

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III), U(VI) И Th(IV) МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДАМИ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2022 г. А. Н. Туранов^a, В. К. Карандашев^b, В. А. Хвостиков^b, К. В. Царькова^{c,d},
Е. В. Шарова^e, О. И. Артюшин^e, Н. А. Бондаренко^{c,d,*}

^a Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

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

^c Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Богородский вал 3, Москва, 107076 Россия

^d Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия

^e Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

*e-mail: bond039@mail.ru

Поступило в редакцию 9 марта 2022 г.

После доработки 29 марта 2022 г.

Принято к печати 1 апреля 2022 г.

Синтезированы модифицированные экстрагенты – N-алкил-N-(дифенилфосфорилметил)дифенилфосфорилацетамиды с дополнительной дифенилфосфорилметильной группой при атоме азота [Ph₂P(O)CH₂CON(R)CH₂P(O)Ph₂, R = Et, *i*-Pr, Bu, Oct]. Изучена экстракция микроколичеств U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами полученных экстрагентов в органических растворителях. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента, природы органического разбавителя и состава водной фазы на эффективность и селективность извлечения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в органическую фазу. Модификация дифенил-(N,N-диалкилкарбамоилметил)-фосфиноксидов путем введения дополнительной координирующей группы CH₂P(O)Ph₂ к атому азота приводит к увеличению эффективности экстракции тяжелых РЗЭ(III) и к снижению эффективности экстракции легких РЗЭ(III), Th(IV) и U(VI) из азотнокислых растворов. Степень извлечения в органическую фазу U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) исследуемыми карбамоилметилфосфиноксидами значительно возрастает в присутствии ионной жидкости – 1-бутил-3-метилимидазолийбис[(трифторметил)сульфонил]азанида.

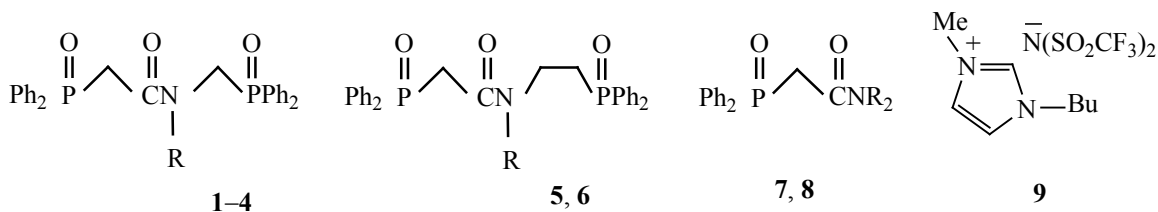
Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), редкоземельные элементы(III), карбамоилфосфиноксиды, ионные жидкости

DOI: 10.31857/S00444460X22060166, **EDN:** COUMXM

Экстракционные методы концентрирования и разделения элементов – основа технологии переработки отработанного ядерного топлива, а также производства редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Среди многочисленных классов соединений, используемых для этих целей, по совокупности свойств выделяются нейтральные фосфорорга-

нические соединения, в особенности, N,N-диалкил(дифенилфосфорил)ацетамиды [2–5]. Влияние строения этих фосфорорганических соединений на эффективность и селективность экстракции хорошо изучено на многочисленных примерах [6–8]. Введение алкильных заместителей в метиленовое звено повышает растворимость экстрагента

Схема 1.



R = Et (1), *i*-Pr (2), Bu (3, 5, 7), Oct (4, 6, 8).

в органических растворителях, но экстракционная способность по отношению к U(VI), Am(III) и Eu(III) снижается, а селективность экстракции U(VI) и Am(III) возрастает [6]. Введение любых других заместителей в метиленовое звено, например, фосфорильных [9], карбамоильных [10, 11] и пиридин-N-оксидных [12], также не приводит к возрастанию экстракционной способности полученных соединений.

