

УДК 542.61:546.65/66

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫХ КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДОВ И ДИНОНИЛНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ¹

© 2020 г. А. Н. Туранов^a, В. К. Карандашев^{b, *}, О. И. Артюшин^c, Е. В. Шарова^c, В. А. Хвостиков^b

^aИнститут физики твердого тела РАН,

ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,

ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

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

Поступила в редакцию 31.01.2020 г.

После доработки 02.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Изучено межфазное распределение La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y между водными растворами HNO₃ и растворами бинарных экстрагентов, полученных взаимодействием эквимольных количеств диалкиламинопроизводных карбамоилметилфосфиноксидов и динонилнафталинсульфокислоты в органических растворителях. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов, рассмотрено влияние концентрации HNO₃ в водной фазе и природы органического растворителя на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. При образовании экстрагируемых комплексов РЗЭ(III) катионная часть бинарного экстрагента обеспечивает координационную сольватацию ионов РЗЭ(III), а анионная часть — их высокую гидрофобность, что способствует эффективному переходу ионов металлов в органическую фазу.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, карбамоилметилфосфиноксиды, динонилнафталинсульфонаты, ионные жидкости

DOI: 10.31857/S0044457X20080188

ВВЕДЕНИЕ

Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) из растворов, полученных при переработке отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения [2–9], диамида малоновой [10], дигликолевой [11] и N-гетероциклических карбоновых кислот [12], фосфорорганические кислоты [13], соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) [14], а также бинарные экстрагенты — соли аминов и ЧАО с анионами органических кислот [15–21]. Последние можно классифицировать как функционализированные ионные жидкости (ФИЖ), анионная

часть которых участвует в комплексообразовании с ионом металла. В последнее время вырос интерес к использованию ФИЖ в экстракционной практике концентрирования и разделения актинидов и РЗЭ(III) [22].

Исследованы экстракционные свойства ФИЖ, синтезированных путем введения тиоэфирных [23], моноаза-краун-эфирных [24], фосфорильных [25], каликсарен-фосфиноксидных [26], малонамидных [27], дигликольамидных [28], карбамоилметилфосфиноксидных (КМФО) [29–31] и других координирующих групп в катионную (1-алкил-3-метилимидазолиевую) часть молекулы ионной жидкости. В качестве анионной части таких ФИЖ в большинстве случаев выступают анионы гексафторфосфата или бис[(трифторметил)сульфонил]имида.

Цель настоящей работы — исследование экстракции ионов РЗЭ(III) из растворов азотной кислоты растворами бинарных экстрагентов на

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X20080188 для авторизованных пользователей.

основе катиона диалкиламинопроизводных КМФО L¹ и L² и аниона динонилнафталинсульфо-кислоты.

L¹L²

L

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описанное нами ранее соединение L получали взаимодействием этилового эфира дифенилфосфорилуксусной кислоты с *n*-нониламином при нагревании в растворе этанола [32]. Соединения L¹ и L² получали аналогично с использованием 3-(диэтиламино)пропиламина-1 и 2-(диметиламино)этиламина-1 соответственно. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV 300.

N-(3-(диэтиламино)пропил)амид дифенилфосфорилуксусной кислоты (L¹). Выход 60%, $t_{\text{пл}} = 140\text{--}141^\circ\text{C}$ (толуол). ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д., J, Гц: 7.85–7.75 м, 4H (*m*-CH в Ph); 7.75–7.45 м, 7H (*o*- и *n*-CH в Ph + NH); 3.34 д, ²J_{P-H} = 12.0, 2H, P–CH₂; 3.28 т, ³J_{H-H} = 6.0, NHCH₂; 2.48 кв, ³J_{H-H} = 6.0, 4H, N–CH₂; 2.41 т, ³J_{H-H} = 6.0, 2H, CH₂–NEt₂; 1.59 пентет, ³J_{H-H} = 6.0, 2H, CH₂–CH₂–CH₂; 1.01 т, ³J_{H-H} = 6.0, 6H, CH₃. ЯМР ³¹P (121 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 29.43 с.

