

УДК 542.61:546.65/66

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИФЕНИЛ{[N-(2-ДИФЕНИЛ-ФОСФИНИЛЭТИЛ)-N-АЛКИЛ]КАРБАМОИЛМЕТИЛ}ФОСФИНОКСИДОВ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2020 г. А. Н. Туранов^{а, *}, В. К. Карандашев^б, О. И. Артюшин^с,
А. С. Перегудов^с, В. А. Хвостиков^б, Н. А. Бондаренко^д

^аИнститут физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

^дИнститут химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра
“Курчатовский институт”, ул. Богородский вал, 3, Москва, 107076 Россия

*e-mail: turanov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.12.2019 г.

После доработки 30.12.2019 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

Изучена экстракция микроколичеств U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из растворов HNO₃ растворами дифенил{[N-(2-дифенилфосфинилэтил)-N-алкил]карбамоил-метил}фосфиноксидов в органических растворителях. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента, природы органического растворителя и состава водной фазы на эффективность извлечения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в органическую фазу. Показано, что модификация оксида дифенил(диалкилкарбамоилметил)фосфина путем введения в амидную часть его молекулы дополнительной координирующей фосфорильной группы приводит к увеличению экстракционной способности по отношению к РЗЭ(III), ее снижению по отношению к Th(IV) и незначительному влиянию на степень экстракции U(VI) из азотнокислых растворов. Эффективность извлечения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в органическую фазу значительно возрастает в присутствии ионной жидкости — бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия.

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

DOI: 10.31857/S0044457X20060240

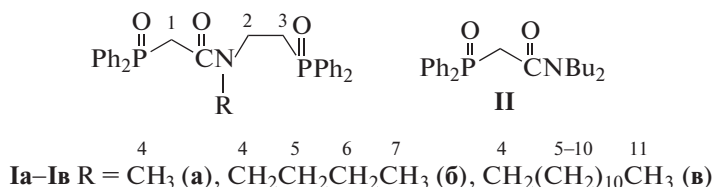
ВВЕДЕНИЕ

Экстракционные методы широко используются в процессах переработки отработанного ядерного топлива для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и лантанидов [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения [2–9], в том числе диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфиноксиды (КМФО). Влияние строения КМФО на их экстракционную способность и селективность достаточно подробно изучено [10–15]. Установлено, что введение алкильных заместителей в метиленовый мостик молекулы КМФО приводит к существенному повышению растворимости экстрагента в органических растворителях, однако сопровождается снижением его экстракционной способности по отношению к U(VI), Am(III) и Eu(III). При этом селективность экстракции U(VI) и

Am(III) из азотнокислых растворов возрастает [12]. Введение в метиленовый мостик молекулы КМФО фосфорильных, карбамоильных [16] или пиридин-N-оксидных [17] функциональных групп не приводит к увеличению экстракционной способности таких модифицированных КМФО по отношению к РЗЭ(III) и Am(III). Другим путем модификации КМФО является введение дополнительных функциональных групп, обладающих потенциальной возможностью комплексообразования с ионами металлов, в амидную часть молекулы. Показано, что объединение в одной молекуле двух бидентатных фрагментов Ph₂P(O)CH₂C(O)NH– через амидный атом азота ди- или триэтиленгликолевой цепочкой [18], а также алкиленовым или ариленовым мостиком [19] приводит к заметному увеличению эффективности экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов.

В настоящей работе исследована экстракционная способность модифицированных КМФО **Ia–Iv**, содержащих в амидной части молекулы дополнительную координирующую группу $P=O$. Для этого рассмотрены некоторые закономерности распределения ионов $U(VI)$, $Th(IV)$ и $PЗЭ(III)$ между водными растворами HNO_3 и

растворами соединений **Ia–Iv** в органических растворителях в сравнении с КМФО **II**, а также изучена эффективность экстракции $U(VI)$, $Th(IV)$ и $PЗЭ(III)$ из азотнокислых растворов в присутствии ионной жидкости (**ИЖ**) бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **Ia–Iv** получены реакцией амидирования дифенилфосфинилуксусной кислоты *N*-(2-дифенилфосфинилэтил)-*N*-алкиламины. Содержание основного вещества >95%.

Дифенил{[*N*-(2-дифенилфосфинилэтил)-*N*-бутил]карбаомилметил}фосфиноксид (Ia**).** Температура плавления 181.5–182°C (этилацетат). Спектр ЯМР 1H (600.22 МГц, δ , м.д., *J*, Гц, $CDCl_3$), мажорный конформер (М) 72%, минорный конформер (м) 28%: 2.30–2.39 (м, 2H, $H_2C(3)$ (М)); 2.76 (с, 3H, $H_3C(4)N$ (м)); 2.77–2.85 (м, 2H, $H_2C(3)$ (м)); 3.01 (с, 3H, $H_3C(4)N$ (М)); 3.42 (д, 2H, $H_2C(1)$ (М), $^2J_{HP}$ 15.1); 3.54* (дт, 2H, $H_2C(2)N$ (М), $^3J_{HH}$ 7.9, $^3J_{HP}$ 7.4); 3.56* (д, 2H, $H_2C(1)$ (м), $^2J_{HP}$ 15.0); 3.77 (дт, 2H, $H_2C(2)N$ (м), $^3J_{HH}$ 7.9, $^3J_{HP}$ 7.6); 7.38–7.56 (м, 8H, *мета*-CH (М) + 8H, *мета*-CH (м) + 4H, *пара*-CH (М) + 4H, *пара*-CH (м)); 7.68–7.77 (м, 8H, *орто*-CH (м)); 7.74–7.85 (м, 8H, *орто*-CH (М)). *Сигналы перекрываются. Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (150.925 МГц, δ , м.д., *J*, Гц, $CDCl_3$): 27.28 (д, C3, (М), $^1J_{CP}$ 69.4); 29.08 (д, C3 (м), $^1J_{CP}$ 68.5); 33.40 (с, C4, (м)); 36.86 (д, C1 (м), $^1J_{CP}$ 61.4); 37.66 (с, C4 (М)); 38.29 (д, C1 (М), $^1J_{CP}$ 60.2); 43.21 (с, C2 (М)); 44.86 (с, C2 (м)); 128.59 (д, *мета*-CH_{PhP1} (М), $^3J_{CP}$ 12.6); 128.62 (д, *мета*-CH_{PhP1} (м), $^3J_{CP}$ 12.3); 128.79 (д, *мета*-CH_{PhP2} (М), $^3J_{CP}$ 11.8); 128.82 (д, *мета*-CH_{PhP2} (м), $^3J_{CP}$ 11.8); 130.61 (д, *орто*-CH_{PhP1} (М), $^2J_{CP}$ 9.5); 130.66 (д, *орто*-CH_{PhP1} (м), $^2J_{CP}$ 9.4); 131.05 (д, *орто*-CH_{PhP2} (м), $^2J_{CP}$ 9.7); 131.09 (д, *орто*-CH_{PhP2} (М), $^2J_{CP}$ 9.7); 131.90 (д, *пара*-CH_{PhP2} (М), $^4J_{CP}$ 2.4); 132.01 (д, *пара*-CH_{PhP1} (м), $^4J_{CP}$ 2.3); 132.09 (д, *пара*-CH_{PhP2} (м), $^4J_{CP}$ 2.7); 132.17 (д, *пара*-CH_{PhP2} (М), $^4J_{CP}$ 2.7); 132.58* (с*, *унсо*-CH_{PhP1} (м)); 132.68* (с*, *унсо*-CH_{PhP2} (м)); 164.74 (д, C=O (м), $^2J_{CP}$ 5.6); 165.52 (д, C=O (М), $^2J_{CP}$ 5.0); *левые

