

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ФОСФОРИЛ-  
И КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОДАНДОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ  
ЛАНТАНОИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ  
В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ –  
бис[(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ]ИМИДА  
1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

© 2024 г. А. Н. Туранов<sup>a</sup>, В. К. Карапашев<sup>b</sup>, \*, А. В. Харламов<sup>c</sup>, Н. А. Бондаренко<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Академика Осипьяна, 2,  
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>b</sup> Институт проблем проблем технологий микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, ул. Академика Осипьяна, 6,  
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>c</sup> ООО “ВОДЭКО”, ул. 1-я Вольская, 31, Москва, 111674 Россия

<sup>d</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва,  
123182 Россия

\*e-mail: karan@iptm.ru

Поступила в редакцию 08.06.2024 г.

После доработки 08.08.2024 г.

Принята к публикации 09.08.2024 г.

Изучено межфазное распределение ионов лантаноидов(III) между водными растворами  $\text{HNO}_3$  и растворами тетрабутилдигликольамида  $\text{Bu}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$  (1), соединений  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$ , где  $\text{R} = \text{Bu}$  (2),  $\text{Ph}$  (3), и фосфорилсодержащих подандов  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}'_2$ , где  $\text{R} = \text{R}' = \text{Bu}$  (4);  $\text{R} = \text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$  (5);  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$  (6), в 1,2-дихлорэтане и ионной жидкости – бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилиимида. Установлено, что экстракция ионов металлов значительно возрастает в присутствии ионной жидкости в органической фазе. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов, рассмотрено влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе и строения экстрагента на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу.

**Ключевые слова:** экстракция, лантаноиды, фосфорил- и карбонилсодержащие поданды, ионная жидкость

**DOI:** 10.31857/S0044457X24110103, **EDN:** JKNLZD

## ВВЕДЕНИЕ

С развитием атомной энергетики возрастает актуальность решения экологических проблем, связанных с переработкой радиоактивных отходов. Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актиноидов и лантаноидов в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полидентатные нейтральные экстрагенты [2–6], в том числе замещенные диоксиды алкилендиfosфинов [7] и оксиды (диалкилкарбамоилме-

тил)диарилфосфинов (**КМФО**) [8, 9]. Замена в молекулах этих соединений алкильных заместителей при атомах фосфора на арильные приводит к резкому возрастанию экстракционной способности по отношению к актиноидам и лантаноидам в азотнокислых средах, что связано с проявлением эффекта аномального арильного упрочнения (**ААУ**) экстрагируемых комплексов [7].

В последнее время вырос интерес к использованию амидных экстрагентов при экстракции актиноидов и лантаноидов, что связано с большей устойчивостью таких реагентов к гидролизу и радиолизу по сравнению с фосфорогани-

ческими соединениями [10]. Экстракция U(VI), Am(III) и Eu(III) резко возрастает при переходе от монодентатных амидов карбоновых кислот  $RC(O)NR'R''$  к бидентатным малонамидам  $(RR'NCO)2CHR''$  [10]. Замена метиленового мостика в молекулах малонамидов на фрагмент  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$  приводит к резкому увеличению экстракционной способности таких карбонилсодержащих подандов (или дигликольамидов) по отношению к ионам металлов [11]. Влияние структуры дигликольамидов (ДГА) на их растворимость в органических растворителях и экстракционную способность в азотнокислых средах детально изучено в работах [11–15]. Показано, что при комплексообразовании с ионами лантаноидов(III) ДГА действуют как тридентатные лиганды [15].

Известно, что экстракционная способность бидентатных экстрагентов с метиленовым мостиком между координирующими группами возрастает в ряду  $R_2\text{NC(O)CH}_2\text{C(O)NR}_2 < R_2\text{NC(O)CH}_2\text{P(O)Ph}_2 < \text{Ph}_2\text{P(O)CH}_2\text{P(O)Ph}_2$  по мере увеличения числа фосфорильных групп в молекуле экстрагента [7]. Важно выяснить характер такой зависимости в ряду аналогичных соединений с фрагментом  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ , соединяющим координирующие  $\text{P=O}$ - и  $\text{C=O}$ -группы.