	C	H	N
Найдено, %:	67.74;	7.77;	7.52.
Для C ₂₁ H ₂₉ N ₂ O ₂ P			
вычислено, %:	67.72;	7.85;	7.52.

N-(2-(диметиламино)этил)амид дифенилфосфорилуксусной кислоты (L²). Выход 61%, $t_{\text{пл}} = 151\text{--}152^\circ\text{C}$ (ацетонитрил). ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д., J, Гц: 7.90–7.75 м, 4H (*m*-CH в Ph); 7.75–7.55 м, 7H (*o*- и *n*-CH в Ph + NH); 3.38 д, ²J_{P-H} = 12.0, 2H, P–CH₂; 3.33 т, ³J_{H-H} = 6.0, NHCH₂; 2.38 кв, ³J_{H-H} = 6.0, 2H, N–CH₂; 2.25 с, 6H, NMe₂. ЯМР ³¹P (121 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 29.21 с. ИК, ν, см⁻¹: 3269 (NH), 3081 (NH), 1663 (C=O), 1564 (C–N), 1185 (P=O).

	C	H	N	P
Найдено, %:	65.35;	7.05;	8.44;	9.39.
Для C ₁₈ H ₂₃ N ₂ O ₂ P				
вычислено, %:	65.44;	7.02;	8.48;	9.38.

Динонилнафталинсульфо-кислоту (ДННСК, Sigma-Aldrich) очищали по методике [33]. Растворы бинарных экстрагентов получали растворением эквимольных количеств L¹ или L² и ДННСК в органическом растворителе с последующей промывкой водой. В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, *o*-ксилол и хлороформ марки “х.ч.” без дополнительной очистки. Исходные водные растворы с содержанием каждого из РЗЭ(III) 2×10^{-6} моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением раствора HNO₃ до требуемой концентрации. Используемые реактивы соответствовали марке “х. ч.”.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $21 \pm 2^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью вращения 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения РЗЭ(III) (D_{Ln}). Разделение фаз после экстракции проводили центрифугированием.

Концентрацию РЗЭ в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно-связанной плазме (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Scientific, США). Концентрацию элементов в органической фазе определяли по уравнению материального баланса. Величину D_{Ln} рассчитывали как отношение концентраций элементов в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения D_{Ln} не превышала 5%. Концентрацию HNO₃ в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения L¹ и L² содержат в своей структуре бидентатный координирующий фрагмент Ph₂P(O)CH₂C(O)NH– и аминогруппу, присоединенную к амидному атому азота через алкиленовый мостик, что отличает их от КМФО L. Для оценки возможности участия аминогруппы в комплексообразовании с ионами Ln³⁺ исследована экстракция РЗЭ(III) из растворов нитрата аммония растворами соединений L, L¹ и L² в дихлорэтаноле. Установлено, что соединения L¹ и L² экстрагируют ионы РЗЭ(III) более эффективно, чем КМФО L (рис. 1). Это может быть связано с участием атома азота аминогруппы в комплексообразовании с ионами Ln³⁺. Эффективность экстракции РЗЭ(III) соединениями L¹ и L² возраста-

