

ВЛИЯНИЕ ФОСФОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ЭКСТРАКЦИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ(III) 2,2'-ОКСИБИС(N,N-ДИОКТИЛАЦЕТАМИДОМ) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2021 г. А. Н. Туранов^{a,*}, В. К. Карандашев^b, В. Е. Баулин^{c,d}, Д. В. Баулин^c

^a Институт физики твердого тела Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна 2, Черноголовка, 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: mager1988@gmail.com

Поступило в Редакцию 18 марта 2021 г.

После доработки 31 марта 2021 г.

Принято к печати 8 апреля 2021 г.

Синтезированы новые фосфониевые ионные жидкости – бис[(трифторметил)сульфонил]имида алкил-дифенилэтил фосфония (Alk = C₄H₉, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅). Изучено влияние полученных ионных жидкостей на экстракцию ионов редкоземельных элементов(III) из азотнокислых растворов 2,2'-оксибис(N,N-диоктилацетамидом) в 1,2-дихлорэтаноле. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние размера алкильных заместителей в молекуле ионной жидкости и концентрации HNO₃ в водной фазе на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. Эффективность и селективность экстракции ионов редкоземельных элементов(III) значительно увеличивается в присутствии ионной жидкости в органической фазе.

Ключевые слова: фосфониевые ионные жидкости, 2,2'-оксибис(N,N-диоктилацетамид), экстракция, редкоземельные элементы(III)

DOI: 10.31857/S0044460X21050152

Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и редкоземельных элементов в азотнокислых средах [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к редкоземельным элементам обладают N-замещенные 2,2'-оксибис(ацетамиды) [2–7], среди которых наиболее детально изучены экстракционные свойства 2,2'-оксибис(N,N-диоктилацетамид) L [8]. При комплексообразовании с ионами редкоземельных элементов(III) диамид L действует

как тридентатный лиганд [9]. В последнее время ионные жидкости используются в экстракционном концентрировании и разделении органических и неорганических соединений [10–19]. Экстракция актинидов и редкоземельных элементов(III) N-замещенными диамидами L значительно возрастает в присутствии ионных жидкостей – гексафторфосфатов и бис[(трифторметил)сульфонил]имидов 1-алкил-3-метилимидазолия (C_nmimTf₂N) [20–23]. В таких системах для количественного извлечения редкоземельных элементов(III) не требуется

Схема 1.

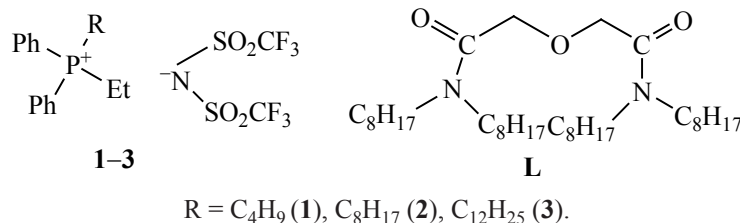
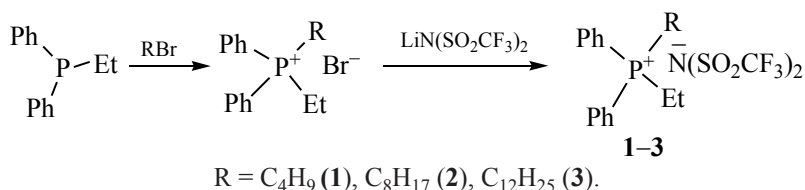


Схема 2.



применения значительного избытка ионов NO₃⁻ в водной фазе, необходимого при экстракции этими экстрагентами в традиционных органических растворителях. Для эффективного извлечения актинидов и редкоземельных элементов(III) из растворов в HNO₃ и HCl достаточно даже относительно небольшой концентрации ионной жидкости в органическом растворителе, содержащем нейтральные донорные экстрагенты [24–31]. Это позволяет рассматривать ионные жидкости как активный компонент синергетической смеси в таких системах.

