

# ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III), U(VI) И Th(IV) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ N-АЛКИЛ(АРИЛ)- КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2021 г. А. Н. Туранов<sup>а,\*</sup>, В. К. Карандашев<sup>б</sup>, О. И. Артюшин<sup>б</sup>,  
Е. В. Шарова<sup>б</sup>, В. А. Хвостиков<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 2;  
\*e-mail: turanov@issp.ac.ru

<sup>б</sup> Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 6

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

Получена 01.09.2019, после доработки 31.10.2019, принята к публикации 05.11.2019

Установлено, что экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов *N*-алкил(арил)карбамоилметилфосфиноксидами  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHR}$  ( $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$ , Ph,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) значительно возрастает в присутствии ионной жидкости – бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия. Эффективность экстракции изменяется в широких пределах в зависимости от природы заместителей при атоме азота. Показано, что в системе с ионной жидкостью  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHC}_9\text{H}_{19}$  значительно превосходит свой *N,N*-диалкилзамещенный аналог по эффективности экстракции РЗЭ(III) из растворов  $\text{HNO}_3$  умеренной концентрации.

**Ключевые слова:** экстракция, РЗЭ(III), уран(VI), торий(IV), карбамоилметилфосфиноксиды, ионные жидкости.

**DOI:** 10.31857/S0033831121020052

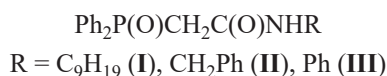
Известно, что бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения, в частности диарил(*N,N*-диалкилкарбамоилметил)фосфиноксиды (КМФО), обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к актинидам и редкоземельным элементам (РЗЭ) в азотнокислых средах и используются для извлечения и концентрирования этих элементов в экстракционных [1] и сорбционных [2] системах. В последнее время все больший интерес привлекают КМФО, содержащие вторичный амидный фрагмент  $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}$  [3]. Разработан одностадийный и дешевый способ получения вторичных *NH*-алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHAlk}$  ( $\text{Alk} = \text{алкил } \text{C}_2-\text{C}_{12}$ )

прямым аминированием коммерчески доступного этилового эфира дифенилфосфорилуксусной кислоты соответствующими аминами [4]. Установлено, что по эффективности извлечения Am(III) из азотнокислых растворов эти соединения не уступают своим *N,N*-диалкилзамещенным аналогам, существенно выигрывая у них в синтетической доступности [4]. Методами ЯМР  $^{31}\text{P}$ , ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что в нейтральных условиях *N*-алкил(арил)карбамоилметилфосфиноксиды образуют с нитратами РЗЭ(III) комплексы с соотношением металл : лиганд как 1 : 2, так и 1 : 3 с бидентатной координацией фосфорильной и карбонильной групп, в то время как

*N,N*-диалкилкарбамоилметилфосфорильные соединения в аналогичных условиях образуют только комплексы состава 1 : 2 [5]. Такое различие в координационных свойствах лигандов может быть связано с уменьшением стерических препятствий в молекуле NH-алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты по сравнению с их *N,N*-диалкилзамещенными аналогами [5].

В последнее время значительно возрос интерес к использованию ионных жидкостей (ИЖ) в экстракционной практике концентрирования и разделения органических и неорганических соединений в качестве не смешивающейся с водой фазы [6–11]. Было показано, что экстракция актинидов и РЗЭ(III) растворами КМФО в ИЖ – гексафторфосфатах и бис[(трифторметил)сульфонил]имидах метилалкилимидазолия – значительно возрастает по сравнению с экстракцией растворами КМФО в традиционных растворителях [12, 13]. Растворы КМФО в ИЖ эффективно извлекают РЗЭ(III) также и из хлоридных растворов, в то время как в отсутствие ИЖ растворы этих соединений практически не экстрагируют РЗЭ(III) [14]. Для эффективного извлечения РЗЭ(III) [15], а также Am(III) [16–18] из растворов HNO<sub>3</sub> достаточно небольшой концентрации ИЖ в органическом растворителе, содержащем КМФО. Это позволяет рассматривать ИЖ как компонент синергетической смеси. Ранее нами исследовано влияние строения КМФО на экстракцию ионов металлов в присутствии ИЖ [19].