Более сложная картина наблюдается при введении в молекулу N,N-диалкил(дифенилфосфорил)-ацетамида функциональных групп к атому азота. Например, сдвигание в одной молекуле остатков $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$ через ди- и триэтиленгликолевые цепи [13] либо через алкиленовые или ариленовые связи [14,15] приводит к существенному увеличению эффективности экстракции U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III). Введение к атому азота группы $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ лишь незначительно влияет на экстракцию U(VI), приводит к снижению эффективности извлечения Th(IV) и существенно увеличивает эффективность извлечения PЗЭ(III) [16].

Таблица 1. Экстракция U(VI) и Th(IV) 0.002 М. растворами экстрагентов 1–7 в дихлорэтано из 3 М. раствора HNO_3

Экстрагент	R	$\lg D_{\text{Th}}$	$\lg D_{\text{U}}$	$\beta_{\text{Th/U}}$
1	Et	-0.88	-0.26	0.24
2	<i>i</i> -Pr	-0.57	0.01	0.26
3	Bu	-0.41	-0.06	0.45
4	Oct	-0.45	-0.27	0.66
5	Bu	0.32	0.21	1.29 [16]
6	Oct	0.21	0.18	1.07 [16]
7	Bu	1.7 [13]	0.32 [13]	24.0 [16]

Такое сложное влияние на экстракционную способность координирующих заместителей при атоме азота побуждает рассмотреть влияние длины алкиленового звена между амидным атомом азота и дополнительной группой P=O на изменение экстракционной способности соединений такой структуры.

Нами получен ряд новых соединений $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 1–4 (R = Et, *i*-Pr, Bu, Oct) с дифенилфосфорилметильным фрагментом $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ при атоме азота (схема 1) и изучена закономерность распределения ионов U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III) между водными растворами HNO_3 и растворами соединений 1–4 в органических растворителях по сравнению с их этиленовыми 5, 6 и бидентатными 7 аналогами. Показано, что эффективность экстракции с использованием соединений 1–8 в присутствии ионной жидкости 9 многократно возрастает.

Результаты изучения экстракционной способности соединений 1–4 с метиленовым звеном между атомом азота и группой P=O, а также ранее синтезированных аналогов 5, 6 [16] и бидентатного агента 7 по отношению к U(VI) и Th(IV) приведены в табл. 1. Здесь же представлены факторы разделения тория и урана ($\beta_{\text{Th/U}} = D_{\text{Th}}/D_{\text{U}}$) для всех изученных соединений. Полученные данные показывают, что соединения 1–4 экстрагируют как U(VI), так и Th(IV) менее эффективно, чем их аналоги 5 и 6 с этиленовым звеном и, в особенности, чем бидентатный аналог 7 в сравнимых условиях. Снижение эффективности экстракции U(VI) может быть связано с линейным строением катиона UO_2^{2+} , которое препятствует его эффективному взаимодействию с тремя координирующими группами молекулы P=O, C=O и P=O. Кроме того,

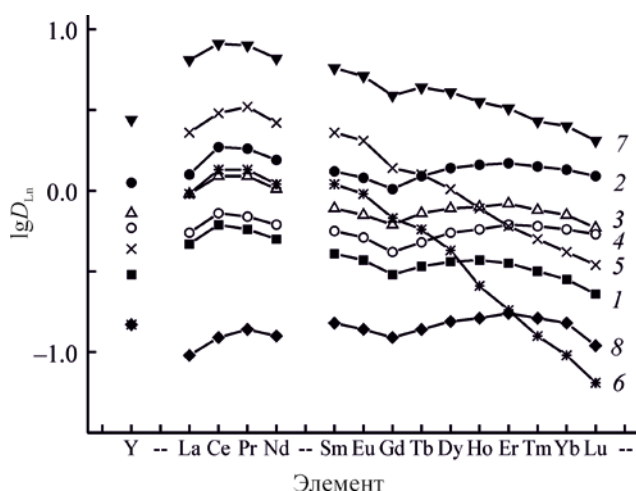


Рис. 1. Коэффициенты распределения РЗЭ(III) ($\lg D$) при экстракции 0.05 М. растворами соединений 1 (1), 2 (2), 3 (3, 7, 8), 4 (4), 5 (5) и 7 (6) в дихлорэтаноле (1–6), 3-нитробензотрифториде (7) и *o*-ксилоле (8) из 3 М. растворов HNO_3 .