Использование аниона бис[(трифторметил)сульфонил]имида (Tf₂N⁻) в качестве анионного компонента ионной жидкости обусловлено его более высокой гидрофобностью и гидролитической устойчивостью в азотнокислых средах по сравнению с анионом гексафторфосфата [10]. В большинстве работ по экстракции ионов актинидов и редкоземельных элементов(III) в качестве ионной жидкости использовали жидкость на основе 1-алкил-3-метилимидазолия.

Нами рассмотрено влияние структуры фосфониевых ионных жидкостей на экстракцию ионов редкоземельных элементов(III) растворами 2,2'-оксисис(N,N-диоксилацетамида) L. С этой целью синтезированы фосфониевые ионные жидкости 1–3, различающиеся длиной алкильных заместителей при атоме фосфора (схема 1), и рассмотрены некоторые закономерности распределения редкоземельных элементов(III) между водными раство-

рами HNO₃ и растворами в 1,2-дихлорэтане в присутствии этих ионных жидкостей.

Фосфониевые ионные жидкости 1–3 получены по схеме 2. Реакции дифенилэтилфосфина с бромистым бутилом, бромистым октилом и бромистым додецилом в безводном ацетонитриле приводят к соответствующим бромидам, которые без выделения переводили в алкилдифенилэтилфосфоний бис(трифторметилсульфонил)имиды 1–3 при взаимодействии с бис(трифторметилсульфонил)имидом лития.

Для сравнения гидрофобности полученных ионных жидкостей определена их растворимость в воде (2.3×10⁻⁴, 7.4×10⁻⁵ и 6.8×10⁻⁶ моль/л для соединений 1–3 соответственно). Увеличение гидрофобности в ряду соединений 1 < 2 < 3 соответствует увеличению длины алкильных заместителей при атоме фосфора в катионе ионной жидкости. Растворимость фосфониевых ионных жидкостей 1–3 в воде ниже, чем растворимость жидкости на основе 1-алкил(C_n)-3-метилимидазолия (4.89×10⁻², 1.57×10⁻², 0.72×10⁻² и 0.41×10⁻² при n = 2, 4, 6 и 8 соответственно [32]). Это обуславливает значительно меньшие потери фосфониевых ионных жидкостей при экстракции.

Предварительно установлено, что растворы ионных жидкостей 1–3 в дихлорэтане не экстрагируют редкоземельных элементов(III) из азотнокислых растворов (величины D_{Ln} не превышают 10⁻²). Однако при экстракции редкоземельных элемен-

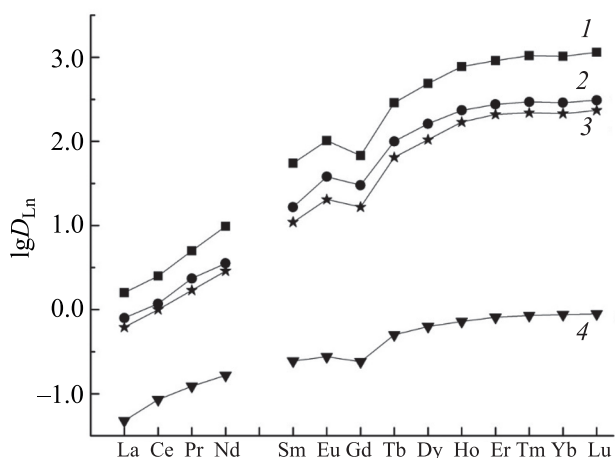


Рис. 1. Экстракция редкоземельных элементов(III) из растворов в 1 М. HNO_3 0.01 М. растворами 2,2'-оксибис(N,N-диоксилацетамида) **L** с добавкой 0.05 моль/л ионной жидкости **1** (**1**), **2** (**2**) и **3** (**3**) и без ее добавки (**4**) в дихлорэтане.

тов(III) смесями 2,2'-оксибис(N,N-диоксилацетамида) **L** и ионной жидкости **1** в дихлорэтане извлечение редкоземельных элементов в органическую фазу значительно увеличивается (рис. 1). Наблюдаемый синергетический эффект может быть связан с вхождением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов и с увеличением их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами редкоземельных элементов(III), экстрагируемыми растворами 2,2'-оксибис(N,N-диоксилацетамида) из азотнокислых растворов. Этим объясняется значительное увеличение экстракции редкоземельных элементов(III), U(VI) и Sr(II) растворами нейтральных донорных экстрагентов в присутствии гидрофобных пикрат- [33] или Tf_2N^- [24, 34] анионов в водной фазе.