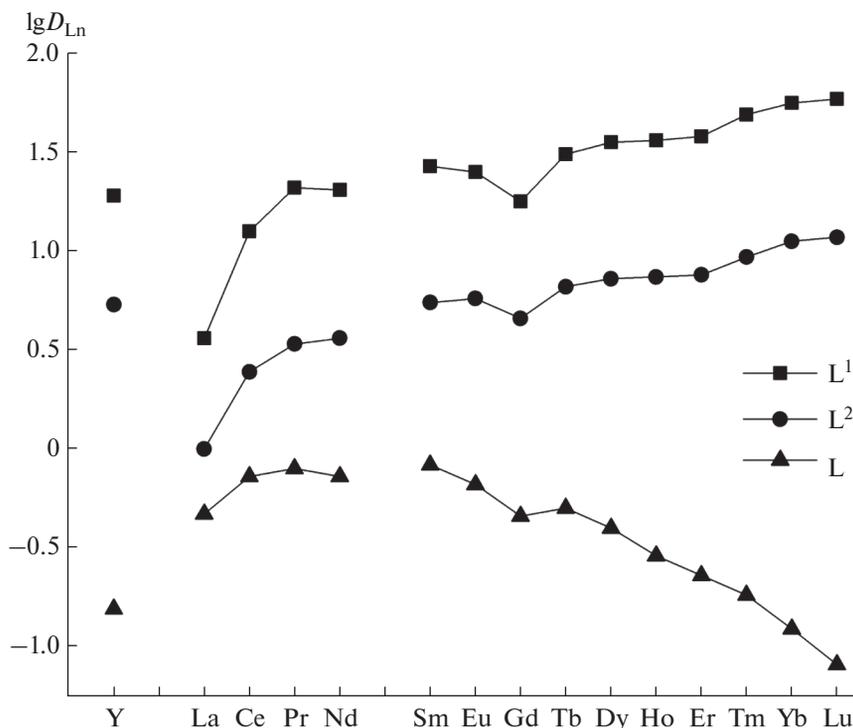


Рис. 1. Экстракция РЗЭ(III) и Y(III) из 4 М растворов NH_4NO_3 0.05 М растворами соединений L, L^1 и L^2 в дихлорэтане.

ет от La(III) к Lu(III) по мере увеличения атомного номера (Z) элемента. Противоположный характер зависимости $\lg D_{Ln}-Z$ наблюдается при экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО L, что может быть связано с различным характером координации ионов Ln^{3+} с КМФО L и лигандами L^1 , L^2 . Различие в экстракционной способности КМФО L и L^1 или L^2 возрастает мере увеличения Z .

Экстракционная способность соединений L^1 и L^2 резко падает в системе с азотной кислотой, что связано с протонированием атомов азота аминогрупп и переходом солей $L^1\text{HNO}_3$ и $L^2\text{HNO}_3$ в водную фазу. Однако при взаимодействии L^1 и L^2 с ДННСК в органической фазе образуются бинарные экстрагенты $L^1\text{HA}$ и $L^2\text{HA}$ по уравнениям:



где A^- – анион ДННСК. Высокая гидрофобность аниона ДННСК определяет незначительный переход компонентов этих бинарных экстрагентов в водную фазу.

Бинарные экстрагенты $L^1\text{HA}$ и $L^2\text{HA}$ эффективно экстрагируют ионы РЗЭ(III) из растворов азотной кислоты низкой и умеренной концентрации. В сопоставимых условиях величины D_{Ln} при экстракции раствором $L^1\text{HA}$ несколько выше,

чем при экстракции $L^2\text{HA}$ (рис. 2), что может быть связано с более высокой гидрофобностью соединения L^1 – компонента бинарного экстрагента. В этих условиях ДННСК экстрагирует РЗЭ(III) менее эффективно, чем бинарные экстрагенты на ее основе, а соединения L^1 и L^2 практически не экстрагируют РЗЭ(III) ($D_{Ln} < 10^{-2}$) вследствие их полного перехода в водную фазу. Эффективность экстракции РЗЭ(III) бинарными экстрагентами снижается от La(III) к Lu(III) по мере увеличения Z . Положение Y(III) в ряду РЗЭ(III) между Ho(III) и Er(III) соответствует близости их ионных радиусов [34]. Аналогичный характер зависимости $\lg D_{Ln}-Z$ наблюдался при экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами КМФО [35, 36]. Можно предположить, что, в отличие от экстракции РЗЭ(III) соединениями L^1 и L^2 из растворов нитрата аммония, при экстракции бинарными экстрагентами $L^1\text{HA}$ и $L^2\text{HA}$ из растворов HNO_3 в комплексообразовании с ионами Ln^{3+} участвует только бидентатный комплексообразующий фрагмент $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$ – бинарных экстрагентов. При образовании экстрагируемых комплексов РЗЭ(III) катионная часть бинарного экстрагента обеспечивает координационную сольватацию ионов Ln^{3+} , а анионная часть – их высокую гидрофобность, что способствует эффективному переходу ионов металлов в органическую фазу. Би-