Использованию ионных жидкостей (ИЖ) в качестве несмешивающейся с водой фазы при экстракционном концентрировании и разделении ионов металлов уделяется большое внимание исследователей [16–23]. Показано, что экстракция актиноидов и лантаноидов(III) из слабокислых растворов  $\text{HNO}_3$  растворами ДГА в ИЖ – гексафторфосфатах и *бис*[(трифторметил)сульфонил]имидах 1-алкил-3-метилимидазолиев – значительно возрастает по сравнению с экстракцией растворами ДГА в традиционных органических растворителях [24, 25]. Установлено, что для эффективного извлечения U(VI) и лантаноидов(III) из растворов  $\text{HNO}_3$  достаточно даже относительно небольшой концентрации ИЖ в органической фазе, содержащей КМФО и ДГА [26–29].

Цель настоящей работы – исследование влияния последовательной замены карбамидных групп в молекуле  $\text{N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамида}$  (1) фосфорильными и влияния заместителей при атоме фосфора на эффективность экстракции лантаноидов(III) из

азотнокислых растворов растворами этих соединений в 1,2-дихлорэтане, а также в присутствии ИЖ – *бис*[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия. Для этого изучено распределение ионов лантаноидов(III) между водными растворами  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или  $\text{HNO}_3$  и растворами соединений 1–6 в трех средах: 1,2-дихлорэтане, в 1,2-дихлорэтане, содержащем ИЖ *бис*[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия, и в чистой ИЖ. Проведено сопоставление эффективности экстракции ионов металлов соединениями 1–6, диоксидом 7 и КМФО 8 [27].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез  $\text{N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамида}$  (1) [30], дигидрил- (2) и дифенил( $\text{N,N-дигидрилкарбамоилметоксиметил}$ )фосфиноксида (3), *бис*(дигидрилфосфинил)диметилового эфира (4),  $\alpha$ -дигидрилфосфинил- $\alpha'$ -дифенилфосфинилдиметилового эфира (5) и *бис*(дифенилфосфинил)-диметилового эфира (6) описаны в предыдущей работе [31]. Соединение  $\text{P,P',P'-тетрафенилтриметилендифосфиндиоксид}$  (7) [32] получено известными методами. *Бис*[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия ( $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ ) синтезирован и очищен согласно [33]. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки “х. ч.”. Растворы экстрагентов и ИЖ в органическом растворителе готовили по точным навескам.

Распределение ионов лантаноидов(III) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 3 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 0.005–7.0 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Исходные водные растворы содержали все Ln(III), кроме Pm; концентрация каждого из Ln(III) составляла  $2 \times 10^{-6}$  моль/л. Используемые реагенты соответствовали марке “х. ч.”.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертymi пробками при температуре  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Содержание лантаноидов(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизаци-

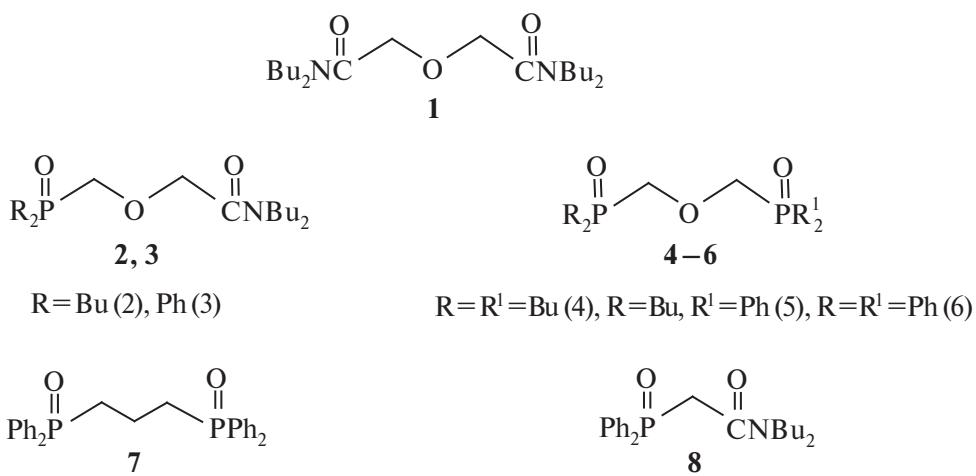


Схема 1.

ей пробы в индуктивно связанный плазме на масс-спектрометре XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице их исходных и равновесных концентраций в водной фазе. Когда эта разница была мала, содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0,1 моль/л оксиэтилиденифосфоновой кислоты.