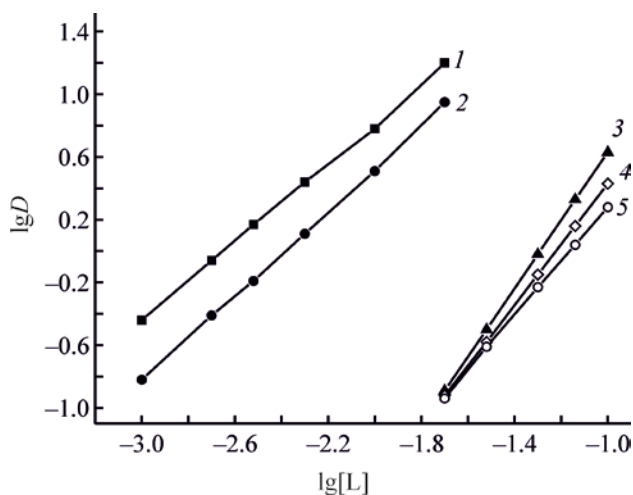


Рис. 2. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения (D) U (1), Th (2), La (3), Eu (4) и Lu (5) от концентрации соединения 3 (L) в дихлорэтаноле при экстракции из 3 М. раствора HNO_3 .

нельзя исключить, что значительное снижение эффективности и селективности экстракции Th(IV) и U(VI) происходит из-за снижения донорной способности $\text{C}=\text{O}$ группы вследствие увеличения индукционного влияния группы $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ при уменьшении длины алкиленового мостика между атомом азота и группой $\text{P}=\text{O}$ в амидной части молекулы. Этим же можно объяснить меньшую эффективность экстракции легких РЗЭ(III) соединениями 1–4 по сравнению с их аналогами 5 и 7 (рис. 1).

Соединения 2–4 экстрагируют тяжелые РЗЭ(III) более эффективно, чем их аналог 5 и бидентатный аналог 7, по-видимому, из-за увеличения числа координирующих групп в молекуле с 2 до 3 (при сравнении с соединением 7) и из-за уменьшения расстояния между фрагментом $\text{C}(\text{O})\text{N}$ и группами $\text{P}=\text{O}$. Таким образом, при экстракции U(VI), Th(IV) и легких РЗЭ(III) соединения 1–4 действуют, по-видимому, как бидентатные экстрагенты, а при экстракции тяжелых РЗЭ – как тридентатные (или как би- и тридентатные). Эти предположения необходимо подтвердить исследованиями структуры экстрагируемых комплексов.

Нами определено стехиометрическое соотношение металл–экстрагент методом сдвига равно-

весия. Результаты показывают, что соединение 3 с бутильным радикалом при атоме азота экстрагирует U(VI) и Th(IV) в изученных условиях в виде моно- и дисольватов (рис. 2). Легкие РЗЭ(III) экстрагируются в виде ди- и трисольватов, а тяжелые – в виде моно- и дисольватов. Ранее изученное соединение 5 образует в тех же условиях с U(VI) и Th(IV) моно- и дисольваты, а с РЗЭ(III) – только дисольваты [16]. Немодифицированные бидентатные N,N -диалкил(дифенилфосфорил)ацетамиды ведут себя аналогично соединению 3 [17].

На примере соединения 3 было рассмотрено влияние состава водной фазы и природы органического разбавителя на эффективность и селективность извлечения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в органическую фазу, а также определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Влияние концентрации HNO_3 на изменение величины коэффициентов распределения D для U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) при экстракции раствором соединения 3 в дихлорэтаноле иллюстрирует рис. 3. С увеличением $[\text{HNO}_3]$ наблюдается возрастание величин D_{U} и D_{Th} , что можно объяснить экстракцией этих ионов в виде координационно-сольватированных нитратов [18]. Аналогичный характер зависимости $D_{\text{U}}-[\text{HNO}_3]$ наблюдается при использовании экстрагентов 5 [16] и 7 [13], тогда как характер зависимости

