

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

© 2021 г. А. Н. Туранов^{a,*}, В. К. Карапашев^б, О. И. Артюшин^б,
Е. В. Шарова^б, В. А. Хвостиков^б

^a Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 2;
*e-mail: turanov@issp.ac.ru

^б Институт проблем технологий микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 6

^в Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова 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 азотокислых 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, CH_2Ph) 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 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 азотокислых 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 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHAlk}$ (Alk = 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 азотокислых растворов эти соединения не уступают своим *N,N*-диалкилзамещенным аналогам, существенно выигрывая у них в синтетической доступности [4]. Методами ЯМР ^{31}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-диалкилкарбамоилметилfosфорильные 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 дифенилfosфорилуксусной 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 метилалкилимида – 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 HNO₃ 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 дифенилfosфорилуксусной 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 HNO₃ и органической фазой, содержащей бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимида и соединения I–III, отличающиеся природой заместителей при атомах азота



Проведено сопоставление эффективности экстракции ионов металлов этими соединениями и КМФО Ph₂P(O)CH₂C(O)NBu₂ (IV) [19] в системах с ИЖ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–III получены известным методом [4, 20]. Ионную жидкость бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимида (bmimTf₂N) (Merck), литиевую соль бис[(трифторметил)сульфонил]имида (LiTf₂N) (Sigma–Aldrich) и 1,2-дихлорэтан марки х.ч. использовали без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов и bmimTf₂N в дихлорэтане готовили по точным вескам.

Распределение ионов РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.1–7.0 моль/л HNO₃. Исходная концентрация каждого из элементов составляла 2×10⁻⁶ моль/л. Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертymi пробками при температуре 22 ± 1°C 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 связанный 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 оксиэтилиден-дифосфоновой кислоты, коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HNO₃ в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH. Концентрацию ионов Tf₂N[−] в водных растворах определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанный плазме с использованием спектрометра ICAP-61 (Thermo Jarrel Ash, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно установлено, что растворы bmimTf₂N в дихлорэтане не экстрагируют РЗЭ(III),

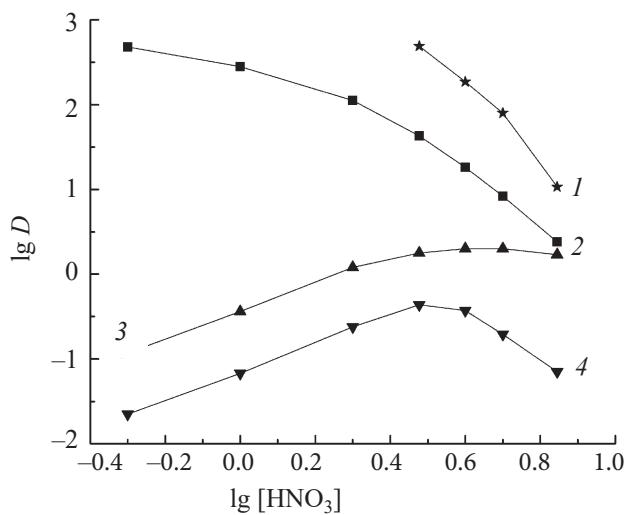


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U (1, 3) и Eu (2, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами соединения I в дихлорэтане (3, 4) и дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л $bmimTf_2N$ (1, 2). Концентрация КМФО I, моль/л: 1–3 – 0.01, 4 – 0.05.

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 $bmimTf_2N$, происходит значительное увеличение извлечения этих элементов в органическую фазу (рис. 1). Наблюдаемый синергетический эффект, по-видимому, связан с вхождением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, приводящим к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV).

Присутствие $bmimTf_2N$ в органической фазе существенно изменяет характер зависимости эффективности экстракции Eu(III) и U(VI) растворами соединения I от концентрации HNO_3 в водной фазе (рис. 1). В присутствии ИЖ наблюдается снижение D_{Eu} и D_U с ростом $[HNO_3]$, которое отмечалось ранее и при экстракции растворами КМФО [18, 19] и других нейтральных экстрагентов [22, 23] в ИЖ. Такой характер зависимости $D - [HNO_3]$ может быть связан со снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе вследствие взаимодействия КМФО как с HNO_3 , так и с HTf_2N , присутствующей в равновесной водной фазе вследствие заметного перехода ионов ИЖ в водную фазу [24]. Другой причиной снижения D_{Eu} и D_U в системе с