Величина синергетического эффекта $S = D_{\text{Ln}}/D_{\text{Ln(o)}}$ [D_{Ln} и $D_{\text{Ln(o)}}$ – коэффициенты распределения редкоземельных элементов(III) в присутствии и в отсутствие ионной жидкости в органической фазе] увеличивается в ряду соединений $3 < 2 < 1$ с уменьшением их гидрофобности (рис. 1). Подобные закономерности наблюдались ранее в системах с $\text{C}_n\text{mimTf}_2\text{N}$ [11].

Присутствие ионных жидкостей **1–3** в органической фазе существенно изменяет характер зави-

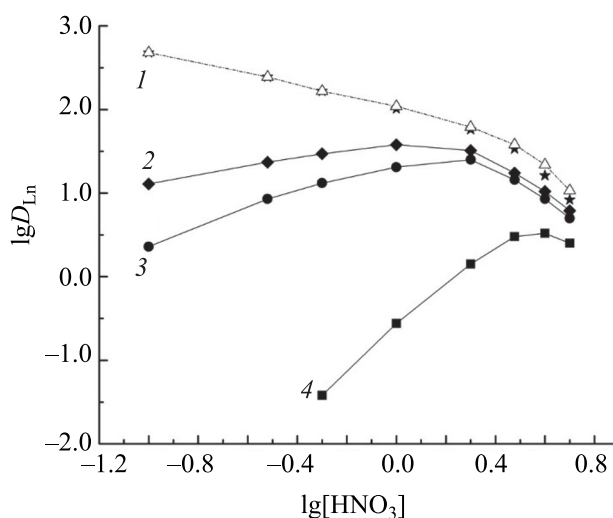


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.01 М. растворами 2,2'-оксибис(N,N-диоксилацетамида) **L** с добавкой 0.05 моль/л ионной жидкости **1** (**1**), **2** (**2**) и **3** (**3**) и без ее добавки (**4**) в дихлорэтане. Сплошная линия (**1**) – расчет по уравнению (**5**).

симости коэффициентов распределения редкоземельных элементов(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе (рис. 2). При экстракции растворами **L** в дихлорэтане величины D_{Ln} возрастают с увеличением концентрации HNO_3 до 4 моль/л, а затем несколько уменьшаются, что связано со снижением концентрации свободного экстрагента **L** в органической фазе вследствие соэкстракции азотной кислоты [30]. При экстракции редкоземельных элементов(III) растворами **L** в присутствии ионных жидкостей **2** и **3** также наблюдаются зависимости $D_{\text{Ln}}-[\text{HNO}_3]$ с максимумами при $[\text{HNO}_3] = 1.0$ и 2.0 моль/л соответственно. Это связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и со снижением концентрации свободного экстрагента **L** в равновесной органической фазе вследствие его взаимодействия как с HNO_3 , так и с Tf_2NH , присутствующим в системе вследствие заметного перехода ионов Tf_2N^- в водную фазу.

Поскольку переход ионов Tf_2N^- в водную фазу увеличивается со снижением гидрофобности ионных жидкостей, положение максимума на кривой зависимости $D_{\text{Ln}}-[\text{HNO}_3]$ смещается в область меньшей концентрации HNO_3 при замене ионной жидкости **3** на **2** (рис. 2). При экстракции редкоземельных элементов(III) раствором **L** в присут-