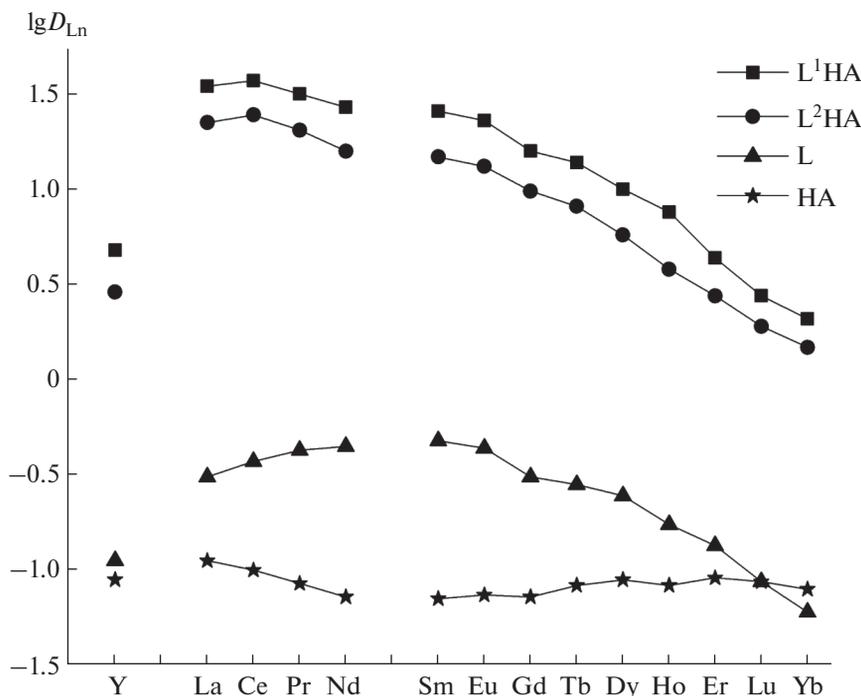


Рис. 2. Экстракция РЗЭ(III) и Y(III) из 3 М растворов HNO_3 0.05 М растворами КМФО L, ДННСК и бинарных экстрагентов L^1HA и L^2HA в дихлорэтане.

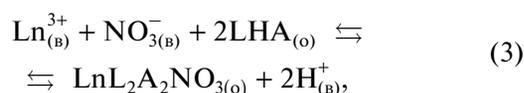
нарные экстрагенты L^1HA и L^2HA значительно превосходят КМФО L по своей экстракционной способности к ионам РЗЭ(III) (рис. 2).

Величина фактора разделения La(III) и Lu(III) $\beta_{La/Lu} = D_{La}/D_{Lu}$ при экстракции растворами бинарных экстрагентов в дихлорэтане ($\beta_{La/Lu} = 32.3$ и 28.2 для L^1HA и L^2HA соответственно) превышает таковую в системе ДННСК–дихлорэтан ($\beta_{La/Lu} = 0.64$). Это свидетельствует о значительном повышении селективности экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами бинарных экстрагентов.

При постоянной исходной концентрации бинарного экстрагента в органической фазе увеличение концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе сопровождается снижением D_{Ln} (рис. S1). В исследованном диапазоне концентраций HNO_3 угловой наклон зависимости $\lg D_{Ln} - \lg[HNO_3]$ близок к -2 для всех РЗЭ(III), что указывает на переход двух ионов H^+ в водную фазу в процессе экстракции.

Стехиометрическое соотношение РЗЭ(III) : бинарный экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. При постоянной концентрации HNO_3 в водной фазе угловой наклон зависимостей $\lg D_{Ln} - \lg[L^1HA]$ близок к 2 (рис. S2). В виде комплексов такой же стехиометрии ионы РЗЭ(III) экстрагируются растворами бинарного экстрагента L^2HA (рис. S3).

Процесс экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами бинарных экстрагентов может быть описан уравнением:



где символы (в) и (о) относятся к компонентам водной и органической фаз соответственно.