Цель данной работы – исследование влияния строения NH-алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты на их экстракционную способность по отношению к РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в азотнокислых средах в присутствии ИЖ в органической фазе. Для этого рассмотрено межфазное распределение РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) между растворами HNO<sub>3</sub> и органической фазой, содержащей бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия и соединения I–III, отличающиеся природой заместителей при атомах азота



Проведено сопоставление эффективности экстракции ионов металлов этими соединениями и КМФО Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>C(O)NBu<sub>2</sub> (IV) [19] в системах с ИЖ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

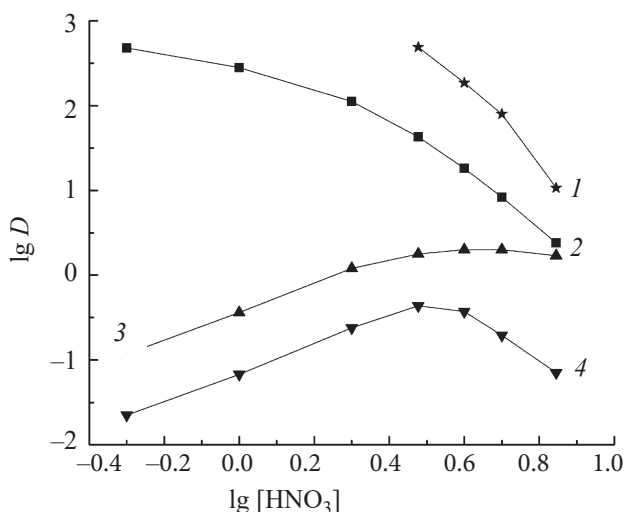
Соединения I–III получены известным методом [4, 20]. Ионную жидкость бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (bmimTf<sub>2</sub>N) (Merck), литиевую соль бис[(трифторметил)сульфонил]имида (LiTf<sub>2</sub>N) (Sigma–Aldrich) и 1,2-дихлорэтан марки х.ч. использовали без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов и bmimTf<sub>2</sub>N в дихлорэтаноле готовили по точным навескам.

Распределение ионов РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.1–7.0 моль/л HNO<sub>3</sub>. Исходная концентрация каждого из элементов составляла 2×10<sup>-6</sup> моль/л. Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре 22 ± 1°С и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (*D*).

Содержание РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Electron, США) по ранее описанной методике [21]. Содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты, коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HNO<sub>3</sub> в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH. Концентрацию ионов Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> в водных растворах определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием спектрометра ICAP-61 (Thermo Jarrel Ash, США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

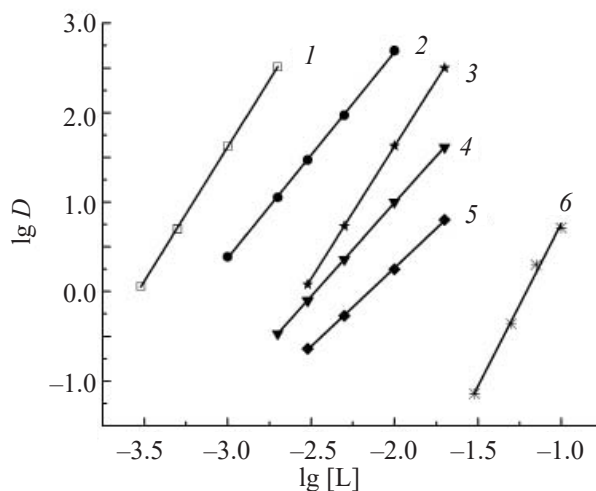
Предварительно установлено, что растворы bmimTf<sub>2</sub>N в дихлорэтаноле не экстрагируют РЗЭ(III),



**Рис. 1.** Зависимость коэффициентов распределения U (1, 3) и Eu (2, 4) от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе при экстракции растворами соединения I в дихлорэтане (3, 4) и дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л  $\text{bmimTf}_2\text{N}$  (1, 2). Концентрация КМФО I, моль/л: 1–3 – 0.01, 4 – 0.05.

U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов (величины  $D$  не превышают  $10^{-2}$ ). Однако при экстракции этих ионов растворами соединения I в дихлорэтане, содержащем  $\text{bmimTf}_2\text{N}$ , происходит значительное увеличение извлечения этих элементов в органическую фазу (рис. 1). Наблюдаемый синергетический эффект, по-видимому, связан с вхождением гидрофобных анионов  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  в состав экстрагируемых комплексов, приводящим к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV).