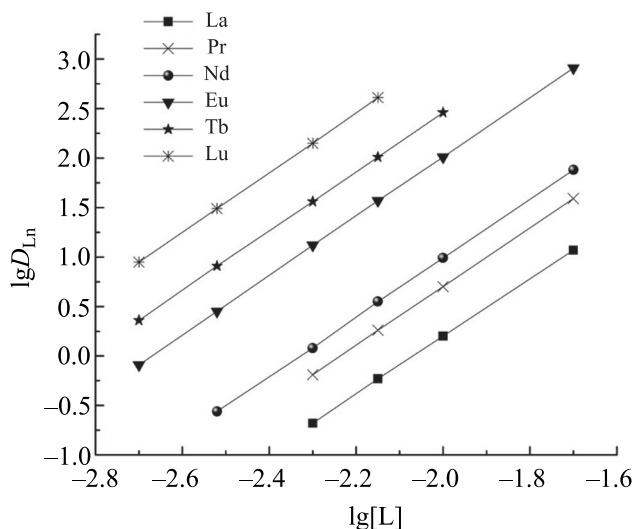


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения редкоземельных элементов(III) от концентрации 2,2'-оксибис(Н,Н-диоктилацетамида) **L** в дихлорэтане с добавкой 0.05 моль/л ионной жидкости **1** при экстракции из 1 М. раствора HNO_3 .

ствии наименее гидрофобной ионной жидкости **1** наблюдается снижение D_{Ln} с увеличением концентрации HNO_3 во всем исследованном диапазоне концентраций азотной кислоты, что отмечалось ранее при экстракции растворами нейтральных экстрагентов в присутствии гидрофильных имидазольевых ионных жидкостей $C_n\text{mimTf}_2\text{N}$ ($n = 2-4$) [20–23]. Величина синергетического эффекта уменьшается с возрастанием концентрации HNO_3 (рис. 2).

Эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) растворами 2,2'-оксибис(Н,Н-диоктилацетамида) **L** из азотнокислых растворов возрастает с увеличением атомного номера (Z) элемента. Это связано с увеличением устойчивости комплексов редкоземельных элементов(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами при увеличении плотности заряда ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения ионного радиуса с возрастанием Z [35].

При экстракции из раствора в 1 М. HNO_3 раствором **L** в присутствии ионной жидкости **1** величины S увеличиваются в ряду редкоземельных элементов(III) от 33 (La) до 1290 (Lu) (рис. 1) по мере уменьшения ионных радиусов лантанид-ионов и увеличения их энергии гидратации. По-видимому,

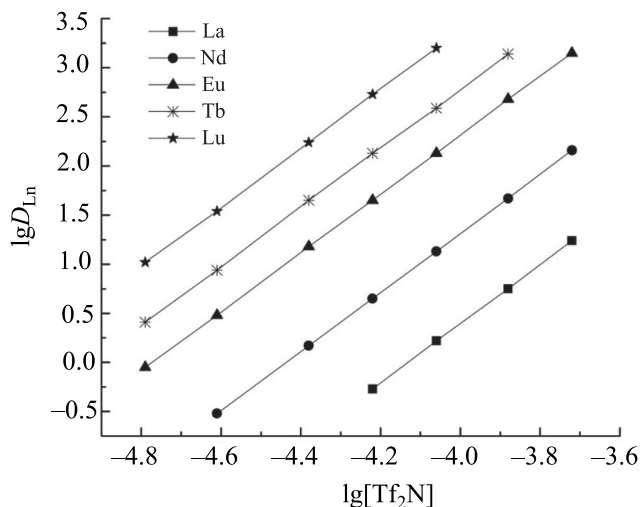


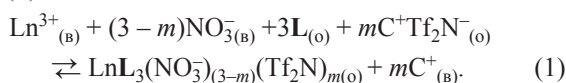
Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения редкоземельных элементов(III) от концентрации ионов Tf_2N^- в равновесной водной фазе при экстракции из 0.1 М. раствора HNO_3 смесью растворов ионной жидкости **1** и 0.01 моль/л 2,2'-оксибис(Н,Н-диоктилацетамида) **L** в дихлорэтане.

замещение в экстрагируемом комплексе анионов NO_3^- на более гидрофобные ионы Tf_2N^- оказывает большее влияние на экстракцию гидратированных ионов редкоземельных элементов. Это приводит к значительному увеличению фактора разделения Lu/La ($\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$) от 18.6 при экстракции раствором 2,2'-оксибис(Н,Н-диоктилацетамида) **L** в дихлорэтане до 724 при экстракции экстрагентом **L** в присутствии ионной жидкости **1** в органической фазе (рис. 1).