компоненты дублетов *унсо*-CH, PhP1 и *унсо*-CH, PhP2, правые компоненты этих дублетных сигналов перекрываются сигналами углеродных ядер *пара*-CH, PhP1 (М и м).

Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (161.97 МГц, $CDCl_3$): δ 27.6 (P1C(1) (М)), 28.6 (P1C(1) (м)), 29.3 (P2C(3) (м)), 30.0 (P2C(3) (М)).

*Частично перекрывающиеся сигналы.

Дифенил{[*N*-(2-дифенилфосфинилэтил)-*N*-бутил]карбаомилметил}фосфиноксид (Ib**).** Температура плавления 120–125°C (этилацетат-МЭК). Спектр ЯМР 1H (600.22 МГц, δ , м.д., *J*, Гц, $CDCl_3$), мажорный конформер (М) 72%, минорный конформер (м) 28%: 0.80 (т, 3H, $H_3C(7)$ (м), $^3J_{HH}$ 7.4); 0.87 (т, 3H, $H_3C(7)$ (М), $^3J_{HH}$ 7.4); 1.15 (секстет, 2H, $H_2C(6)$ (м), $^3J_{HH}$ 7.4); 1.24 (секстет, 2H, $H_2C(6)$ (М), $^3J_{HH}$ 7.4); 1.33 (квинтет, 2H, $H_2C(5)$ (м), $^3J_{HH}$ 7.6); 1.43 (квинтет, 2H, $H_2C(5)$ (М), $^3J_{HH}$ 7.7); 2.12–2.25 (м, 2H, $H_2C(3)$ (М)); 2.80–2.85 (м, 2H, $H_2C(3)$ (м)); 3.16 (т, 2H, $H_2C(4)N$ (м), $^3J_{HH}$ 7.7); 3.32 (т, 2H, $H_2C(4)N$ (М), $^3J_{HH}$ 7.7); 3.47* (дт, 2H, $H_2C(2)N$ (М), $^3J_{HH}$ 7.7, $^2J_{HP}$ 9.4); 3.49* (д, 2H, $H_2C(1)$ (М+м), $^2J_{HP}$ 15.2); 3.68 (дт, 2H, $H_2(2)N$ (м), $^3J_{HH}$ 7.0, $^2J_{HP}$ 8.8); 7.36–7.56 (м, 8H, *мета*-CH (М) + 8H, *мета*-CH (м) + 4H, *пара*-CH (М) + 4H, *пара*-CH (м)); 7.66 (м, 8H, *орто*-CH (м)); 7.76–7.88 (м, 8H, *орто*-CH (М)). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (150.925 МГц, δ , м.д., *J*, Гц, $CDCl_3$): 13.82 (с, C7 (М)); 13.84 (с, C7 (м)); 19.90 (с, C6 (М)); 20.01 (с, C6 (м)); 27.64 (д, C3 (М), $^1J_{CP}$ 68.6); 29.45 (с, C5 (м)); 29.52 (д, C3 (м), $^1J_{CP}$ 67.2); 31.00 (с, C5 (М)); 36.99 (д, C1 (м), $^1J_{CP}$ 61.7); 38.26 (д, C1 (М), $^1J_{CP}$ 60.8); 41.04 (с, C2 (М)); 42.66 (с, C2 (м)); 45.83 (с, C4 (м)); 49.44 (с, C4 (М)); 128.54 (д, *мета*-CH_{PhP1} (М), $^3J_{CP}$ 12.3); 128.59 (д, *мета*-CH_{PhP1} (м), $^3J_{CP}$ 12.3); 128.70 (д, *мета*-CH_{PhP2} (М), $^3J_{CP}$ 11.8); 128.84 (д, *мета*-CH-

PhP_2 (m), $^3J_{\text{CP}}$ 11.9); 130.66 (д, *орто*- CH_{PhP_1} (M + m), $^2J_{\text{CP}}$ 9.5 Гц); 131.06 (д, *орто*- CH_{PhP_2} (m), $^2J_{\text{CP}}$ 9.7); 131.21 (д, *орто*- CH_{PhP_2} (M), $^2J_{\text{CP}}$ 9.9); 131.88 (д, *пара*- CH_{PhP_1} (M), $^4J_{\text{CP}}$ 2.8); 131.99 (д, *пара*- CH_{PhP_1} (m), $^4J_{\text{CP}}$ 2.5); 132.04 (д, *пара*- CH_{PhP_2} (m), $^4J_{\text{CP}}$ 2.8); 132.10 (д, *пара*- CH_{PhP_2} (M), $^4J_{\text{CP}}$ 2.6); 132.18 (д, *инсо*- CH_{PhP_1} (M), $^1J_{\text{CP}}$ 102.6); 132.27 (д, *инсо*- CH_{PhP_1} (m), $^1J_{\text{CP}}$ 107.5); 132.28 (д, *инсо*- CH_{PhP_2} (m), $^1J_{\text{CP}}$ 103.2); 132.56 (д, *инсо*- CH_{PhP_2} (M), $^1J_{\text{CP}}$ 99.2); 164.44 (д, C=O (m), $^2J_{\text{CP}}$ 5.7); 165.23 (д, C=O (M), $^2J_{\text{CP}}$ 4.9); ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.97 МГц, CDCl_3): δ 27.7 (P1C(1) (M)), 28.2 (P1C(1) (m)), 29.2 (P2C(3) (m)), 30.5 (P2C(3) (M)).