Присутствие  $\text{bmimTf}_2\text{N}$  в органической фазе существенно изменяет характер зависимости эффективности экстракции Eu(III) и U(VI) растворами соединения I от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе (рис. 1). В присутствии ИЖ наблюдается снижение  $D_{\text{Eu}}$  и  $D_{\text{U}}$  с ростом  $[\text{HNO}_3]$ , которое отмечалось ранее и при экстракции растворами КМФО [18, 19] и других нейтральных экстрагентов [22, 23] в ИЖ. Такой характер зависимости  $D$ – $[\text{HNO}_3]$  может быть связан со снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе вследствие взаимодействия КМФО как с  $\text{HNO}_3$ , так и с  $\text{HTf}_2\text{N}$ , присутствующей в равновесной водной фазе вследствие заметного перехода ионов ИЖ в водную фазу [24]. Другой причиной снижения  $D_{\text{Eu}}$  и  $D_{\text{U}}$  в системе с



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов распределения Th (1, 4), U (2, 5) и Eu (3, 6) от концентрации соединения I в дихлорэтане (4–6) и дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л  $\text{bmimTf}_2\text{N}$  (1–3), при экстракции из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

ИЖ при увеличении  $[\text{HNO}_3]$  может быть снижение концентрации аниона  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  в водной фазе вследствие подавления диссоциации  $\text{HTf}_2\text{N}$  ( $K_a = 0.7$  [25]) по мере увеличения кислотности водной фазы, а также увеличение концентрации нитратных комплексов извлекаемых элементов в водной фазе с ростом концентрации  $\text{HNO}_3$ . Величина синергетического эффекта  $S = D/D_0$  (где  $D$  и  $D_0$  – коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие ИЖ в органической фазе) уменьшается с ростом  $[\text{HNO}_3]$ , однако синергизм наблюдается даже в сильноокислых средах (рис. 1).

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 2) показали, что РЗЭ(III) и Th(IV) экстрагируются соединением I в присутствии ИЖ в виде трисольватов, а U(VI) извлекается в этих условиях в виде смеси ди- и трисольватов. В отсутствие ИЖ КМФО I извлекает U(VI) из азотнокислых растворов в виде комплексов с соотношением U(VI) : I = 1 : 1 и 1 : 2, а Th(IV) – в виде дисольватов (рис. 2). РЗЭ(III) экстрагируются растворами соединения I в дихлорэтане из азотнокислых растворов в виде комплексов 1 : 3 и 1 : 4 [26].

**Таблица 1.** Концентрационные константы экстракции РЗЭ(III),  $\lg K_{Ln}$ , растворами КМФО I–IV в дихлорэтано из растворов  $LiTf_2N$

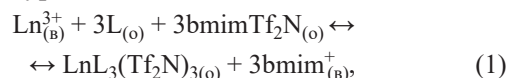
РЗЭ	$\lg K_{Ln}(IV)$ [31]	$\lg K_{Ln}(I)$	$\lg K_{Ln}(II)$	$\lg K_{Ln}(III)$
La	16.70 ± 0.03	15.87 ± 0.03	14.01 ± 0.03	12.43 ± 0.03
Ce	17.05 ± 0.03	16.17 ± 0.03	14.34 ± 0.03	12.82 ± 0.03
Pr	17.19 ± 0.03	16.23 ± 0.04	14.43 ± 0.04	12.95 ± 0.04
Nd	17.16 ± 0.03	16.22 ± 0.04	14.43 ± 0.04	12.96 ± 0.04
Sm	17.24 ± 0.03	16.32 ± 0.04	14.55 ± 0.04	13.11 ± 0.04
Eu	17.14 ± 0.03	16.21 ± 0.03	14.45 ± 0.03	13.03 ± 0.03
Gd	16.83 ± 0.03	15.91 ± 0.05	14.23 ± 0.05	12.79 ± 0.05
Tb	16.61 ± 0.03	15.72 ± 0.03	14.05 ± 0.03	12.63 ± 0.03
Dy	16.32 ± 0.03	15.39 ± 0.04	13.82 ± 0.04	12.40 ± 0.04
Ho	15.96 ± 0.03	15.12 ± 0.03	13.49 ± 0.03	12.10 ± 0.03
Er	15.61 ± 0.03	14.87 ± 0.04	13.31 ± 0.04	11.87 ± 0.04
Tm	15.30 ± 0.03	14.70 ± 0.03	13.03 ± 0.03	11.58 ± 0.03
Yb	15.04 ± 0.03	14.53 ± 0.04	12.86 ± 0.04	11.44 ± 0.04
Lu	14.84 ± 0.03	14.26 ± 0.03	12.69 ± 0.03	11.17 ± 0.03