Стехиометрическое соотношение редкоземельных элементов(III)–**L** в комплексах, экстрагируемых в присутствии ионной жидкости **1**, определено методом сдвига равновесия. Угловый наклон зависимостей $\lg D_{Ln} - \lg[\text{L}]$ близок к 3 (рис. 3), что указывает на экстракцию ионов редкоземельных элементов(III) из азотнокислых растворов в виде трисольватов. Ранее было показано, что ионы редкоземельных элементов(III) экстрагируются растворами **L** в дихлорэтане из азотнокислых растворов в виде комплексов с соотношениями редкоземельных элементов(III)–**L** 1:2 и 1:3 [30], т. е. в системе с ионной жидкостью наблюдается увеличение сольватных чисел в экстрагируемых комплексах по сравнению с экстракцией растворами

L в дихлорэтано. Это связано со слабой координирующей способностью ионов Tf_2N^- [36], которые находятся, по-видимому, во внешней координационной сфере экстрагируемого комплекса, тогда как в отсутствие ионной жидкости ионы редкоземельных элементов(III) экстрагируются растворами **L** в виде координационно-сольватированных нитратов, в которых ионы NO_3^- участвуют в координации ионов Ln^{3+} [8].

Экстракция редкоземельных элементов(III) растворами **L** в присутствии ионной жидкости **1** в органической фазе может быть описана уравнением (1).



Здесь C^+ – катион ионной жидкости; символы (о) и (в) относятся к компонентам системы в органической и водной фазах соответственно.

Константа экстракции имеет вид (2) или, учитывая распределение (3) ионной жидкости между фазами, – (4).

$$K_{\text{ex}} = D_{\text{Ln}}[\text{NO}_3^-]_{(в)}^{-(3-m)}[\text{L}]_{(о)}^{-3}[\text{CTf}_2\text{N}]_{(о)}^{-m}[\text{C}^+]_{(в)}^m \quad (2)$$

$$\text{C}^+_{(в)} + \text{Tf}_2\text{N}^-_{(в)} \rightleftharpoons \text{C}^+\text{Tf}_2\text{N}^-_{(о)}, K_{\text{ИЖ}} \quad (3)$$

$$K_{\text{ex}} = D_{\text{Ln}}[\text{NO}_3^-]_{(в)}^{-(3-m)}[\text{L}]_{(о)}^{-3}K_{\text{ИЖ}}^{-m}[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(в)}^{-m} \quad (4)$$

При постоянной концентрации **L** в органической фазе тангенсы угла наклона линейных участков зависимостей $\lg D_{\text{Ln}} - \lg[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ близки к 3 (рис. 4), что соответствует извлечению комплексов редкоземельных элементов(III) с соотношением $\text{Ln}-\text{Tf}_2\text{N}^-$ 1:3.

Изменение концентрации ионов NO_3^- в интервале 0.3–5 моль/л при постоянной кислотности водной фазы не приводит к заметному изменению D_{Ln} при экстракции редкоземельных элементов(III) растворами экстрагента **L** в присутствии ионной жидкости **1** в органической фазе. Следовательно, зависимость D_{Ln} от концентрации компонентов органической и водной фаз описывается уравнением (5).

$$D_{\text{Ln}} = (K_{\text{ex}} K_{\text{ИЖ}}^{-3})[\text{L}]_{(\text{исх})}^3[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(в)}^3 f^{-3} \\ = K'_{\text{ex}}[\text{L}]_{(\text{исх})}^3[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(в)}^3 f^{-3} \quad (5)$$

Здесь $[\text{L}]_{(\text{исх})}$ – исходная концентрация экстрагента **L** в органической фазе, f – поправка на связывание экстрагента **L** кислотами ($f = 1 + K_{\text{HTf}_2\text{N}}[\text{H}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-] + K_{\text{HNO}_3}a$); $K_{\text{HTf}_2\text{N}}$ и K_{HNO_3} – кон-

станты экстракции HTf_2N [27] и HNO_3 [30] растворами **L** в дихлорэтано, a – активность азотной кислоты в водной фазе.