Дифенил[*N*-(2-дифенилфосфинилэтил)-*N*-октил]карбамоилметил}фосфиноксид (Iв). Температура плавления 118.5–120.5°C (этилацетат). Спектр ЯМР ^1H (600.22 МГц, δ , м.д., *J*, Гц, CDCl_3), мажорный конформер (M) 72%, минорный конформер (m) 28%: 0.84 (т, 3H, $\text{H}_3\text{C}(11)$ (m), $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц); 0.86 (т, 3H, $\text{H}_3\text{C}(11)$ (M), $^3J_{\text{HH}}$ 6.9); 1.05–1.30 (м, 10H, $\text{H}_2\text{C}(6)$ – $\text{H}_2\text{C}(10)$ (M+m)); 1.31 (квинтет, 2H, $\text{H}_2\text{C}(5)$ (m), $^3J_{\text{HH}}$ 7.5); 1.43 (квинтет, 2H, $\text{H}_2\text{C}(5)$ (M), $^3J_{\text{HH}}$ 7.4); 2.15–2.25 (м, 2H, $\text{H}_2\text{C}(3)\text{P}_2$ (M)); 2.78–2.88 (м, 2H, $\text{H}_2\text{C}(3)\text{P}_2$ (m)); 3.14 (т, 2H, $\text{H}_2\text{C}(4)\text{N}$ (m), $^3J_{\text{HH}}$ 7.6); 3.31 (т, 2H, $\text{H}_2\text{C}(4)\text{N}$ (M), $^3J_{\text{HH}}$ 7.7); 3.48* (дт, 2H, $\text{H}_2\text{C}(2)\text{N}$ (M)), $^3J_{\text{HH}}$ 8.0); 3.51* (д, 2H, $\text{H}_2\text{C}(1)\text{P}_1$ (M)), $^2J_{\text{HP}}$ 15.3); 3.70 (дт, 2H, $\text{H}_2\text{C}(2)\text{N}$ (m), $^3J_{\text{HH}}$ 8.1, $^2J_{\text{HP}}$ 8.1); 7.34–7.55 (м, 8H, *мета*-CH (M) + 8H, *мета*-CH (m) + 4H, *пара*-CH (M) + 4H, *пара*-CH (m)); 7.64–7.72 (м, 8H, *орто*-CH (m)); 7.74–7.88 (м, 8H, *орто*-CH (M)). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.925 МГц, δ , м.д., *J*, Гц, CDCl_3): 14.10 (с, C11 (M+m)); 22.59 (с, C10 (M)); 22.61 (с, C10 (m)); 26.64 (с, C6 (M)); 26.78 (с, C6 (m)); 27.40 (с, C5 (m)); 27.63 (д, C3 (M), $^1J_{\text{CP}}$ 69.1); 28.95 (с, C5 (M)); 29.15 (с, C8 (M+m)); 29.28 (с, C7 (M)); 29.32 (с, C7 (m)); 29.66 (д, C3 (m), $^1J_{\text{CP}}$ 67.7); 31.70 (с, C9 (M)); 31.74 (с, C9 (m)); 36.98 (д, C1 (m), $^1J_{\text{CP}}$ 60.6); 38.26 (д, C1 (M), $^1J_{\text{CP}}$ 60.9); 41.01 (с, C2 (M)); 42.64 (с, C2 (m)); 46.09 (с, C4 (m)); 49.67 (с, C4 (M)); 128.51 (д, *мета*- CH_{PhP_1} (M), $^3J_{\text{CP}}$ 12.3); 128.58 (д, *мета*- CH_{PhP_1} (m), $^3J_{\text{CP}}$ 12.1); 128.69 (д, *мета*- CH_{PhP_2} (M), $^3J_{\text{CP}}$ 11.8); 128.83 (д, *мета*- CH_{PhP_2} (m), $^3J_{\text{CP}}$ 11.8); 130.66 (д, *орто*- CH_{PhP_1} (M+m), $^2J_{\text{CP}}$ 9.6); 164.41 (д, C=O (m), $^2J_{\text{CP}}$ 5.5); 165.22 (д, C=O (M), $^2J_{\text{CP}}$ 5.0). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.97 МГц, δ , м.д., *J*, Гц, CDCl_3): 27.8 (P1C(1) (M)), 28.2 (P1C(1) (m)), 29.2 (P2C(3) (m)), 30.5 (P2C(3) (M)).

Спектры ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ растворов исследованных соединений в CDCl_3 были зарегистрированы на спектрометре AvanceTM600 фирмы Bruker с использованием инверсного датчика BBIZ. Рабочая частота по протонам, ядрам ^{13}C и ^{31}P состав-

ляет 600.22, 150.925 и 242.974 МГц соответственно. Химические сдвиги протонов и ядер ^{13}C были определены относительно остаточного сигнала хлороформа (7.27 м.д.) и сигнала CDCl_3 (77.0 м.д.) и пересчитаны к ТМС соответственно. Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{31}P получены относительно внешнего стандарта – 85%-ной H_3PO_4 . Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C применены двумерные гетероядерные (^1H – ^{13}C и ^1H – ^{15}N) корреляционные методики из стандартной библиотеки программ фирмы Bruker с использованием импульсных полевых градиентов gs-HSQC и gs-HMBC. Температуры плавления измерены укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров.