Коэффициенты распределения лантаноидов(III) ( $D_{\text{Ln}}$ ) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%. Концентрацию  $\text{HNO}_3$  в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием стандартизованным раствором  $\text{NaOH}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставлена эффективность экстракции лантаноидов(III) растворами соединений **1–6** в 1,2-дихлорэтане из раствора 3 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . В этих условиях, когда можно пренебречь связыванием экстрагента с макропротоном системы,  $\text{N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамид}$  **1** экстрагирует лантаноиды(III) более эффективно, чем поданы **2–6** (рис. 1). Последовательная замена фенильных заместителей при атомах фосфора бутильными сопровождается ростом величины  $D_{\text{Ln}}$  в ряду фосфорилсодержащих поданов **6 < 5 < 4**. Соединение **2** с бутильными заместителями при атоме фосфора также экстрагирует ионы  $\text{Ln(III)}$  более эффективно, чем его фенильный аналог **3** (рис. 1). Это указывает на то, что для соединений с фрагментом  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$

между координирующими группами не наблюдается эффект ААУ при экстракции лантаноидов(III).

Наличие эфирного атома кислорода в молекуле поданда **6** не приводит к повышению экстракции ионов  $\text{Ln(III)}$  по сравнению с диоксидом **7**, это указывает на то, что эфирный атом кислорода не участвует в комплексообразовании лиганда **6** с ионами  $\text{Ln(III)}$ . Из данных рис. 1 видно, что фосфорилсодержащие поданы экстрагируют ионы  $\text{Ln(III)}$  из нейтральных нитратных растворов более эффективно, чем их аналоги с амидными группами. Замена в молекуле КМФО **8** метиленового мостика между координирующими группами на фрагмент  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$  сопровождается значительным снижением экстракционной способности поданда **3** по отношению к легким  $\text{Ln(III)}$ , однако тяжелые  $\text{Ln(III)}$  экстрагируются раствором КМФО **8** менее эффективно, чем соединением **3**.

При изучении влияния концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе на экстракцию  $\text{Ln(III)}$  раствором дигликольамида **1** в 1,2-дихлорэтане получена зависимость  $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$  с максимумом для легких  $\text{Ln(III)}$  (рис. 2). Такая зависимость соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов  $\text{Ln(III)}$  и связана с высаливающим действием ионов  $\text{NO}_3^-$  и связыванием экстрагента азотной кислотой, а также с изменением коэффициентов активности нитратов лантаноидов(III) в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$ . Положение максимума на кривой зависимости  $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$  смещается в область большей кислотности водной фазы по мере увеличения атомного номера ( $Z$ ) лантаноидов.

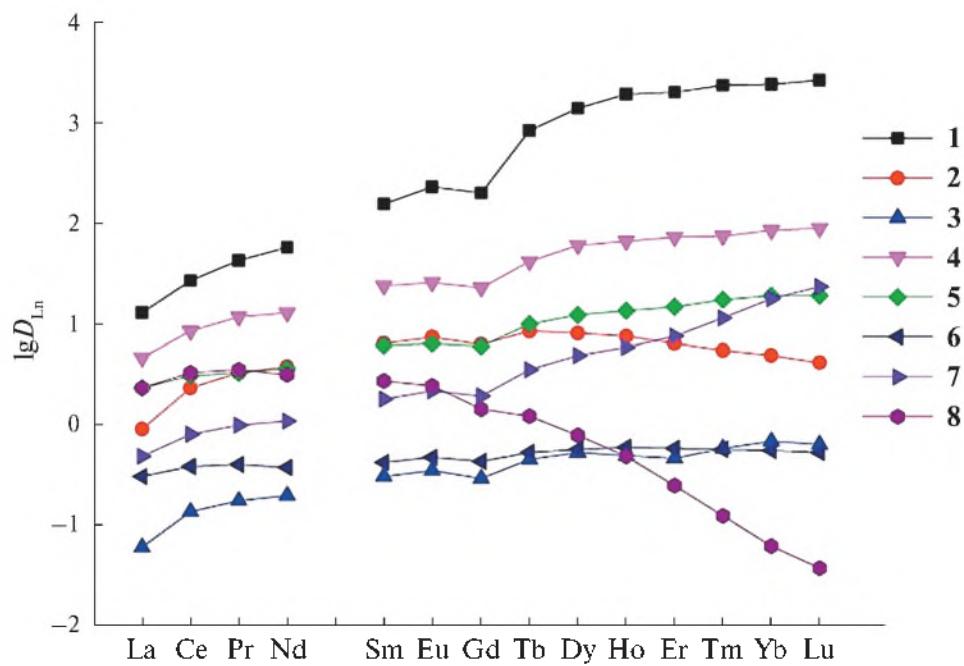


Рис. 1. Коеффициенты распределения лантаноидов(III) при экстракции из растворов 3 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  растворами 0.05 моль/л соединений 1–8 в 1,2-дихлорэтане.