Величины $\lg K'_{\text{ex}}$, рассчитанные точно по ± 0.05 – 0.07 методом наименьших квадратов по уравнению (5) с использованием данных рис. 4: La(III) 18.28, Ce(III) 18.95, Pr(III) 19.25, Nd(III) 19.54, Sm(III) 20.28, Eu(III) 20.55, Gd(III) 20.41, Tb(III) 21.01, Dy(III) 21.24, Ho(III) 21.44, Er(III) 21.51, Tm(III) 21.57, Yb(III) 21.56, Lu(III) 21.61.

Для оценки адекватности предложенной модели описания экстракции редкоземельных элементов(III) растворами экстрагента **L** в присутствии ионной жидкости **1** по уравнению (5) рассчитаны величины D_{Ln} при изменении концентрации HNO_3 в диапазоне 0.1–5 моль/л с использованием найденных K'_{ex} и экспериментально определенных концентраций ионов Tf_2N^- в равновесных водных фазах. Удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных величин D_{Ln} (рис. 2) свидетельствует об адекватности предложенной модели описания экстракции редкоземельных элементов(III) растворами **L** в присутствии ионной жидкости **1**.

Представленные данные показали, что эффективность и селективность экстракции редкоземельных элементов(III) из азотнокислых растворов растворами 2,2'-оксибис(N,N-диоксилацетамида) **L** значительно увеличивается в присутствии ионных жидкостей – бис[(трифторметил)сульфонил]имидов алкилдифенилэтил фосфония **1–3** в органической фазе. С уменьшением гидрофобности ионных жидкостей эффективность экстракции ионов редкоземельных элементов(III) из азотнокислых растворов возрастает.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного вещества для получения соединений **1–3** использовали коммерчески доступный дифенилэтилфосфин (ООО Сорбент-Технологии, Москва). Эксперименты с использованием соединений трехвалентного фосфора проводили в атмосфере сухого аргона. Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{31}P записаны на спектрометре Bruker CXP-200 в CDCl_3 ; стандарты – ТМС (внутренний), CF_3COOH и 85%-ная H_3PO_4 (внешние). Температуры плавления измерены на приборе Boetius PHMK 05.

[Бис(трифторметил)сульфонил]имид бутил-дифенилэтилфосфония (1). К раствору 2.14 г (0.010 моль) дифенилэтилфосфина в 20 мл безводного ацетонитрила при 80°C по каплям при перемешивании добавляли 1.65 г (0.012 моль) бромистого бутила. Смесь кипятили 5 ч, затем упаривали в вакууме. К остатку добавляли 20 мл диэтилового эфира, выдерживали 2 ч при -8°C и декантировали эфирный слой. Остаток растворяли в 25 мл бензола, к полученному раствору добавляли раствор 4.32 г (0.015 моль) бис[(трифторметил)сульфонил]имида лития в 20 мл дистиллированной воды, смесь перемешивали 2 ч и отделяли органический слой. Из водного слоя продукт реакции экстрагировали бензолом (3 × 15 мл), полученный экстракт объединяли с органическим слоем и тщательно упаривали в вакууме. Выход 4.13 г (76%), вязкое масло, при стоянии превращающееся в парафинообразную массу. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.91 м (3H, РСН₂СН₃), 1.20–1.40 м [5H, 3H РСН₂СН₃+РСН₂(СН₂)₂СН₃], 2.80 м [4H, РСН₂СН₃+РСН₂(СН₂)₂СН₃], 7.42 м (1H_{Ar}), 7.30–7.85 м (9H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹⁹F: δ_F-1.00 м. д. Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 30.17 м. д. Найдено, %: С 43.30; Н 4.15; N 2.34; Р 5.42. С₂₀H₂₄F₆NO₄PS₂. Вычислено, %: С 43.56; Н 4.39; N 2.54; Р 5.62.