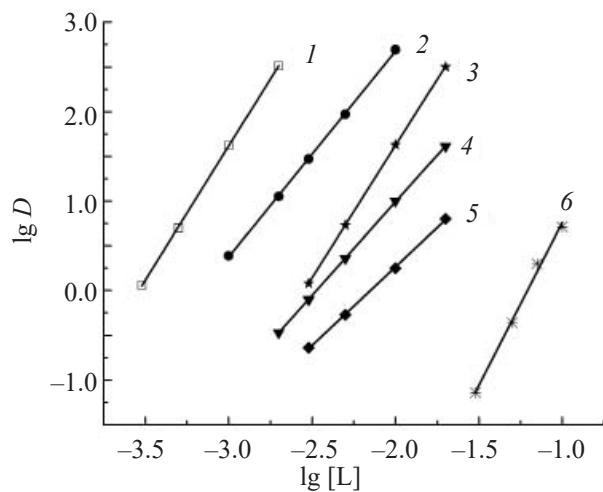


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Th (1, 4), U (2, 5) и Eu (3, 6) от концентрации соединения I в дихлорэтане (4–6) и дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л $bmimTf_2N$ (1–3), при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 .

ИЖ при увеличении $[HNO_3]$ может быть снижение концентрации аниона Tf_2N^- в водной фазе вследствие подавления диссоциации HTf_2N ($K_a = 0.7$ [25]) по мере увеличения кислотности водной фазы, а также увеличение концентрации нитратных комплексов извлекаемых элементов в водной фазе с ростом концентрации 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 $[HNO_3]$, однако синергизм наблюдается даже в сильнокислых средах (рис. 1).

Стехиометрическое соотношение металлов : 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 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 дихлорэтане из растворов LiTf_2N

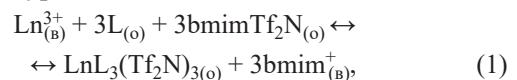
РЗЭ	$\lg K_{Ln}(\text{IV})$ [31]	$\lg K_{Ln}(\text{I})$	$\lg K_{Ln}(\text{II})$	$\lg K_{Ln}(\text{III})$
La	16.70 ± 0.03	15.87 ± 0.03	14.01 ± 0.03	12.43 ± 0.03
Ce	17.05 ± 0.03	16.17 ± 0.03	14.34 ± 0.03	12.82 ± 0.03
Pr	17.19 ± 0.03	16.23 ± 0.04	14.43 ± 0.04	12.95 ± 0.04
Nd	17.16 ± 0.03	16.22 ± 0.04	14.43 ± 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 дихлорэтане 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 дихлорэтане [26], а также при экстракции Am(III) растворами КМФО $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ 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 дихлорэтане 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.

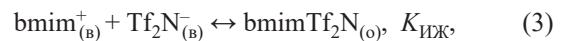
Процесс экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО (L) в присутствии ИЖ в органической фазе может быть описан уравнением



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

$$K_{ex} = [\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3]_{(o)}[\text{Ln}^{3+}]_{(B)}^{-1}[\text{L}]_{(o)}^{-3}[\text{bmimTf}_2\text{N}]_{(o)}^{-3}[\text{bmim}^+]_{(B)}^3. \quad (2)$$

С учетом распределения ИЖ между фазами



$$K_{ex} = [\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3]_{(o)}[\text{Ln}^{3+}]_{(B)}^{-1}[\text{L}]_{(o)}^{-3}K_{IJ}^{-1}[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(B)}^3 = K_{Ln}K_{IJ}^{-3}, \quad (4)$$

где $K_{Ln} = [\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3]_{(o)}[\text{Ln}^{3+}]_{(B)}^{-1}[\text{L}]_{(o)}^{-3}[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(B)}^3$ – константа экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО в дихлорэтане из растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , которая характеризует устойчивость комплексов $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$. 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

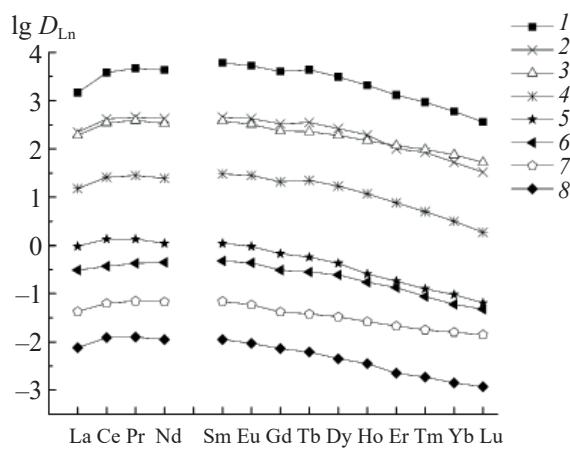


Рис. 3. Экстракция РЗЭ(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 растворами 0.05 моль/л соединения I (1, 6), II (2, 7), III (4, 8) и IV (3, 5) [17] в дихлорэтане (5–8) и дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N (1–4).