Ионную жидкость бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (bmimTf₂N) (Merck) и литиевую соль бис[(трифторметил)сульфонил]имида (LiTf₂N) (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. В качестве органических растворителей применяли 1,2-дихлорэтан, нитробензол и *орто*-ксилол марки “х. ч.” или “ч. д. а.” Растворы экстрагентов готовили по точной навеске.

Исходные водные растворы U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 до требуемой концентрации. Исходная концентрация ионов металлов составляла 2×10^{-6} моль/л.

Контакт фаз осуществляли при комнатной температуре на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Концентрацию PЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно-связанной плазме (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Scientific, США). Содержание ионов металлов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения ионов металлов (*D*) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%.

Концентрацию HNO_3 в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH, в органической фазе – аналогичным образом после реэкстракции HNO_3 водой. Параллельно определяли содержание HNO_3 в органической фазе в процессе экстракции кислоты чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Эти результаты учитывали при расчете общей концентрации комплексов HNO_3 с экстрагентом в ор-

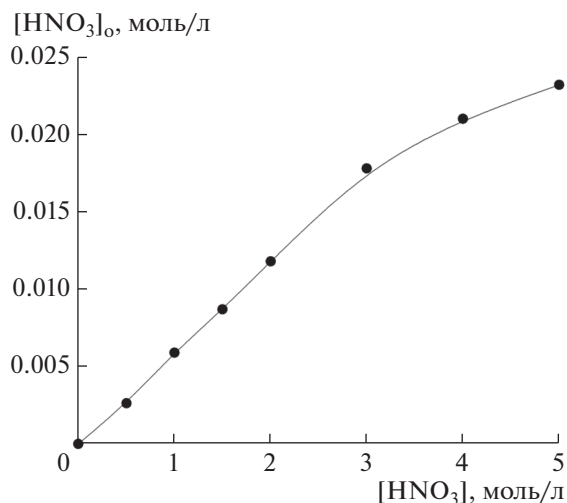


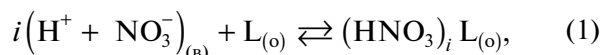
Рис. 1. Экстракция азотной кислоты растворами 0.01 моль/л соединения **1б** в дихлорэтане.

ганической фазе. Концентрацию ионов Tf_2N^- в равновесной водной фазе определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно-связанной плазме с использованием спектрометра iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс экстракции ионов металлов из азотнокислых растворов нейтральными фосфорорга-

ническими соединениями сопровождается взаимодействием HNO_3 с экстрагентом. Поэтому предварительно исследована экстракция HNO_3 раствором соединения **1б**. Данные по распределению HNO_3 между ее водными растворами и раствором экстрагента **1б** в дихлорэтане (рис. 1) указывают на то, что при $[\text{HNO}_3] > 2.5$ моль/л отношение концентрации HNO_3 , связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе > 2 . Полагая, что в органическую фазу переходят комплексы экстрагента (L) с одной, двумя и тремя молекулами азотной кислоты, процесс экстракции HNO_3 может быть описан уравнением:



где буквы (в) и (о) обозначают компоненты водной и органической фаз соответственно; $i = 1, 2, 3$ — число молекул HNO_3 в экстрагируемом сольвате. Эффективные константы экстракции HNO_3 (K_1 , K_2 и K_3) выражаются как

$$K_i = [(\text{HNO}_3)_i \text{L}] / [\text{L}] a^i, \quad (2)$$

где a — активность HNO_3 в равновесной водной фазе ($a = [\text{H}^+][\text{NO}_3^-] \gamma_{\pm}^2$); $[\text{L}]$ — равновесная концентрация свободного экстрагента в органической фазе. Значения K_1 , K_2 и K_3 рассчитаны нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения:

$$y / [\text{L}]_{(исх)} = (K_1 a + 2K_2 a^2 + 3K_3 a^3) / (1 + K_1 a + K_2 a^2 + K_3 a^3), \quad (3)$$

где y — общая концентрация комплексов HNO_3 с экстрагентом в органической фазе, $[\text{L}]_{(исх)}$ — исходная концентрация экстрагента. Ниже приведены эффективные константы экстракции HNO_3 растворами соединений **1б** (K_1 , K_2 , K_3) и (для сравнения) КМФО **II** (K_1 и K_2) в дихлорэтане:

Соединение	K_1	K_2	K_3
1б	2.23 ± 0.11	0.368 ± 0.03	0.018 ± 0.002
II [15]	1.01	0.0339	—

Видно, что соединение **1б** обладает более высокой экстракционной способностью по отношению к HNO_3 по сравнению с КМФО **II**. Это связано с увеличением числа донорно-активных групп в его молекуле, что приводит к более заметному снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе, чем в системе с КМФО **II**.

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на изменение величи-

ны коэффициентов распределения U(VI) , Th(IV) и PЗЭ(III) при экстракции раствором соединения **1б** в дихлорэтане (рис. 2). Увеличение $[\text{HNO}_3]$ сопровождается ростом значений D_{U} и D_{Th} , что соответствует экстракции этих ионов в виде координационно-сольватированных нитратов [20]. Аналогичный характер зависимости $D_{\text{U}} - [\text{HNO}_3]$ отмечался при экстракции растворами КМФО **II** [10]. При изучении влияния концентрации HNO_3 в водной фазе на экстракцию PЗЭ(III) раствором соединения **1б** в дихлорэтане получена зависимость $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ с максимумом для легких PЗЭ(III) (рис. 2). Такая зависимость соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов PЗЭ(III) и связана с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой, а также изменением коэффициентов активности нитратов PЗЭ(III) в зависимости от $[\text{HNO}_3]$. Положение максимума на кривой зависимости $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы по

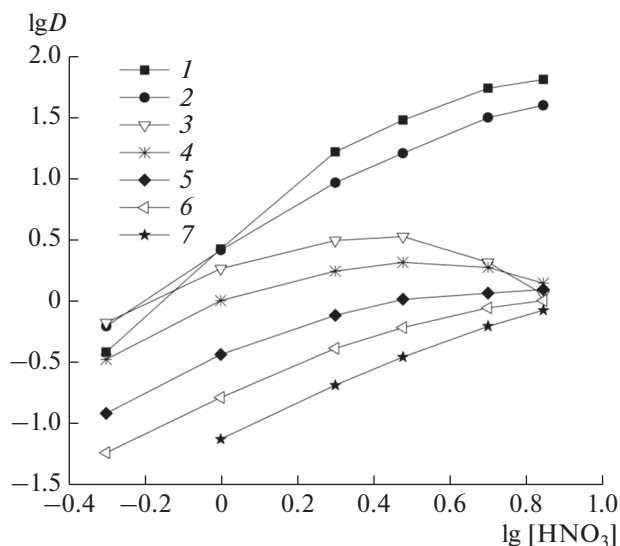


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Th (1), U (2), Pr (3), Eu (4), Dy (5), Er (6) и Lu (7) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.01 (1–2) и 0.05 моль/л (3–7) соединения **1б** в дихлорэтаноле.