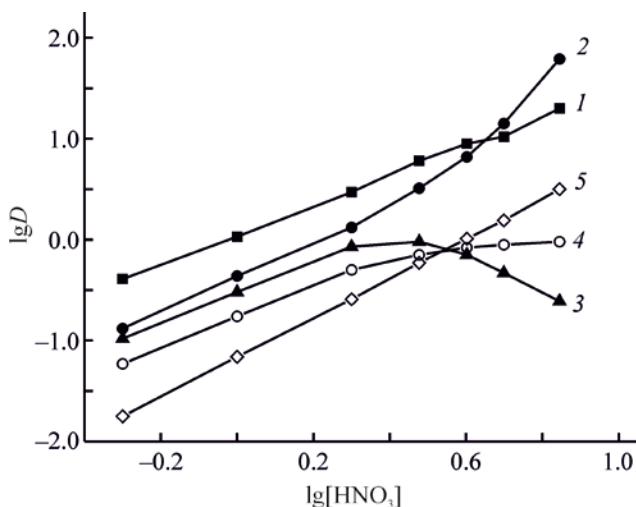


Рис. 3. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения U (1), Th (2), La (3), Eu (4) и Lu (5) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции 0.01 М. (1,2) и 0.05 М. (3–5) растворами соединения **3** в дихлорэтане.

$D_{\text{Ln}}\text{--}[\text{HNO}_3]$ при использовании аналогичных растворов соединения **3** иной: для легких РЗЭ(III) (La) получена кривая с максимумом (рис. 3), что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и со связыванием экстрагента азотной кислотой, а также с изменением коэффициентов активности $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в зависимости от $[\text{HNO}_3]$ [17]. По мере увеличения атомного номера (Z) РЗЭ положение максимума смещается вправо, т. е. в область больших значений $[\text{HNO}_3]$. При экстракции Eu(III)–Lu(III) значение D_{Ln} плавно увеличивается во всем интервале концентраций HNO_3 (рис. 3, кривые 4 и 5). В области низких значений $[\text{HNO}_3]$ наблюдается снижение эффективности экстракции всех РЗЭ(III) по мере увеличения их Z, поскольку с уменьшением ионных радиусов возрастает энергия гидратации ионов Ln^{3+} [19]. С увеличением $[\text{HNO}_3]$ от 0.5 до 3 моль/л фактор разделения La(III) и Lu(III) ($\beta_{\text{La/Lu}} = D_{\text{La}}/D_{\text{Lu}}$) снижается от 5.9 до 1.6. При $[\text{HNO}_3] > 4$ моль/л зависимость $\lg D_{\text{Ln}}\text{--}Z$ изменяется на противоположную, что отмечалось ранее для соединения **7** при экстракции тех же ионов из азотно-кислой среды с концентрацией $\text{HNO}_3 > 6.5$ моль/л [17]. Видимо, в сильноокислых средах возможна

экстракция ацидокомплексов $\text{H}_p\text{L}_s\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+p}$ вместо $\text{LnL}_s(\text{NO}_3)_3$ [20].

Исследование влияния природы органического растворителя на эффективность экстракции РЗЭ(III) соединением **3** (рис. 1, кривые 3, 7, 8) показывает, что величины D_{Ln} возрастают по мере увеличения полярности растворителя в ряду *o*-ксилол–дихлорэтан–3-нитробензотрифторид. Ранее наблюдавшаяся аналогичная зависимость при использовании бидентатных N,N-диалкил(дифенилфосфорил)ацетамидов связана с возрастанием в этом ряду способности растворителя сольватировать экстрагируемые комплексы [21, 22], увеличивая их гидрофобность.

В последнее время ионные жидкости широко используются в экстракционных технологиях [23–29]. Даже небольшие добавки ионной жидкости в органический раствор фосфорилацетамида многократно увеличивают их экстракционную способность по отношению к актинидам и РЗЭ(III) [30–32]. Ионные жидкости в виде растворов в органических растворителях дифенилфосфорилацетамида практически не экстрагируют ионы металлов: величины D для U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) не превышают 10^{-2} [30].