[Бис(трифторметил)сульфонил]имид октил-дифенилэтилфосфония (2) получен аналогично из 2.35 г (0.011 моль) дифенилэтилфосфина и 2.32 г (0.012 моль) бромистого октила в 25 мл безводного ацетонитрила. Выход 5.34 г (80%), вязкое масло, при стоянии превращающееся в парафинообразную массу. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.95 м (3H, РСН₂СН₃), 1.20 м [11H, РСН₂СН₃+РСН₂(СН₂)₂(СН₂)₄СН₃], 1.55 м [4H, РСН₂(СН₂)₂(СН₂)₄СН₃], 2.80 м [4H, РСН₂СН₃+РСН₂(СН₂)₂(СН₂)₄СН₃], 7.43 м (1H_{Ar}), 7.30–7.87 м (9H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹⁹F: δ_F-1.05 м. д. Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 30.21 м. д. Найдено, %: С 47.49; Н 4.99; N 2.34; Р 5.02. С₂₄H₃₂F₆NO₄PS₂. Вычислено, %: С 47.44; Н 5.31; N 2.31, Р 5.10.

[Бис(трифторметил)сульфонил]имид додецилдифенилэтилфосфония (3) получен аналогично из 2.03 г (0.0095 моль) дифенилэтилфосфина и 2.83 г (0.011 моль) бромистого додецила в 25 мл безводного ацетонитрила. Выход 4.45 г (61%), вязкое масло, при стоянии превращающееся в парафинообразную массу. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.:

0.90–2.84 м [26H, РСН₂СН₃+4H, РСН₂(СН₂)₁₀СН₃], 2.80 м [4H, РСН₂СН₃+РСН₂(СН₂)₁₀СН₃], 7.40–7.92 м (10H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹⁹F: δ_F-1.09 м. д. Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 30.11 м. д. Найдено, %: С 50.49; Н 5.91; N 1.99; Р 4.58. С₂₈H₄₀F₆NO₄PS₂. Вычислено, %: С 50.67; Н 6.07; N 2.11; Р 4.67.

2,2'-Оксибис(N,N-диоксилацетамид) L синтезирован и очищен по известной методике [37]. В качестве органического разбавителя использовали 1,2-дихлорэтан (ХЧ) без дополнительной очистки. Растворы экстрагента L готовили по точным навескам.

Исходные водные растворы редкоземельных элементов(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO₃. Исходная концентрация ионов металлов - 2 × 10⁻⁶ моль/л. Фазы перемешивали 1 ч при комнатной температуре на роторном аппарате со скоростью 60 об/мин. Этого времени достаточно для установления постоянных коэффициентов распределения элементов в экстракционных системах.

Концентрацию редкоземельных элементов(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Scientific, США). Количество элементов в органической фазе определяли после рекстракции 0.1 М. раствором 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения редкоземельных элементов(III) рассчитывали, как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HNO₃ в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH. Концентрацию ионов Tf₂N⁻ в равновесных водных фазах определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием спектрометра ICAP-61 (Thermo Jarrel Ash, США).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания 2020 г. Института физики твердого тела РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Ин-

ститута физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института физиологически активных веществ РАН (тема № 0090-2019-0008) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-24069).