мере увеличения атомного номера (Z) РЗЭ. При экстракции Dy(III)–Lu(III) наблюдается увеличение D_{Ln} во всем исследованном интервале концентраций HNO_3 (рис. 2). Аналогичный характер зависимости $D_{\text{Ln}}\text{--}[\text{HNO}_3]$ отмечался при экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО [21].

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Угловый наклон зависимостей $\lg D\text{--}\lg [L]$ равен 1.41 ± 0.05 , 1.65 ± 0.05 и 2.01 ± 0.05 при экстракции ионов U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) соответственно (рис. 3), что указывает на экстракцию U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов соединения **1б** в виде смеси моно- и дисольватов, а РЗЭ(III) — в форме дисольватов. Такие же стехиометрические соотношения получены при экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) растворами соединений **1а** и **1в** в дихлорэтаноле. В аналогичных условиях немодифицированные КМФО экстрагируют U(VI) также в виде моно- и дисольватов [10], а РЗЭ(III) — в форме ди- и трисольватов [21, 22].

Для сравнения экстракционной способности соединений **1а–1в** и **II** по отношению к U(VI) и Th(IV), а также коэффициента разделения тория и урана ($\beta_{\text{Th/U}} = D_{\text{Th}}/D_{\text{U}}$) в табл. 1 представлены данные по экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов в сопоставимых условиях. Некоторое снижение эффективности экстракции U(VI) соединениями **1а–1в** по сравнению с КМФО **II** может быть связано с линейным строением катиона UO_2^{2+} , препятствующим его взаимодействию со

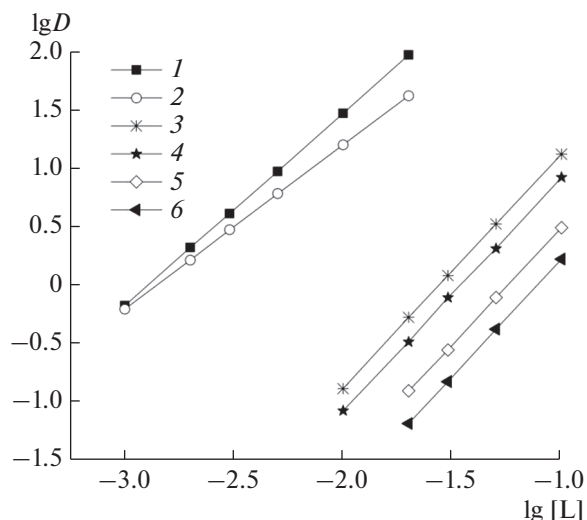


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Th (1), U (2), Pr (3), Eu (4), Ho (5) и Yb (6) от концентрации соединения **1б** в дихлорэтаноле при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

всеми тремя координирующими группами лигандов **1а–1в**. Значительное снижение эффективности и селективности экстракции Th(IV) соединениями **1а–1в** может быть связано со снижением донорной способности группы $\text{C}=\text{O}$ вследствие индукционного эффекта группы $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$. Ранее отмечалось, что введение групп $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Nalk}_2$ или $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ в метиленовый мостик молекулы КМФО также приводит к снижению эффективности и селективности экстракции Th(IV) [16].

Сопоставлена эффективность экстракции РЗЭ(III) растворами соединений **1а–1в** и **II** в дихлорэтаноле из раствора 3 моль/л HNO_3 . При экстракции соединениями **1а–1в** в области умеренной концентрации HNO_3 наблюдается тенденция к уменьшению D_{Ln} с увеличением Z (рис. 4). Такой же характер зависимости $D_{\text{Ln}}\text{--}Z$ отмечался ранее при экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО [13, 21, 22] и был объяснен увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z [13]. Из раствора 3 моль/л HNO_3 соединение **1б** экстрагирует

Таблица 1. Экстракция U(VI) и Th(IV) растворами 0.002 моль/л экстрагентов в дихлорэтаноле из раствора 3 моль/л HNO_3

Экстрагент	$\lg D_{\text{Th}}$	$\lg D_{\text{U}}$	$\beta_{\text{Th/U}}$
1а	−0.12	−0.02	0.79
1б	0.32	0.21	1.29
1в	0.21	0.18	1.07
II [16]	1.7	0.32	24

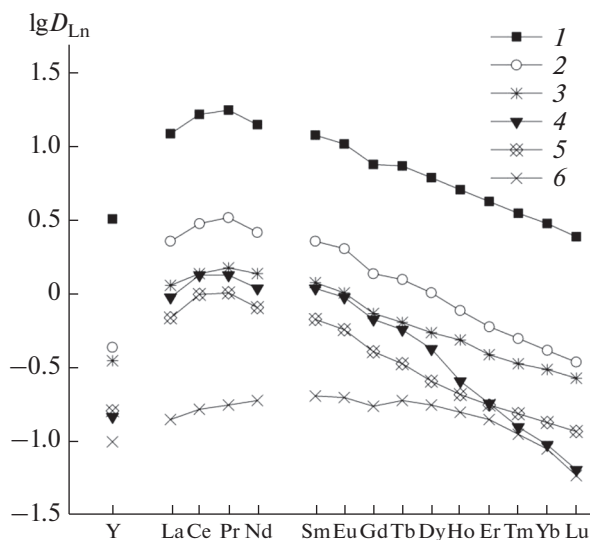


Рис. 4. Экстракция РЗЭ(III) растворами 0.05 моль/л соединений **Ia** (5), **Ib** (1, 2, 6), **Iv** (3) и **II** (4) в нитробензоле (1), дихлорэтане (2–5) и *орто*-ксилоле (6) из растворов 3 моль/л HNO_3 .