При использовании смеси экстрагента **3** и ионной жидкости **9** ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$) происходит значительное (в сотни раз) увеличение эффективности извлечения РЗЭ(III) в органическую фазу по сравнению с использованием соединения **3** без добавки ионной жидкости (рис. 4). Добавка ионной жидкости к раствору фосфорилацетамида **1–8** существенно изменяет почти все экстракционные характеристики. Увеличение концентрации HNO_3 приводит не к увеличению коэффициентов D_{U} , D_{Th} и D_{Ln} , как это обычно наблюдается при экстракции (рис. 3), а к их снижению (рис. 4). Такое изменение, наблюдавшееся при экстракции с использованием бидентатных экстрагентов [30–32], по-видимому, связано со снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе за счет его взаимодействия как с HNO_3 , так и с HTf_2N , заметно присутствующей в равновесной водной фазе [33].

Синергетический эффект при использовании смеси соединения **3** и ионной жидкости весьма велик. При экстракции Eu(III) из 3 М. раствора HNO_3 0.05 М. раствором соединения **3** в дихлорэ-

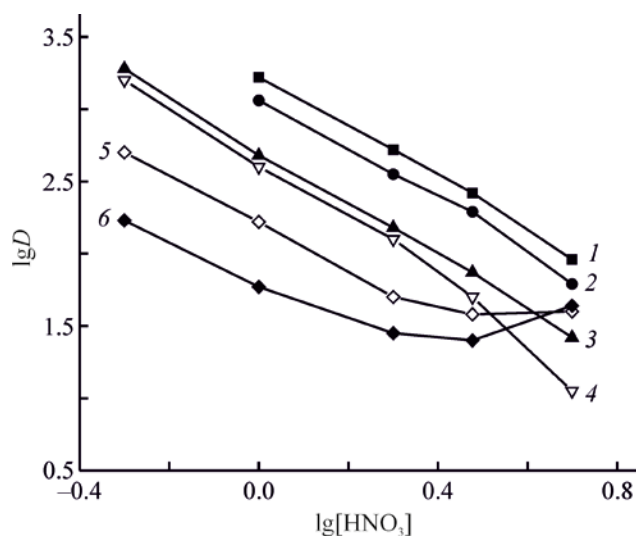


Рис. 4. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения Th (1), U (2), Eu (3), La (4), Tm (5) и Lu (6) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции 0.003 М. (1, 2) и 0.01 М. (3–6) растворами соединения **3** в дихлорэтане в присутствии 0.1 моль/л ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

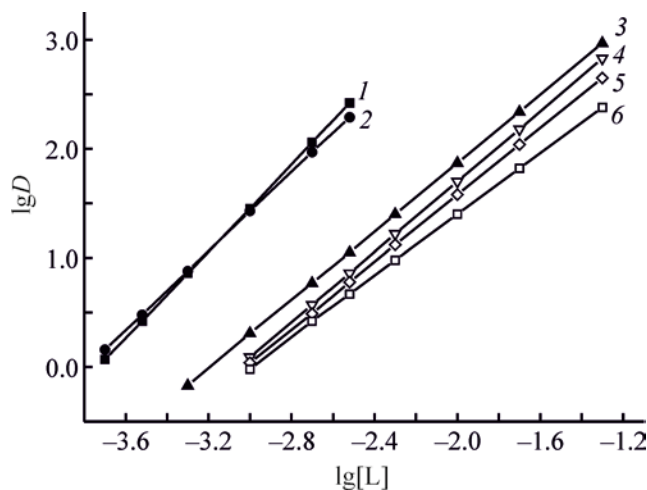


Рис. 5. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения Th (1), U (2), Eu (3), La (4), Tm (5) и Lu (6) от концентрации соединения **3** в дихлорэтане в присутствии 0.1 моль/л ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ при экстракции из 3 М. раствора HNO_3 .

тане с добавкой 0.1 моль/л $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ величина синергетического эффекта S_{Eu} составляет 1320 ($S_{\text{Eu}} = D/D_{(0)}$, D и $D_{(0)}$ – коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие ионной жидкости в органической фазе). Поскольку величина S снижается с увеличением концентрации HNO_3 , в слабокислых средах его величина становится еще больше.