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на экстракцию РЗЭ(III) растворами КМФО [37, 38]. При экстракции 0.05 М растворами L^2HA в органических растворителях из 1 М раствора HNO_3 величины D_{Ln} возрастают в ряду хлороформ < *o*-ксилол < < 1,2-дихлорэтан (рис. 3). Отметим, что в системе с бинарным экстрагентом изменение полярности и сольватирующей способности органического разбавителя оказывает значительно меньшее влияние на эффективность экстракции РЗЭ(III), чем в системах с нейтральными КМФО. В системе с L^2HA переход от *o*-ксилола к дихлорэтану сопровождается ростом величины D_{Eu} в 4 раза, тогда как при экстракции нейтральными КМФО D_{Eu} возрастает в 50 раз [39]. Это может быть связано с более высокой гидрофобностью комплексов $LnL_2A_2NO_3$ по сравнению с таковой для координационно-сольватированных нитратов РЗЭ(III), экстрагируемых нейтральными КМФО. Подавление экстракции при использовании хлорофор-

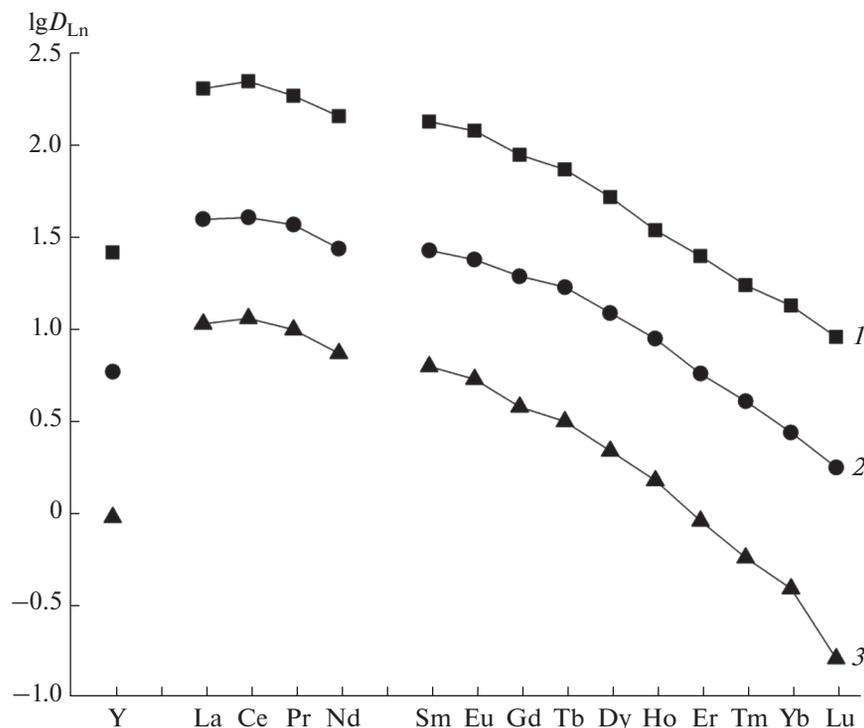


Рис. 3. Экстракция РЗЭ(III) и Y(III) из 1 М растворов HNO_3 0.05 М растворами бинарного экстрагента $\text{L}^1\text{НА}$ в дихлорэтане (1), *o*-ксилоле (2) и хлороформе (3).

ма в качестве растворителя связано, по-видимому, с сольватацией донорных центров молекулы экстрагента в результате образования водородных связей $\text{P}=\text{O}\cdots\text{HCCl}_3$, приводящей к снижению активности бинарного экстрагента в органической фазе.

Представленные данные показали, что бинарные экстрагенты, полученные взаимодействием эквимольных количеств диалкиламинопроизводных карбамоилметилфосфиноксидов и динонилнафталинсульфонокислоты в органических растворителях, эффективно экстрагируют ионы РЗЭ(III) из азотнокислых растворов. При образовании экстрагируемых комплексов РЗЭ(III) катионная часть бинарного экстрагента обеспечивает координационную сольватацию ионов Ln^{3+} , а анионная часть — их высокую гидрофобность, что способствует эффективному переходу ионов металлов в органическую фазу.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2020 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Fig. S1. Влияние концентрации HNO_3 в водной фазе на извлечение РЗЭ(III) 0.05 М растворами $\text{L}^1\text{НА}$ в 1,2-дихлорэтане.