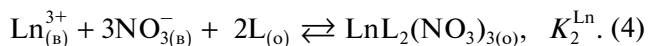
РЗЭ(III) более эффективно, чем КМФО **II** (рис. 4). Одной из причин может быть участие дополнительной координирующей группы в комплексообразовании с ионами Ln^{3+} . Однако это предположение требует проведения структурных исследований экстрагируемых комплексов. Природа алкильного заместителя при атоме азота в молекуле соединений **Ia–Iv** оказывает заметное влияние на экстракцию ионов металлов. Более высо-

Таблица 2. Эффективные константы экстракции РЗЭ(III) ($\lg K_2^{\text{Ln}}$) из азотнокислых растворов растворами соединения **Ib** и КМФО **II** в дихлорэтане

Ln(III)	$\lg K_2^{\text{Ln}}(\text{Ib})$	$\lg K_2^{\text{Ln}}(\text{II})$ [22]
La	6.03 ± 0.03	5.22
Ce	6.05 ± 0.03	5.38
Pr	6.02 ± 0.03	5.39
Nd	5.94 ± 0.03	5.26
Sm	5.92 ± 0.04	5.19
Eu	5.83 ± 0.03	5.15
Gd	5.6 ± 0.04	4.95
Tb	5.47 ± 0.03	4.75
Dy	5.32 ± 0.04	4.60
Ho	5.14 ± 0.03	4.22
Er	4.88 ± 0.04	3.95
Tm	4.74 ± 0.03	3.85
Yb	4.59 ± 0.04	3.75
Lu	4.38 ± 0.03	3.55

кая экстракционная способность соединения **Ib** по сравнению с **Ia** может быть связана с его более высокой липофильностью, а снижение эффективности экстракции соединением **Iv** — действием стерических факторов при комплексообразовании с ионами металлов.

Процесс экстракции ионов РЗЭ(III) из растворов HNO_3 соединениями **Ia–Iv** может быть описан уравнением:



Эффективные константы экстракции РЗЭ(III) (K_2^{Ln}), рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения:

$$D_{\text{Ln}} = K_2^{\text{Ln}} [\text{NO}_3^{-}]^3 \gamma_{\pm}^4 [\text{L}]_{\text{исх}}^2 f^{-2}, \quad (5)$$

где $\gamma_{\pm}$ — коэффициент активности соответствующего нитрата РЗЭ(III) [23], f — поправка на связывание экстрагента азотной кислотой ($f = 1 + K_1 a + K_2 a^2 + K_3 a^3$), представлены в табл. 1. Там же для сравнения приведены значения K_2^{Ln} для КМФО **II**. Видно, что по своей экстракционной способности по отношению к РЗЭ(III) соединение **Ib** превосходит КМФО **II**.

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность экстракции РЗЭ(III) соединением **Ib** из азотнокислых растворов. Значения D_{Ln} возрастают в ряду *орто*-ксилол < дихлорэтан < нитробензол (рис. 4) по мере увеличения их полярности и сольватирующей способности, что наблюдалось и при экстракции растворами КМФО [24, 25].

Известно, что эффективность экстракции ионов металлов растворами КМФО возрастает в присутствии гидрофобных пикрат- [26], Tf_2N^- [27] и *тетракис*[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат-анионов [28] в водной или хлорированного дикарболида кобальта [29] и ИЖ [30–38] в органической фазе.

Эффективность экстракции РЗЭ(III) соединениями **Ia–Iv** значительно увеличивается в присутствии ИЖ bmimTf_2N в органической фазе. Увеличение концентрации HNO_3 в водной фазе приводит к снижению величины D_{Ln} при экстракции РЗЭ(III) растворами соединений **Ia–Iv** в присутствии ИЖ (рис. 5). Такой же характер зависимости $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ наблюдался ранее при экстракции КМФО [39] и другими нейтральными экстрагентами [40, 41] в присутствии ИЖ. Это может быть связано со снижением концентрации свободного экстрагента в равновесной органической фазе вследствие соэкстракции HNO_3 и NTf_2N [40, 41].

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент **Ib** в комплексах, экстрагируемых в при-

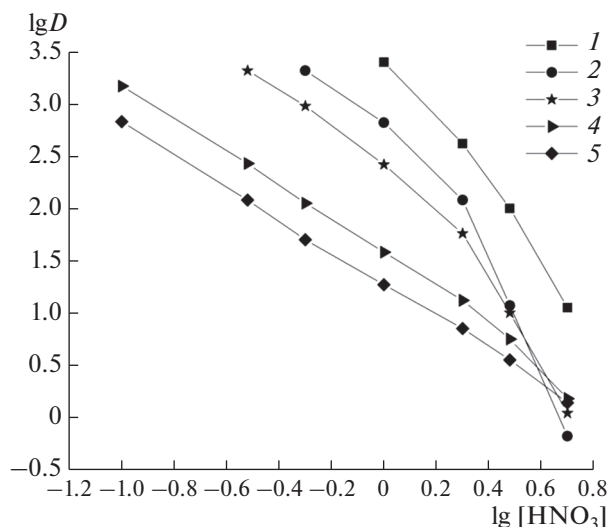


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения U (1), La (2), Eu (3), Tm (4) и Lu (5) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения **1б** в дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N .