Для сравнения эффективности экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО I–IV в системе с ИЖ определены величины  $D_{Ln}$  при экстракции из раствора 3 моль/л  $HNO_3$  растворами этих реагентов в дихлорэтано в присутствии  $bmimTf_2N$  (рис. 3). Природа заместителей при атоме азота в молекулах КМФО I–III оказывает значительное влияние на экстракцию РЗЭ(III) этими реагентами в присутствии ИЖ. Увеличение  $D_{Ln}$  в ряду соединений III < II < I связано с возрастанием в этом ряду донорной способности группы C=O молекулы экстрагента по мере снижения электроотрицательности заместителя при атоме азота. Такая же зависимость отмечалась при экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами соединений I–III в дихлорэтано [26], а также при экстракции Am(III) растворами КМФО  $Ph_2P(O)CH_2C(O)NR_2$  из азотнокислых растворов [27].

Интересно отметить, что в системе без ИЖ соединение I несколько уступает по эффективности экстракции РЗЭ(III) своему *N,N*-диалкилзамещенному аналогу IV, однако существенно превосходит его в присутствии ИЖ в органической фазе (рис. 3). Соединение II с бензильным заместителем при атоме азота не уступает соединению IV в присутствии ИЖ в органической фазе, хотя раствор КМФО II в дихлорэтано экстрагирует РЗЭ(III) из раствора 3 моль/л  $HNO_3$  значительно менее эффективно, чем КМФО IV (рис. 3). Рассмотрим возможные при-

чины таких изменений эффективности экстракции растворами КМФО в присутствии ИЖ.

Процесс экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО (L) в присутствии ИЖ в органической фазе может быть описан уравнением



где символы (o) и (в) относятся к компонентам системы в органической и водной фазах соответственно, а константа экстракции выражена как

$$K_{ex} = [LnL_3(Tf_2N)_{3(O)}][Ln^{3+}]_{(B)}^{-1}[L]_{(O)}^{-3}[bmimTf_2N]_{(O)}^{-3}[bmim^+]_{(B)}^3 \quad (2)$$

С учетом распределения ИЖ между фазами



$$K_{ex} = [LnL_3(Tf_2N)_{3(O)}][Ln^{3+}]_{(B)}^{-1}[L]_{(O)}^{-3}K_{ИЖ}^{-3}[Tf_2N^-]_{(B)}^{-3} = K_{Ln}K_{ИЖ}^{-3} \quad (4)$$

где  $K_{Ln} = [LnL_3(Tf_2N)_{3(O)}][Ln^{3+}]_{(B)}^{-1}[L]_{(O)}^{-3}[Tf_2N^-]_{(B)}^{-3}$  – константа экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО в дихлорэтано из растворов, содержащих ионы  $Tf_2N^-$ , которая характеризует устойчивость комплексов  $LnL_3(Tf_2N)_3$ . Из этого выражения следует, что увеличению  $K_{ex}$ , т.е. увеличению эффективности экстракции ионов металлов растворами нейтральных экстрагентов в присутствии ИЖ, способствует увеличение координационной способности экстрагента (рост  $K_{Ln}$ ) и снижение константы распределения

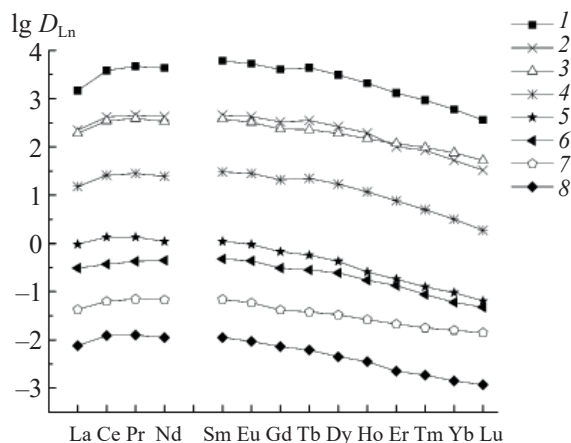


Рис. 3. Экстракция РЗЭ(III) из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами 0.05 моль/л соединения I (1, 6), II (2, 7), III (4, 8) и IV (3, 5) [17] в дихлорэтаноле (5–8) и дихлорэтаноле, содержащем 0.1 моль/л  $\text{bmimTf}_2\text{N}$  (1–4).