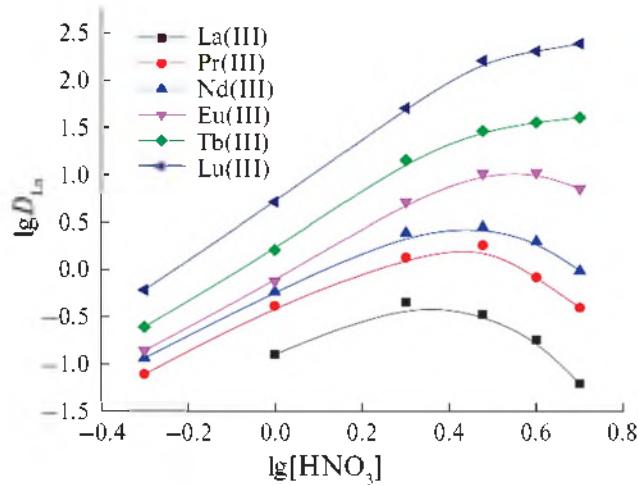


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения лантаноидов(III) от концентрации  $\text{HNO}_3$  в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения 1 в 1,2-дихлорэтане.

да. При экстракции  $\text{Tb}(\text{III})$ – $\text{Lu}(\text{III})$  наблюдается увеличение  $D_{\text{Ln}}$  во всем интервале концентраций  $\text{HNO}_3$  (рис. 2). Аналогичный характер зависимостей  $D_{\text{Ln}}$ – $[\text{HNO}_3]$  отмечался при экстракции  $\text{Ln}(\text{III})$  растворами тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) в 1,2-дихлорэтане [29].

Стехиометрическое соотношение  $\text{Ln}(\text{III})$  : экстрагент 1 в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Угловой наклон

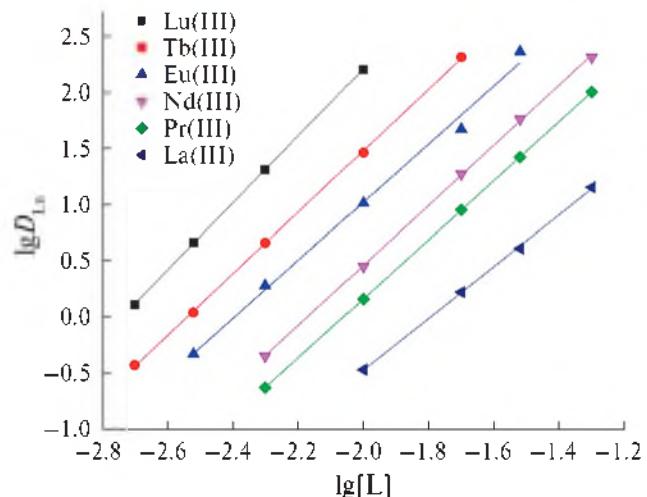


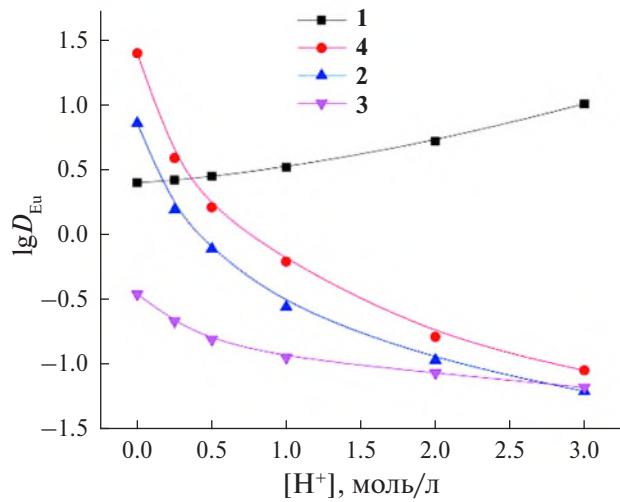
Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения лантаноидов(III) от концентрации соединения 1 в 1,2-дихлорэтане при экстракции из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