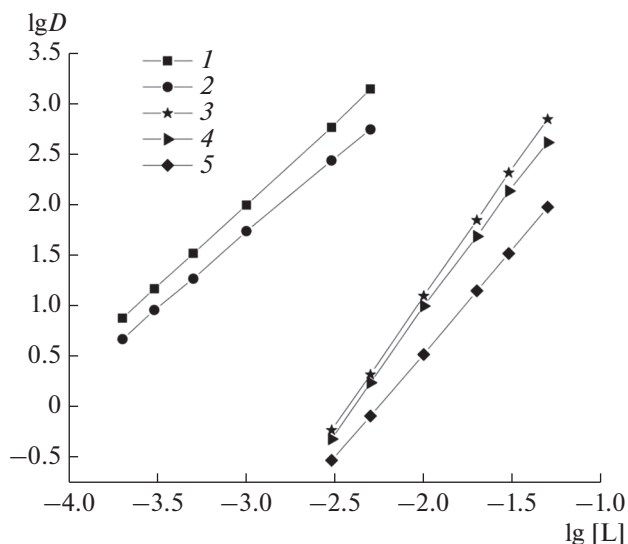


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения U (1), Th (2), Ce (3), Eu (4) и Lu (5) от концентрации соединения **1б** в дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N , при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

сутствии ИЖ из раствора 3 моль/л HNO_3 , определено методом сдвига равновесия. Угловой наклон зависимостей $\lg D - \lg [L]$ равен 1.61 ± 0.05 , 1.48 ± 0.05 и 2.33 ± 0.15 при экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) соответственно (рис. 6), что указывает на экстракцию ионов U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов соединением **1б** в присутствии ИЖ в виде смеси моно- и дисольватов, а РЗЭ(III) — в виде смеси ди- и трисольватов.

Сопоставление эффективности экстракции РЗЭ(III) соединениями **1б** и КМФО **II** в присутствии ИЖ показало, что соединение **1б** экстрагирует РЗЭ(III) из растворов HNO_3 значительно более эффективно, чем КМФО **II** (рис. 7). При этом величина отношения $D_{\text{Ln}}(\text{1б})/D_{\text{Ln}}(\text{II})$ уменьшается с ростом концентрации HNO_3 водной фазы. Ранее было показано, что эффективность экстракции ионов металлов растворами нейтральных экстрагентов в присутствии ИЖ с анионом Tf_2N^- определяется устойчивостью комплекса $\text{M}^{n+}\text{L}_s(\text{Tf}_2\text{N}^-)_n$ при его экстракции органическим растворителем [40, 41].

Для определения констант экстракции РЗЭ(III) растворами соединения **1б** в дихлорэтане из растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , рассмотрена зависимость D_{Ln} от концентрации ионов Tf_2N^- в водной фазе при постоянной концентрации **1б** в органической фазе. Угловой наклон 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 $\text{Ln} : \text{Tf}_2\text{N}^- = 1 : 3$. При этом не наблюдается переход ионов лития в органическую фазу.

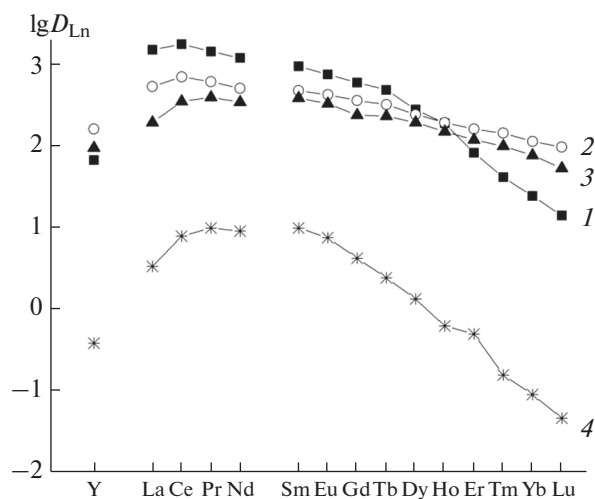


Рис. 7. Экстракция РЗЭ(III) из растворов 0.01 (1, 4) и 3 моль/л (2, 3) HNO_3 растворами соединений **1б** (1, 2) и **II** (3, 4) в дихлорэтане, содержащем bmimTf_2N . Концентрация экстрагентов **1б** и **II**, моль/л: 0.05 (2, 3), 0.005 (1, 4); концентрация bmimTf_2N , моль/л: 0.1 (2, 3), 0.01 (1, 4).

При постоянной концентрации ионов Tf_2N^- в водной фазе угловой наклон зависимостей $\lg D_{\text{Ln}} - \lg [L]$ равен 2.51 ± 0.15 (рис. 8), что указывает на переход ионов РЗЭ(III) в органическую фазу в виде комплексов со стехиометрическими соотношениями РЗЭ(III) : L = 1 : 2 и 1 : 3. Отметим, что в таких же условиях КМФО **II** экстрагирует РЗЭ(III) в форме комплексов состава 1 : 3 [27].

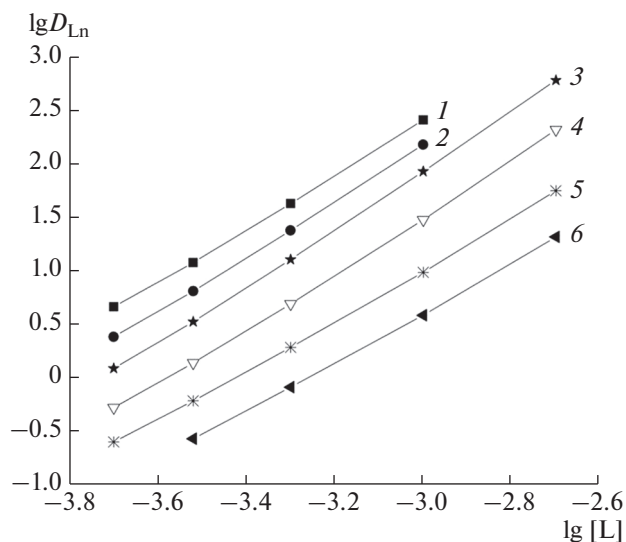


Рис. 8. Зависимость коэффициентов распределения La (1), Eu (2), Tb (3), Ho (4), Tm (5) и Lu (6) от концентрации соединения **1б** в дихлорэтано при экстракции из раствора 0.002 моль/л LiTf_2N .