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 дихлорэтане из растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , рассмотрена зависимость D_{Ln} от концентрации ионов Tf_2N^- в водной фазе при постоянной концентрации КМФО I–III 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 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 Tf_2N^- , растворами КМФО в виде комплексов $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$. Константы экстракции РЗЭ(III), рассчитанные по уравнению

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

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

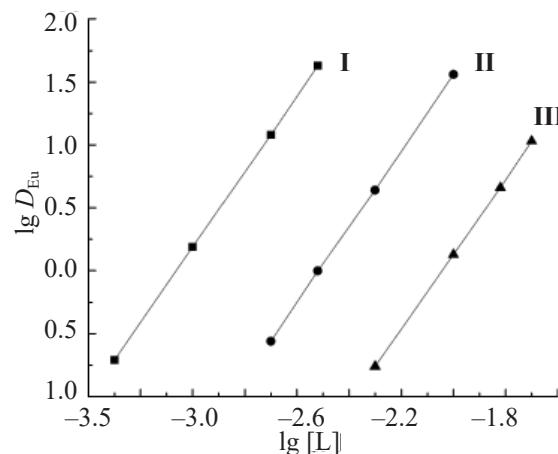


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Eu от концентрации соединений I–III в дихлорэтане при экстракции из раствора 0.005 моль/л LiTf_2N .

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 HNO_3 растворами 0.005 моль/л КМФО I–IV в дихлорэтане, содержащем 0.01 моль/л ИЖ, величины D_{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 HNO_3 и HTf_2N , что приводит к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе. Экстракция HTf_2N растворами КМФО может быть описана уравнением



а константа экстракции выражена как

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

Концентрационные константы экстракции HTf_2N растворами КМФО в дихлорэтане рассчитаны исходя из данных по зависимости коэффициента распределения иона Tf_2N^- от концентрации экстрак-

гента в органической фазе (рис. 5). Предварительно установлено, что в условиях эксперимента ионы Li^+ и 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 HTf_2N возрастает в ряду соединений **III < II < I < 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_{Ln} от концентрации компонентов органической и водной фаз при экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО в присутствии ИЖ из азотнокислых растворов может быть выражена как

$$D_{\text{Ln}} = K_{\text{Ln}}[L]^3 \cdot f^{-3} [\text{Tf}_2\text{N}^-]_B^3, \quad (8)$$

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 HNO_3 и HTf_2N . 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 HNO_3 и HTf_2N , а также концентрации HNO_3 и ионов Tf_2N^- 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 HNO_3 и HTf_2N в большей степени, чем КМФО **I**, с ростом концентрации HNO_3 величина отношения $f^3(\text{I})/f^3(\text{IV})$ сильно уменьшается. Это ведет к тому, что КМФО **IV** в присутствии bmimTf_2N экстрагирует РЗЭ(III) из растворов 3 моль/л 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)карбамоилметилfosфиноксидов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHC}_9\text{H}_{19}$ (где $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$, Ph, CH_2Ph) значи-

Таблица 2. Константы экстракции HTf_2N ($K_{\text{HTf}_2\text{N}}$) и HNO_3 ($K_{\text{HNO}_3(1)}$, $K_{\text{HNO}_3(2)}$) растворами КМФО **I–IV** в дихлорэтане

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

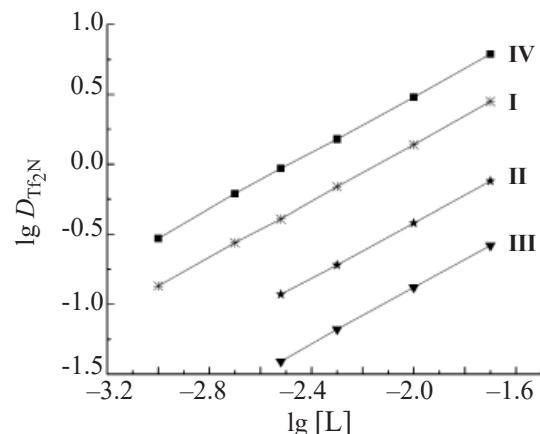


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения аниона Tf_2N^- от концентрации соединений **I–IV** в дихлорэтане при экстракции из раствора 0.001 моль/л LiTf_2N , содержащего 0.1 моль/л HCl .

тельно возрастает в присутствии ионной жидкости bmimTf_2N . Экстракционная способность этих соединений изменяется в широких пределах в зависимости от природы заместителей при атомах азота. В системе с bmimTf_2N эффективность экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами КМФО зависит не только от координационной способности этих экстрагентов, но и их способности экстрагировать HNO_3 и HTf_2N . 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 bmimTf_2N 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. Мастрюкова 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., Карапашев В.К., Баулин В.Е. // ЖХХ. 2008. Т. 53, № 6. С. 1045–1050.
16. Туранов А.Н., Карапашев 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., Карапашев 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., Карапашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н. // ЖХХ. 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., Boltoeva 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., Карапашев 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., Карапашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 153–158.