ИЖ, например, при увеличении гидрофобности катионной части ИЖ, что неоднократно подтверждалось экспериментально [28–30].

Для определения констант экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО I–III в дихлорэтаноле из растворов, содержащих ионы  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ , рассмотрена зависимость  $D_{\text{Ln}}$  от концентрации ионов  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  в водной фазе при постоянной концентрации КМФО I–III в органической фазе. Угловым наклоном зависимости  $\lg D_{\text{Ln}} - \lg [\text{Tf}_2\text{N}^-]$  близок к 3 для всех РЗЭ(III), что соответствует экстракции РЗЭ(III) в виде комплексов с стехиометрическим соотношением



При этом не наблюдался переход ионов лития в органическую фазу. Стехиометрическое соотношение  $\text{Eu} : \text{L}$  в экстрагируемых комплексах, определенное методом разбавления, для соединений I–III составляет 1 : 3 (рис. 4). Такие же стехиометрические соотношения получены для всех других РЗЭ(III), что соответствует экстракции РЗЭ(III) из водных растворов, содержащих ионы  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ , растворами КМФО в виде комплексов  $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$ . Константы экстракции РЗЭ(III), рассчитанные по уравнению

$$K_{\text{Ln}} = D_{\text{Ln}}[\text{L}]_{(\text{o})}^3[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(\text{в})}^3 \quad (5)$$

(где  $[\text{L}]_{(\text{o})}$  – равновесная концентрация экстрагента в органической фазе), приведены в табл. 1. Из

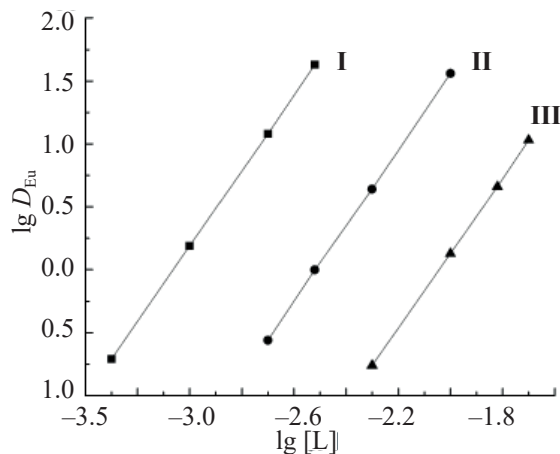


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Eu от концентрации соединений I–III в дихлорэтаноле при экстракции из раствора 0.005 моль/л  $\text{LiTf}_2\text{N}$ .

полученных данных видно, что устойчивость комплексов  $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$  возрастает в ряду соединений III < II < I < IV по мере возрастания в этом ряду донорной способности группы  $\text{C}=\text{O}$  молекулы экстрагента. В такой же последовательности изменяются эффективность экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО в присутствии ИЖ из нейтральных и слабокислых растворов. Например, при экстракции РЗЭ(III) из растворов 0.01 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами 0.005 моль/л КМФО I–IV в дихлорэтаноле, содержащем 0.01 моль/л ИЖ, величины  $D_{\text{Eu}}$  составляют 9.5, 1.2, 0.016 и  $< 2 \times 10^{-3}$  для КМФО IV, I, II и III соответственно.