Константы экстракции РЗЭ(III) соединением **1б** из водных растворов, содержащих ионы Tf_2N^- ($K_{\text{Ln},2}$ и $K_{\text{Ln},3}$), рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов по уравнению:

$$D_{\text{Ln}} = [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(\text{в})}^3 (K_{\text{Ln},2} [\text{L}]^2 + K_{\text{Ln},3} [\text{L}]^3), \quad (6)$$

представлены в табл. 3. Из полученных данных видно, что устойчивость комплексов $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$ для соединения **1б** значительно превышает тако-

Таблица 3. Концентрационные константы экстракции РЗЭ(III) из растворов LiTf_2N ($\lg K_{\text{Ln},2}$ и $\lg K_{\text{Ln},3}$) растворами соединения **1б** и КМФО **II** в дихлорэтано

Ln(III)	$\lg K_{\text{Ln},3}(\text{1б})$	$\lg K_{\text{Ln},2}(\text{1б})$	$\lg K_{\text{Ln},3}(\text{II})$ [27]
La	19.35 ± 0.03	16.01 ± 0.03	16.70 ± 0.03
Ce	19.40 ± 0.03	16.03 ± 0.03	17.05 ± 0.03
Pr	19.35 ± 0.03	15.98 ± 0.03	17.19 ± 0.03
Nd	19.29 ± 0.04	15.86 ± 0.04	17.16 ± 0.03
Sm	19.26 ± 0.04	15.78 ± 0.04	17.24 ± 0.03
Eu	19.14 ± 0.03	15.69 ± 0.03	17.14 ± 0.03
Gd	18.98 ± 0.04	15.54 ± 0.05	16.83 ± 0.03
Tb	18.91 ± 0.03	15.35 ± 0.03	16.61 ± 0.03
Dy	18.64 ± 0.04	15.18 ± 0.04	16.32 ± 0.03
Ho	18.43 ± 0.03	15.07 ± 0.03	15.96 ± 0.03
Er	18.02 ± 0.04	14.96 ± 0.04	15.61 ± 0.03
Tm	17.72 ± 0.03	14.86 ± 0.03	15.30 ± 0.03
Yb	17.47 ± 0.04	14.68 ± 0.04	15.04 ± 0.03
Lu	17.32 ± 0.03	14.52 ± 0.03	14.84 ± 0.03

ую для КМФО **II**. Этим объясняются более высокие значения D_{Ln} при экстракции РЗЭ(III) из разбавленных растворов HNO_3 в системе с соединением **1б** по сравнению с КМФО **II** (рис. 7). Поскольку соединение **1б** экстрагирует HNO_3 и HTf_2N в большей степени, чем КМФО **II**, величина $D_{\text{Ln}}(\text{1б})/D_{\text{Ln}}(\text{II})$ уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что введение в амидную часть молекулы КМФО дополнительной координирующей группы $\text{P}=\text{O}$ приводит к увеличению эффективности экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов, что особенно заметно проявляется в системах с ИЖ – бис[(трифторметил)сульфонил]имидом 1-бутил-3-метилимидазолия при низкой концентрации HNO_3 . Однако такая модификация молекулы экстрагента мало влияет на изменение эффективности экстракции U(VI) из азотнокислых растворов и приводит к значительному снижению степени экстракции Th(IV).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2019 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН. ЯМР-исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН и Центра коллективного пользования НКЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M. et al. // *Geochem. Int.* 2016. V. 54. № 13. P. 1156. <https://doi.org/10.1134/S0016702916130115>
2. Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 9. P. 943. <https://doi.org/10.1070/RCR4588>
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 7229. <https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
4. Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 123. <https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>
5. Werner E.J., Biros S.M. // *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. P. 2067.
6. Patterson M.G., Mulville A.K., Connor E.K. et al. // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 14318.
7. Coburn K.M., Hardy D.A., Patterson M.G. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. V. 449. P. 96.

8. *Sartain H.T., McGraw S.N., Lawrence C.L.* // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 426. P. 126.
9. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // Radiochim. Acta. 2019. V. 107. P. 931.
10. *Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
11. *Медведь Т.Я., Чмутова М.К., Нестерова Н.П. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 9. С. 2121.
12. *Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E. et al.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. V. 4. № 1. P. 61.
13. *Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. V. 4. № 3. P. 449.
14. *Чмутова М.К., Иванова Л.А., Кочеткова Н.Е. и др.* // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 422.
15. *Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др.* // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 430.
16. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 4. С. 336.
17. *Rosario-Amorin D., Ouizem S., Dickie D.A. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 3063.
18. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бондаренко Н.А.* // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 2. С. 158.
19. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V. et al.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2010. V. 28. № 5. P. 579.
20. *Rozen. A.M., Krupnov B.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 11. P. 973. [*Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.] <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
21. *Литвина М.Н., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И.* // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 6. С. 525.
22. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др.* // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 51.
23. *Власов В.С., Розен А.М.* // Радиохимия. 1988. Т. 30. № 1. С. 146.
24. *Розен А.М., Никифоров А.С., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 667.
25. *Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Киселева Р.Н. и др.* // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 50.
26. *Naganawa H., Suzuki H., Tachimori S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 2509.
27. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 2. С. 153.
28. *Suzuki H., Naganawa H., Tachimori S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 726.
29. *Rais J., Tachimori S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1994. V. 188. № 2. P. 157.
30. *Visser A.E., Rogers R.D.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 171. P. 109.
31. *Dietz M.L.* // Sep. Sci. Technol. 2006. V. 41. P. 2047.
32. *Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M.* // Anal. Sci. 2003. V. 19. P. 1097. <https://doi.org/10.2116/analsci.19.1097>
33. *Kolarik Z.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2013. V. 31. P. 24. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589>
34. *Billard I.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2013. V. 43. Chapter 256. P. 213.
35. *Shkrob I.A., Marin T.W., Jensen M.P.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 3641. <https://doi.org/10.1021/ie4036719>
36. *Mohapatra P.K.* // Chem. Prod. Proc. Model. 2015. V. 10. P. 135.
37. *Gupta N.K.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 269. P. 72.
38. *Hawkins C.A., Momen M.A., Dietz M.L.* // Sep. Sci. Technol. 2018. V. 53. P. 1820. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1302478>
39. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 4. С. 314.
40. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Boltoeva M. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 164. P. 97.
41. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1297. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100164>