зависимостей  $D_{\text{Ln}}\text{--lg}[L]$  равен  $2.31 = 0.05$ ,  $2.62 \pm 0.05$ ,  $2.64 = 0.05$ ,  $2.71 \pm 0.05$ ,  $2.74 = 0.05$  и  $2.98 \pm 0.05$  при экстракции ионов  $\text{La}(\text{III})$ ,  $\text{Pr}(\text{III})$ ,  $\text{Nd}(\text{III})$ ,  $\text{Eu}(\text{III})$ ,  $\text{Tb}(\text{III})$  и  $\text{Lu}(\text{III})$  соответственно (рис. 3). Это указывает на экстракцию ионов  $\text{La}(\text{III})$ ,  $\text{Pr}(\text{III})$ ,  $\text{Nd}(\text{III})$ ,  $\text{Eu}(\text{III})$  и  $\text{Tb}(\text{III})$  из азотнокислых растворов соединением 1 в дихлорэтане в виде смеси ди- и трисольватов, а ионов  $\text{Lu}(\text{III})$  – в форме трисольватов. Ранее было уста-

новлено, что в виде таких же комплексов ионы Ln(III) экстрагируются растворами ТОДГА в 1,2-дихлорэтане [29].

Поданды **2–6** экстрагируют Ln(III) из азотнокислых растворов менее эффективно, чем ДГА **1**. При экстракции Ln(III) из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами 0.05 моль/л этих экстрагентов в 1,2-дихлорэтане величины  $\lg D_{\text{Eu}}$  составляют  $-1.21$ ,  $-1.18$ ,  $-1.05$ ,  $-1.48$  и  $-1.51$  для соединений **2**, **3**, **4**, **5** и **6** соответственно. Можно отметить, что эти значения существенно ниже, чем при экстракции из раствора 3 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (рис. 1). Это может быть связано со значительной соэкстракцией  $\text{HNO}_3$ , приводящей к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе. Из данных рис. 4 следует, что при постоянной концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$  увеличение кислотности водной фазы сопровождается снижением величины  $\lg D_{\text{Eu}}$  при экстракции соединениями **2–4** (рис. 4), и, наоборот, в случае ДГА **1** экстракция ионов Ln(III) возрастает с увеличением концентрации ионов  $\text{H}^+$  в водной фазе. Аналогичные зависимости наблюдаются и при экстракции других Ln(III).

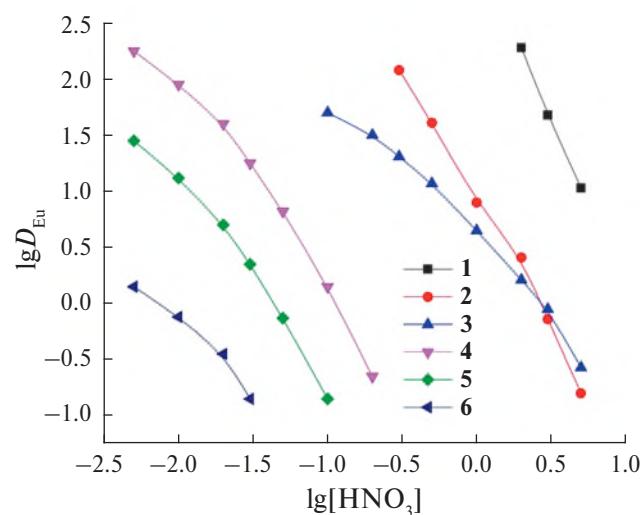
Такой же эффект наблюдался при экстракции Ln(III) растворами ТОДГА в 1,2-дихлорэтане [29] и был объяснен участием комплексов экстрагента с азотной кислотой ( $\text{HNO}_3\text{L}$ ) в образовании экстрагируемых комплексов Ln(III).



**Рис. 4.** Зависимости коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации ионов  $\text{H}^+$  в водной фазе при постоянной концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$  (3.0 моль/л) при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения **1** и 0.05 моль/л соединений **2–6** в 1,2-дихлорэтане.

Ранее было показано, что экстракция Ln(III) растворами ДГА резко возрастает в присутствии гидрофобных слабокоординирующих ионов  $\text{ClO}_4^-$  [30] или  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  [29]. Это может быть связано с вхождением таких анионов в состав экстрагируемых комплексов в качестве противоионов сольватированных катионов Ln(III), приводящим к увеличению их гидрофобности по сравнению с координационно-сольватированными нитратами Ln(III).