Процесс экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО в присутствии ИЖ из кислых растворов сопровождается взаимодействием КМФО с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HTf}_2\text{N}$ , что приводит к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе. Экстракция  $\text{HTf}_2\text{N}$  растворами КМФО может быть описана уравнением



а константа экстракции выражена как

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

Концентрационные константы экстракции  $\text{HTf}_2\text{N}$  растворами КМФО в дихлорэтаноле рассчитаны исходя из данных по зависимости коэффициента распределения иона  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  от концентрации экстра-



гента в органической фазе (рис. 5). Предварительно установлено, что в условиях эксперимента ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cl}^-$  не переходят в органическую фазу. Значения  $K_{\text{HTf}_2\text{N}}$  для соединений **I–IV** приведены в табл. 2. Из полученных данных видно, что экстракционная способность КМФО по отношению к  $\text{HTf}_2\text{N}$  возрастает в ряду соединений  $\text{III} < \text{II} < \text{I} < \text{IV}$  по мере увеличения в этом ряду основности экстрагента. В такой же последовательности изменяются константы экстракции азотной кислоты ( $K_{\text{HNO}_3(1)}$  и  $K_{\text{HNO}_3(2)}$ ) этими соединениями [26, 27].

Зависимость  $D_{\text{Ln}}$  от концентрации компонентов органической и водной фаз при экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО в присутствии ИЖ из азотнокислых растворов может быть выражена как

$$D_{\text{Ln}} = K_{\text{Ln}}[\text{L}]^3_{(\text{о})} \text{исх.} f^{-3} [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(\text{в})}^3, \quad (8)$$

где  $f = 1 + K_{\text{HNO}_3(1)}[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]\gamma_{\pm}^2 + K_{\text{HNO}_3(2)}[\text{H}^+]^2 \times [\text{NO}_3^-]^2\gamma_{\pm}^4 + K_{\text{HTf}_2\text{N}}[\text{H}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]$  – поправка на связывание экстрагента  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HTf}_2\text{N}$ . Различие в эффективности экстракции РЗЭ(III) двумя экстрагентами, например, **IV** и **I** в сопоставимых условиях, выраженное как отношение коэффициентов распределения  $D_{\text{Ln}}(\text{IV})/D_{\text{Ln}}(\text{I})$ , зависит от устойчивости комплексов  $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$ , экстракционной способности КМФО по отношению к  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HTf}_2\text{N}$ , а также концентрации  $\text{HNO}_3$  и ионов  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  в водной фазе:

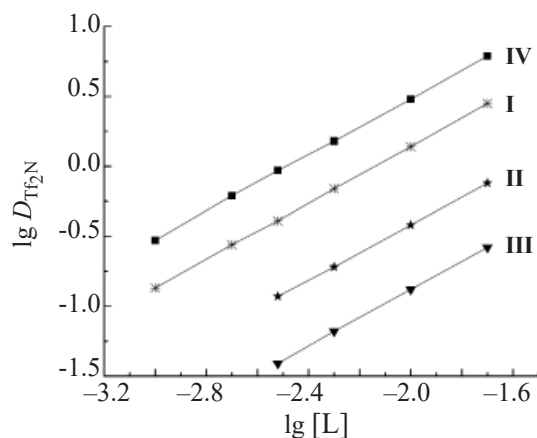
$$D_{\text{Ln}}(\text{IV})/D_{\text{Ln}}(\text{I}) = K_{\text{Ln}}(\text{IV})K_{\text{Ln}}(\text{I})^{-1} f^{-3}(\text{IV})f^3(\text{I}). \quad (9)$$

Из этого соотношения следует, что при экстракции РЗЭ(III) из нейтральных и слабокислых растворов  $D_{\text{Ln}}(\text{IV})/D_{\text{Ln}}(\text{I}) \approx K_{\text{Ln}}(\text{IV})K_{\text{Ln}}(\text{I})^{-1}$ , т.е. КМФО **IV** в присутствии ИЖ экстрагирует РЗЭ(III) более эффективно, чем КМФО **I**. Поскольку КМФО **IV** экстрагирует  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HTf}_2\text{N}$  в большей степени, чем КМФО **I**, с ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  величина отношения  $f^3(\text{I})/f^3(\text{IV})$  сильно уменьшается. Это ведет к тому, что КМФО **IV** в присутствии  $\text{bmimTf}_2\text{N}$  экстрагирует РЗЭ(III) из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  менее эффективно, чем КМФО **I** (рис. 3).

