdot 10^{-6}$ М.

В твердом виде выделены 20 комплексов L^0 со всеми элементами ряда лантанидов. Состав и строение комплексов охарактеризованы методами РСА, РФА, ТГА и элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии. Установлено, что полученные соединения являются металл-органическими координационными полимерами (МОКП), которые могут обладать как 2D-, так и 3D-структурой, что зависит от условий проведения синтеза и радиуса металла-комплексобразователя.

Литература

1. Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Демин С.В., Жилов В.И., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 403-407.
2. Dong J., Li B., Xiao J., Liu G., Baulin V., Feng Y., Jia D., Tsivadze A. Yu., Zhou Yu. // Carbon. 2022. Vol. 199. P. 151-160.
3. Полякова И.Н., Криворотько Е.С., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Демин С.В., Жилов В.И., Баулин В.Е., Илюхин А.Б., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1353-1361.
4. Solov'ev V., Varnek A. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2020. Vol. 98. No. 1-2. P. 69-78.