Источником гидрофобных анионов  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  в экстракционной системе выступает ИЖ  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ . При экстракции ионов Ln(III) растворами соединений **1–6** в дихлорэтане, содержащем  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ , происходит значительное увеличение извлечения этих ионов в органическую фазу. Присутствие ИЖ в органической фазе существенно изменяет характер зависимости эффективности экстракции Ln(III) растворами исследованных соединений от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе (рис. 5). В присутствии ИЖ наблюдается снижение  $D_{\text{Ln}}$  с ростом  $[\text{HNO}_3]$ , которое отмечалось ранее при экстракции растворами КМФО, ДГА и других нейтральных экстрагентов в ИЖ [26–29]. Это может быть связано со снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе вследствие взаимодействия его как с  $\text{HNO}_3$ , так и с  $\text{HTf}_2\text{N}$ , присутствующей в равновесной водной



**Рис. 5.** Зависимости коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации  $\text{HNO}_3$  в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединений **1–6** в 1,2-дихлорэтане, содержащем 0.01 моль/л  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$  (соединения **1–3**) или 0.05 моль/л  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$  (соединения **4–6**).

фазе вследствие заметного перехода ионов ИЖ в водную фазу [34].

Из полученных данных видно, что эффективность экстракции Ln(III) возрастает в ряду соединений **6** < **5** < **4** < **3** < **2** < **1** по мере последовательного замещения фосфорильных групп в молекуле экстрагента карбамидными. При этом соединения **2** и **3**, содержащие амидную группу, в присутствии ИЖ экстрагируют ионы Ln(III) более эффективно, чем фосфорилсодержащие поданды **4**–**6**, тогда как в системе с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (рис. 1) наблюдалась обратная зависимость. Замена в молекуле экстрагента фенильных радикалов при атомах фосфора алкильными сопровождается увеличением  $D_{\text{Ln}}$ , что указывает на отсутствие эффекта ААУ в системах с соединениями с фрагментом  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$  между координирующими группами. Напротив, в системе с КМФО в присутствии ИЖ проявляется значительный эффект ААУ [26].

Ранее было показано, что увеличение концентрации ИЖ в органической фазе до 0.1 моль/л сопровождается ростом значений  $D_{\text{Ln}}$  при экстракции ионов тяжелых Ln(III) из азотокислых сред растворами ТОДГА, однако дальнейшее увеличение концентрации  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$  приводит к снижению экстракции этих ионов [29]. Такая же зависимость  $D_{\text{Ln}}$  от концентрации  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$  на-

блюдается и при экстракции ионов Ln(III) дигликольамидом **1**. Одной из причин этого может быть взаимодействие донорно-активного экстрагента и  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$  [35]. При этом изменяется характер зависимости  $D_{\text{Ln}}-Z$ : при экстракции раствором диамида **1** в 1,2-дихлорэтане значения  $D_{\text{Ln}}$  увеличиваются в ряду Ln(III) от La(III) до Lu(III) (рис. 2), а при использовании  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$  в качестве растворителя значения  $D_{\text{Ln}}$  увеличиваются в ряду Ln(III) от La(III) до Tb(III), а затем уменьшаются (рис. 6). В результате этого селективность диамида **1** в ИЖ снижается: величина коэффициента разделения Lu(III) и La(III) ( $\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$ ) уменьшается от 468 при использовании дихлорэтана в качестве растворителя до 3.9 в системе с  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ . Напротив, при экстракцииmonoфосфиноксидами **2** и **3** увеличение концентрации ИЖ в органической фазе сопровождается ростом  $D_{\text{Ln}}$  во всем диапазоне концентраций  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ .

Сопоставление данных по экстракции ионов Ln(III) из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами соединений **1**–**3** и **8** в ИЖ (рис. 6) показало, что замена карбамидной группы в молекуле ДГА **1** на фосфорильную не приводит к заметному снижению экстракционной способности фосфиноксидов **2** и **3** в системах с неразбавленной ИЖ. При этом величины  $\beta_{\text{Lu/La}}$  возрастают в ряду

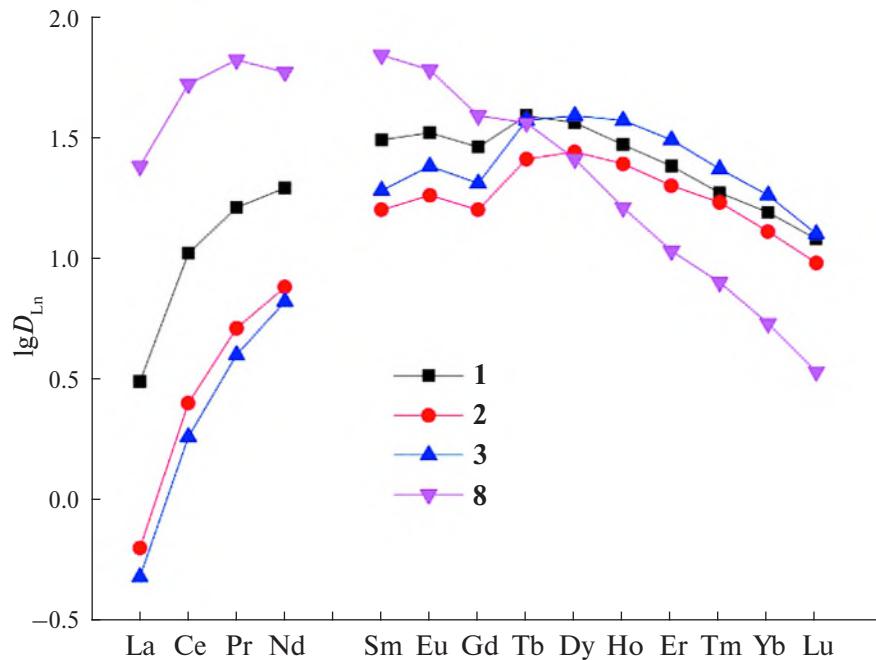


Рис. 6. Коэффициенты распределения лантаноидов(III) при экстракции из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами 0.01 моль/л соединений **1**–**3** и **8** в  $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ .

**1** (3.9) < **2** (15.1) < **3** (25.7). Значения  $D_{Ln}$  для монофосфиноксида **3** с фенильными заместителями при атоме фосфора несколько выше, чем для его аналога **2** с бутильными заместителями. По-видимому, это связано с меньшей соэкстракцией  $HNO_3$  и  $HTf_2N$  в системе с менее основным монофосфиноксидом **3**. Можно отметить, что замена метиленового мостика в молекуле КМФО **8** на фрагмент  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$  приводит к увеличению значений  $D_{Ln}$  для фосфиноксида **3** при экстракции  $\text{Dy(III)}-\text{Lu(III)}$ . Однако экстракционная способность этого соединения по отношению к  $\text{La(III)}-\text{Gd(III)}$  ниже, чем КМФО **8** (рис. 6).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным данным, эффективность экстракции  $\text{Ln(III)}$  из азотнокислых растворов дигликольамида **1** и его моно- и дифосфорильных структурных аналогов **2–6** значительно возрастает в присутствии ионной жидкости *bis*[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия в органической фазе. Последовательное замещение фосфорильных групп в молекуле экстрагента карбамидными сопровождается увеличением экстракционной способности этих соединений по отношению к ионам  $\text{Ln(III)}$  в азотнокислых средах. При этом происходит заметное снижение величины коэффициента разделения  $\text{Lu(III)}$  и  $\text{La(III)}$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2024 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и НИЦ “Курчатовский институт” Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E. // *Geochem. Int.* 2016. V. 54. № 13. P. 1156.  
<https://doi.org/10.1134/S0016702916130115>
2. Аляышев М.Ю., Бабаин В.А., Устинюк Ю.А. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 9. С. 943.
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 23. P. 7229.  
<https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
4. Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 1. P. 123.  
<https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>
5. Werner E.J., Biros S.M. // *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 12. P. 2067.  
<https://doi.org/10.1039/C9QO00242A>
6. Bhattacharyya A., Mohapatra P.K. // *Radiochim. Acta*. 2019. V. 107. № 9–10. P. 931.  
<https://doi.org/10.1515/ract-2018-3064>
7. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.
8. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1986. V. 4. № 3. P. 449.  
<https://doi.org/10.1080/07366298608917877>
9. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
10. Manchanda V.K., Pathak P.N. // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 35. № 4. P. 85.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.005>
11. Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 3. P. 1751.  
<https://doi.org/10.1021/cr200002f>
12. Narita H., Yaita T., Tamura K., Tachimori S. // *Radiochim. Acta*. 1998. V. 81. № 4. P. 223.  
<https://doi.org/10.1524/ract.1998.81.4.223>
13. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2001. V. 19. № 1. P. 91.  
<https://doi.org/10.1081/SEI-100001376>
14. Campbell E., Holfetz V.E., Hall G.B. et al. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2018. V. 36. № 4. P. 331.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1447261>
15. Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 47. P. 16541.  
<https://doi.org/10.1039/C7DT03831C>
16. Kolarik Z. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2013. V. 31. № 1. P. 24.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589>
17. Riano S., Foltova S.S., Binnemans K. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 1. P. 307.  
<https://doi.org/10.1039/C9RA08996A>
18. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. V. 325. № 2. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
19. Atanassova M. // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 343. P. 117530.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530>
20. Белова В.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 3.
21. Sun T., Zhang Y., Wu Q. et al. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. V. 35. № 6. P. 408.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
22. Shkrob I.A., Marin T.W., Jensen M.P. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 9. P. 3641.  
<https://doi.org/10.1021/ie4036719>