Fig. S2. Влияние концентрации бинарного экстрагента $\text{L}^1\text{НА}$ в 1,2-дихлорэтане на извлечение РЗЭ(III) из 1 М растворов HNO_3 .

Fig. S3. Влияние концентрации бинарного экстрагента $\text{L}^2\text{НА}$ в 1,2-дихлорэтане на извлечение РЗЭ(III) из 1 М растворов HNO_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N.* // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. № 5. P. 319.
<https://doi.org/10.10016/j.mencom.2015.09.001>
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., Biroš 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. *Nigond L., Condaamines N., Cordier P.Y. et al.* // *Sep. Sci. Technol.* 1995. V. 30. P. 2075.
11. *Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 1751.
12. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Ткаченко Л.И.* // *Радиохимия.* 2014. Т. 56. С. 481.
13. *Nash K.L.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. V. 33. P. 1.
14. *Степанов С.И., Чекмарев А.М.* Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 204. 347 с.
15. *Холькин А.И., Кузьмин В.И.* // *Журн. неорган. химии.* 1982. Т. 27. № 8. С. 2070.
16. *Kholkin A.I., Pashkov G.L., Fleitlich I.Yu. et al.* // *Hydrometallurgy.* 1994. V. 36. P. 109.
17. *Kholkin A.I., Belova V.V., Pashkov G.L. et al.* // *J. Mol. Liq.* 1999. V. 82. P.
18. *Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Payrtman A.K.* // *Hydrometallurgy.* 2009. V. 97. P. 198.
19. *Belova V.V., Martynova M.M., Tsareva Yu.V. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 293. Article 111568. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111568>
20. *Belova V.V., Martynova M.M., Vaulin V.E., Vaulin D.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1059. <https://doi.org/10.1134/S0036023619080023>
21. *Сафиуллина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 12. С. 1659.
22. *Fei Z., Geldbach T.J., Zhao D., Dyson P.J.* // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. P. 2122.
23. *Visser A.E., Swatloski R.P., Mayton R. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 2523.
24. *Luo H., Dai S., Bonnesen P.V., Buchanan A.C.* // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 418. P. 195.
25. *Ouadi A., Klimchuk O., Gaillard C., Billard I.* // *Green Chem.* 2007. V. 9. P. 1160.
26. *Miroshnichenko S., Ternova D., Billard I. et al.* // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 2011. V. 186. P. 903.
27. *Bonaffe-Moity M., Ouadi A., Mazan V. et al.* // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 7526.
28. *Mohapatra P.K., Sengupta A., Iqbal M. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. P. 3230.
29. *Odinets I.L., Sharova E.V., Artyushin O.I. et al.* // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 4170.
30. *Mohapatra P.K., Kandwal P., Iqbal M. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 4343.
31. *Ternova D., Ouadi A., Mazan V. et al.* // *J. Solution Chem.* 2018. V. 47. P. 1309.
32. *Артюшин О.И., Шарова Е.В., Одиноц И.Л. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. Т. 53. № 11. С. 2394.
33. *Danesi P. R., Chiarizia R., Scibona G.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. P. 3926.
34. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr.* 1976. V. A32. P. 751.
35. *Литвина М.Н., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И.* // *Радиохимия.* 1996. Т. 38. № 6. С. 525.
36. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др.* // *Цветные металлы.* 2012. № 3. С. 51.
37. *Розен А.М., Никифоров А.С., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // *Докл. АН СССР.* 1986. Т. 286. № 3. С. 667.
38. *Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Киселева Р.Н. и др.* // *Радиохимия.* 1993. Т. 35. № 1. С. 50.
39. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н., Хвостиков В.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 6. С. 668.