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. *Narita H., Yaita T., Tamura K., Tachimori S.* // *Radiochim. Acta.* 1998. Vol. 81. P. 223. doi 10.1524/ract.1998.81.4.223
3. *Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2001. Vol. 19. P. 91. doi 10.1081/SEI-100001376
4. *Zhui Z.-X., Sasaki Y., Suzuki S., Kimura T.* // *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 527. P. 163. doi 10.1016/j.aca.2004.09.023
5. *Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. Vol. 33. P. 625. doi 10.1080/07366299.2015.1087209
6. *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
7. *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
8. *Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. P.1751. doi 10.1021/cr200002f
9. *Antonio M.R., McAlister D.R., Horwitz E.P.* // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 515. doi 10.1039/C4DT01775G
10. *Kolarik Z.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2013. Vol. 31. P. 24. doi 10.1080/07366299.2012.700589
11. *Billard I.* // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 2013. Vol. 43. Ch. 256. P. 213.
12. *Dietz M.L.* // *Sep. Sci. Technol.* 2006. Vol. 41. P. 2047. doi 10.1080/01496390600743144
13. *Sun X., Luo H., Dai S.* // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. P. 2100. doi 10.1021/cr200193x
14. *Shkrob I.A., Marin T.W., Jensen M.P.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53. P. 3641. doi 10.1021/ie4036719
15. *Janssen C.H.C., Macias-Ruvalcaba N.A., Aguilar-Martinez M., Kobrak M.N.* // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2015. Vol. 34. P. 591. doi 10.1080/0144235X.2015.1088217
16. *Riano S., Foltova S.S., Binnemans K.* // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 307. doi 10.1039/c9ra08996
17. *Raut D.R., Sharma S., Ghosh S.K., Mohapatra P.K.* // *Sep. Sci. Technol.* 2017. Vol. 52. P. 1430. doi 10.1080/01496395.2017.1290112
18. *Khodakarami M., Alagha L.* // *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 232. P. 115952.
19. *Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 325. P. 1. doi 10.1007/s10967-020-07199-1
20. *Shimojo K., Kurahashi K., Naganawa H.* // *Dalton Trans.* 2008. P. 5083. doi 10.1039/B810277P
21. *Mincher M.E., Quach D.L., Liao Y.J., Mincher B.J., Wai C.M.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2012. Vol. 30. P. 735. doi 10.1080/07366299.2012.700583
22. *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
23. *Mohapatra P.K.* // *Chem. Prod. Proc. Model.* 2015. Vol. 10. P. 135. doi 10.1515/cppm-2014-0030
24. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2008. Vol. 26. P. 77. doi 10.1080/07366290801904871
25. *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. P. 970. doi 10.1134/S0036023608060272
26. *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.* // *Radiochem.* 2008. Vol. 50. N 3. С. 266. doi 10.1134/S1066362208030090
27. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2010. Vol. 28. P. 367. doi 10.1080/07366291003684238
28. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2012. Vol. 30. P. 244. doi 10.1080/07366299.2011.639248
29. *Pribilova G., Smirnov I., Novikov A.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 295. P. 83. doi 10.1007/s10967-012-2220-1
30. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Boltoeva M., Gailard C., Mazan, V.* // *Sep. Purif. Technol.* 2016. Vol. 164. P. 97. doi 10.1016/j.seppur.2016.03.004
31. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. Vol. 35. P. 461. doi 10.1016/j.seppur.2016.03.004
32. *Luo H., Dai S., Bonnesen P.V., Haverlock T.J., Moyer B.A., Buchanan III A.C.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2006. Vol. 24. P. 19. doi 10.1080/07366290500388624
33. *Naganawa H., Suzuki H., Tachimori S., Nasu A., Sekine T.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 3. P. 2509. doi 10.1039/B100073J

34. 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. // Radiochem. 2018. Vol. 60. N 2. P. 170. doi 10.1134/S1066362218020078
35. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., Давиденко Н.К., Кресс Е.Е., Ермоленко В.И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966. 494 с.
36. Binnemans K. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2593. doi 10.1021/cr050979c
37. Sasaki Y., Choppin G.R. // Anal. Sci. 1996. Vol. 12. P. 225. doi 10.2116/analsci.12.225

Effect of Phosphonic Ionic Liquids on The Extraction of Rare Earth Elements(III) with 2,2'-Oxybis(*N,N*-dioctylacetamide) from Nitric Acid Solutions

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

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

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

^c Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^d Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: mager1988 @ gmail. com

Received March 18, 2021; revised March 31, 2021; accepted April 8, 2021

New phosphonium ionic liquids alkyl(diphenylethyl) phosphonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide (Alk = C₄H₉, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅) were synthesized. The effect of the obtained ionic liquids on the extraction of rare earth elements(III) ions from nitric acid solutions of 2,2'-oxybis(*N,N*-dioctylacetamide) in 1,2-dichloroethane was studied. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the effect of the size of alkyl substituents in the ionic liquid molecule and the concentration of HNO₃ in the aqueous phase on the efficiency of extraction of metal ions into the organic phase was considered. The efficiency and selectivity of the extraction of ions of rare earth elements(III) is significantly increased in the presence of an ionic liquid in the organic phase.

Keywords: phosphonium ionic liquids, 2,2'-oxybis(*N,N*-dioctylacetamide), extraction, rare earth elements(III)