Присутствие ионной жидкости несколько изменяет состав экстрагируемых комплексов, что было показано методом сдвига равновесия (рис. 5). Соединение **3** экстрагирует Th(IV) в виде дисольватов, U(VI) и РЗЭ(III) – в виде моно- и дисольватов. В аналогичных условиях соединения **5** [16] и **7**, **8** [30] экстрагируют РЗЭ(III) в форме ди- и трисольватов. Такое различие в стехиометрии комплексов, экстрагируемых соединениями **3** и **5**, можно объяснить тем, что соединение **3** с метиленовым фрагментом между группами $\text{C}(\text{O})\text{N}$ и $\text{P}=\text{O}$ в большей степени способно к полидентатной координации, чем его этиленовый аналог **5**. При добавлении в систему ионной жидкости доля молекул, участвующих в полидентатной координации, возрастает из-за того, что ионы РЗЭ(III)

переходят в органическую фазу с нейтральным экстрагентом L в виде ионных пар $[\text{LnL}_s]^{3+}[\text{Tf}_2\text{N}^-]_3$ [34] из-за слабой координирующей способности ионов Tf_2N^- [35]. В отсутствие ионной жидкости ионы РЗЭ(III) экстрагируются в виде координационно-сольватированных нитратов, в которых ионы NO_3^- участвуют в координации с ионами Ln^{3+} [36].

Сравнительное изучение экстракционной способности соединений **1–8** в отношении РЗЭ(III) из 3 М. раствора HNO_3 в присутствии ионной жидкости (рис. 1, 6) показывает, что для всех исследованных соединений коэффициенты распределения ионов в сравнимых условиях при использовании ионной жидкости увеличиваются в десятки–сотни раз, а для соединения **3** – в тысячи раз. В присутствии ионной жидкости **9** бидентатное соединение **7** уступает почти всем остальным соединениям, за исключением этиленового аналога **6** и бидентатного аналога **8**. С возрастанием концентрации изученных соединений в органической фазе эти различия нивелируются из-за различной стехиометрии экстрагируемых комплексов.

Таким образом, проведенное нами исследование показывает, что введение к атому азота моле-

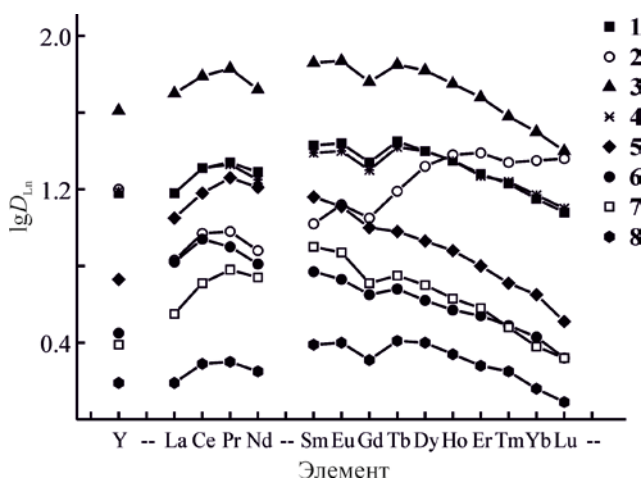


Рис. 6. Коэффициенты распределения ($\lg D$) РЗЭ(III) при экстракции растворами смесей соединений **1–8** (0.01 моль/л) и C_4mimTf_2N (0.1 моль/л) в дихлорэтане из 3 М. растворов HNO_3 .