Представленные данные показали, что эффективность экстракции РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов растворами *N*-алкил(арил)карбамоилметилфосфиноксидов  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHR}$  (где  $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$ , Ph,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) значи-

**Таблица 2.** Константы экстракции  $\text{HTf}_2\text{N}$  ( $K_{\text{HTf}_2\text{N}}$ ) и  $\text{HNO}_3$  ( $K_{\text{HNO}_3(1)}$ ,  $K_{\text{HNO}_3(2)}$ ) растворами КМФО **I–IV** в дихлорэтане

КМФО	$K_{\text{HTf}_2\text{N}}$	$K_{\text{HNO}_3(1)}$	$K_{\text{HNO}_3(2)}$
<b>IV</b>	$(3.02 \pm 0.18) \times 10^3$	1.01 [27]	0.0339 [27]
<b>I</b>	$(1.40 \pm 0.07) \times 10^3$	0.52 [26]	0.009 [26]
<b>II</b>	$380 \pm 21$	0.29 [26]	0.003 [26]
<b>III</b>	$126 \pm 6$		



**Рис. 5.** Зависимость коэффициентов распределения аниона  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  от концентрации соединений **I–IV** в дихлорэтане при экстракции из раствора 0.001 моль/л  $\text{LiTf}_2\text{N}$ , содержащего 0.1 моль/л  $\text{HCl}$ .

тельно возрастает в присутствии ионной жидкости  $\text{bmimTf}_2\text{N}$ . Экстракционная способность этих соединений изменяется в широких пределах в зависимости от природы заместителей при атомах азота. В системе с  $\text{bmimTf}_2\text{N}$  эффективность экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами КМФО зависит не только от координационной способности этих экстрагентов, но и их способности экстрагировать  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HTf}_2\text{N}$ . Снижение соэкстракции этих кислот растворами  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHC}_9\text{H}_{19}$  приводит к тому, что этот экстрагент в системе с  $\text{bmimTf}_2\text{N}$  значительно превосходит свой *N,N*-диалкилзамещенный аналог **IV** по эффективности экстракции РЗЭ(III) из растворов азотной кислоты умеренной концентрации.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Рос-

сийской Федерации в рамках Государственного задания 2019 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН. Полученные в работе вещества были охарактеризованы с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 4. С. 331–335.
2. Мясоедова Г.В. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 2. С. 72–75.
3. Мاستрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 2. С. 86–96.
4. Артюшин О.И., Шарова Е.В., Одинец И.Л. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2394–2402.
5. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Нелюбина Ю.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 9. С. 1856–1862.
6. Артюшин О.И., Шарова Е.В., Одинец И.Л. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 8. С. 1387–1394.
7. Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 3596–3604.
8. Koel M. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2005. Vol. 35. P. 177–192.
9. Dietz M. L. // Sep. Sci. Technol. 2006. Vol. 41. P. 2047–2063.
10. Mincher M.E., Quach D.L., Liao Y.J. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. Vol. 30. P. 735–747.
11. Kubota F., Baba Y., Goto M. // Solvent Extr. Res. Dev. Jpn. 2012. Vol. 19. P. 17–28.
12. Billard I. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier 2013. Vol. 43. Ch. 256. P. 213–273.
13. Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M. // Anal. Sci. 2003. Vol. 19. P. 1097–1098.
14. Visser A.E., Rogers R.D. // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 171. P. 109–113.
15. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // ЖНХ. 2008. Т. 53, № 6. С. 1045–1050.
16. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 229–235.
17. Pribylova G.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 288. P. 693–597.
18. Прибылова Г.А., Смирнов И.В., Новиков А.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 5. С. 435–438.
19. Pribylova G.A., Smirnov I.V., Novikov A.P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 295. P. 83–87.
20. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 314–318.
21. Артюшин О.И., Шарова Е.В., Одинец И.Л. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 8. С. 1387–1394.
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н. // ЖНХ. 1995. Т. 40, № 11. С. 1926–1930.
23. Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 461–479.
24. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V. et al. // Radiochim. Acta. 2018. Vol. 106. P. 355–362.
25. Gaillard C., Boltova M., Billard I. et al. // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 2653–2662.
26. Katsuta S., Watanabe Y., Araki Y., Kudo Y. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. Vol. 4. P. 564–571.
27. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др. // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 51–55.
28. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 5. С. 430–435.
29. Dai S., Ju Y.H., Barnes C.E. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. P. 1201–1202.
30. Dietz M.L., Dzielawa J.A. // Chem. Commun. 2001. P. 2124–2125.
31. Luo H., Dai S., Bonnesen P.V. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2006. Vol. 24. P. 19–31.
32. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 153–158.