кулы N,N -диалкил(дифенилфосфорил)ацетамида группы $CH_2P(O)Ph_2$ приводит к увеличению эффективности извлечения из азотнокислых растворов тяжелых РЗЭ(III) и к снижению эффективности извлечения легких РЗЭ(III), а также $U(VI)$ и $Th(IV)$. Эффективность экстракции указанных ионов многократно возрастает при использовании синергетических смесей соединений **1–8** с ионной жидкостью **9** – 1-бутил-3-метилимидазолий-бис[(трифторметил)сульфонил]азанидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез N -алкил- N -(дифенилфосфорилметил)-дифенилфосфорилацетамидов **1–4** амидированием дифенилфосфорилацетамидов вторичными N -алкил- N -(дифенилфосфорилметил)аминами в присутствии диизопропилкарбодиимида будет описан позднее. N -Бутил- (**5**) [37] и N -октил- N -[(2-дифенилфосфорил)этил]дифенилфосфорилацетамид **6** [37], а также N,N -дибутил- (**7**) [38] и N,N -диоктил(дифенилфосфорил)ацетамид **8** [38] получены известными методами. Ионную жидкость – 1-бутил-3-метилимидазолий бис[(трифторметил)сульфонил]азанид **9** (C_4mimTf_2N , Merck) использовали без дополнительной очистки. Органические растворители – 1,2-дихлорэтан и o -ксилол (Вектон), а также 3-нитробензотрифторид (Aldrich) (ХЧ или ЧДА) – применяли без дополни-

тельной очистки. Растворы экстрагентов готовили по точной навеске. Методики приготовления растворов нитратов $U(VI)$, $Th(IV)$, РЗЭ(III) и проведения измерений описаны ранее [16].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Туранов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5064-191X>

Карандашев Василий Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0684-272X>

Хвостиков Владимир Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2543-6842>

Царькова Ксения Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8730-0521>

Шарова Елена Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5428-596X>

Артюшин Олег Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-5973>

Бондаренко Наталья Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6704-6957>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25. N 5. P. 319. doi 10.1016/j.mencom.2015.09.001
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. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
 5. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // Radiochim. Acta. 2019. Vol. 107. P. 931. doi 10.1515/ract-2018-3064
 6. *Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Koiro O.E., Pribylova G.A., Nesterova N.P., Medved T.Y., Kabachnik M.I.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 1. P. 61. doi 10.1080/07366298608917853
 7. *Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. doi 10.1080/07366298608917877
 8. *Чмутова 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.
 9. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н., Сафронова З.В., Харитонов А.В., Радыгина Н.И., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 5. С. 427; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N., Safronova Z.V., Kharitonov A.V., Radygina N.I., Fedoseev A.M.* // Radiochemistry. 2004. Vol. 46. N 5. P. 461. doi 10.1007/s11137-005-0010-0
 10. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 5. С. 439; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N.* // Radiochemistry. 2012. Vol. 54. N 5. P. 477. doi 10.1134/S1066362212050104
 11. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 4. С. 336; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N.* // Radiochemistry. 2016. Vol. 58. N 4. P. 389. doi 10.1134/S106636221604007X
 12. *Rosario-Amorin D., Ouizem S., Dickie D.A., Yifeng Wen Y., Paine R.T., Gao J., Grey J.K., Bettencourt-Dias A., Hay B.P., Delmau L.H.* // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P. 3063. doi 10.1021/ic3025342
 13. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бондаренко Н.А.* // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 2. С. 158; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Bondarenko N.A.* // Radiochemistry. 2006. Vol. 48. N 2. P. 175. doi 10.1134/S1066362206020147
 14. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2010. Vol. 28. № 5. P. 579. doi 10.1080/07366299.2010.499297
 15. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л.* // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 1. С. 47; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L.* // Radiochemistry. 2012. Vol. 54. N 1. P. 48. doi 10.1134/S1066362212010067
 16. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С., Хвостиков В.А., Бондаренко Н.А.* // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 6. С. 837. doi 10.31857/S0044457X20060240; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S., Khvostikov V.A., Bondarenko N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 6. P. 905. doi 10.1134/S0036023620060248
 17. *Литвина М.Н., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И.* // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 6. С. 525.
 18. *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
 19. *Nash K.L., Jensen M.P.* // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257. doi 10.1081/SS-100103649
 20. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // Радиохимия. 1986. Т. 28. № 3. С. 407.
 21. *Розен А.М., Никифоров А.С., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // ДАН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 667.
 22. *Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Киселева Р.Н.* // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 45.
 23. *Sun X., Luo H., Dai S.* // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 2100. doi 10.1021/cr200193x
 24. *Kolarik Z.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31. P. 24. doi 10.1080/07366299.2012.700589
 25. *Shkrob I.A., Marin T.W., Jensen M.P.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. P. 3641. doi 10.1021/ie4036719
 26. *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
 27. *Khodakarami M., Alagha L.* // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 232. P. 115952. doi 10.1016/j.seppur.2019.115952
 28. *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
 29. *Белова В.В.* // Радиохимия. 2021. Т. 63. С. 3; *Belova V.V.* // Radiochemistry. 2021. Vol. 63. P. 1. doi 10.1134/S106636222101001X
 30. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 4. С. 314; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N.* // Radiochemistry. 2013. Vol. 55. N 4. P. 382. doi 10.1134/S1066362213040073
 31. *Pribilova G., Smirnov I., Novikov A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 295. P. 83. doi 10.1007/s10967-012-2220-1
 32. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Genkina G.K., Artyushin O.I., Baimukhanova A.* // Radiochim. Acta. 2018. Vol. 106. P. 355. doi 10.1515/ract-2017-2851

33. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I., Georg S., Mazan V., Ouadi A., Ternova D., Henning C. // *Chem. Phys. Chem.* 2015. Vol. 16. P. 2653. doi 10.1002/cphc.201500283
34. Antonio M.R., McAlister D.R., Horwitz E.P. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 515. doi 10.1039/C4DT01775G
35. Binnemans K. // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 2593. doi 10.1021/cr050979c
36. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Нелюбина Ю.В., Лысенко К.А., Пасечник М.П., Одинец И.Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. № 9. С. 1856; Sharova E.V., Artyushin O.I., Nelyubina Yu.V., Lyssenko K.A., Passechnik M.P., Odinets I.L. // *Russ. Chem. Bull.* 2008. Vol. 57. N 9. P. 1890. doi 10.1007/s11172-008-0255-9
37. Бондаренко Н.А., Белусь С.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 12. С. 1867. doi 10.31857/S0044460X20120094; Bondarenko N.A., Belus S.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 12. P. 2273. doi 10.1134/S1070363220120099
38. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В., Лежнев А.Н., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Цветков Е.Н. // *ЖОХ.* 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1109; Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.V., Lezhnev A.N., Safronova Z.V., Yarkevich A.N., Tsvetkov E.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 1999. Vol. 69. N 7. P. 1068.

Extraction of REE(III), U(VI), and Th(IV) with Modified Carbamoylmethylphosphine Oxides from Nitric Acid Solutions

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, V. A. Khvostikov^b, K. V. Tcarkova^{c,d}, E. V. Sharova^e,
O. I. Artyushin^e, and N. A. Bondarenko^{c,d,*}

^a Yu. A. Ossipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

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

^c Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 107076 Russia

^d National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

^e A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

*e-mail: bond039@mail.ru

Received March 9, 2022; revised March 29, 2022; accepted April 1, 2022

Modified carbamoylmethylphosphine oxides $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CON}(\text{R})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, where R = Et, *i*-Pr, Bu, Oct, containing a phosphoryl group in the amide part of the molecule, have been synthesized. The extraction of microquantity of REE(III), U(VI), Th(IV) with solutions of the obtained extractants in organic solvents from nitric acid solutions has been studied. The stoichiometry of the extractable complexes was determined, and the influence of the structure of the extractant, the nature of the organic diluent, and the composition of the aqueous phase on the efficiency and selectivity of the extraction of U(VI), Th(IV), and REE(III) into the organic phase was considered. It has been shown that the modification of diphenyl(*N,N*-dialkylcarbamoylmethyl)phosphine oxide by introducing an additional coordinating group $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ into the amide part of the molecule leads to an increase in the efficiency of extraction of heavy REE(III) and a decrease in that in the case of light REE(III), Th(IV) and U(VI) from nitric acid solutions. The efficiency of extraction of REE(III), U(VI), and Th(IV) into the organic phase by the investigated carbamoylmethylphosphine oxides increases significantly in the presence of an ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), rare earth elements(III), carbamoylmethylphosphine oxides, ionic liquid