23. *Hawkins C.A., Momen M.A., Dietz M.L.* // *Sep. Sci. Technol.* 2018. V. 53. № 12. P. 1820. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1302478>

24. *Mohapatra P.K.* // *Chem. Prod. Proc. Model.* 2015. V. 10. № 2. P. 135. <https://doi.org/10.1515/cppm-2014-0030>

25. *Ansari S.A., Gujar R.B., Mohapatra P.K.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 23. P. 7584. <https://doi.org/10.1039/c7dt01090g>

26. *Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Яркевич А.Н.* // *Радиохимия.* 2013. Т. 55. № 4. С. 314.

27. *Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Яркевич А.Н.* // *Радиохимия.* 2022. Т. 64. № 2. С. 164.

28. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V. et al.* // *Radiochim. Acta.* 2023. V. 111. № 8. С. 601. <https://doi.org/10.1515/ract-2022-0096>

29. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. V. 35. № 7. P. 461. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1355170>

30. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V. et al.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2019. V. 37. № 1. P. 65. <https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1592923>

31. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. V. 32. № 5. P. 492. <https://doi.org/10.1080/07366299.2014.908583>

32. *Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I.* // *Synthesis.* 1986. V. 3. P. 198.

33. *Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N. et al.* // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. № 5. P. 1168. <https://doi.org/10.1021/ic951325x>

34. *Gaillard C., Boltoeva M., Billard I. et al.* // *ChemPhysChem.* 2015. V. 16. № 12. P. 2653. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500283>

35. *Li C., He H., Hou C. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 360. P. 119430. <https://doi.org/10.1016/J.molliq.2022.119430>

## INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF PHOSPHORYL- AND CARBONYL CONTAINING PODANDS ON THE EXTRACTION OF LANTHANOIDS(III) FROM NITRIC ACID SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF AN IONIC LIQUID - 1-BUTYL-3-METHYLMIDAZOLIUM BIS[(TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL]IMIDE

A. N. Turanov<sup>a</sup>, V. K. Karandashev<sup>b, \*</sup>, A. V. Kharlamov<sup>c</sup>, and N. A. Bondarenko<sup>d</sup>

<sup>a</sup>*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>b</sup>*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>c</sup>*LLC "VODECO" 1, Moscow, 111674 Russia*

<sup>d</sup>*National Research Center "Kurchatov Institute Moscow, 123182 Russia*

*\*e-mail: karan@iptm.ru*

The interphase distribution of lanthanoids(III) ions between aqueous solutions of  $\text{HNO}_3$  and solutions of tetrabutyldiglisamide  $\text{Bu}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$  (**1**), compounds  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$   $\text{R} = \text{Bu}$  (**2**),  $\text{R} = \text{Ph}$  (**3**) and phosphoryl-containing podands  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2$   $\text{R} = \text{R}^1 = \text{Bu}$  (**4**);  $\text{R} = \text{Bu}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Ph}$  (**5**);  $\text{R} = \text{R}^1 = \text{Ph}$  (**6**) in 1,2-dichloroethane and ionic liquid - 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide has been studied. It has been established that the extraction of metal ions increases significantly in the presence of ionic liquids in the organic phase. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the influence of the concentration of  $\text{HNO}_3$  in the aqueous phase and the structure of the extractant on the efficiency of extraction of metal ions into the organic phase was considered.

**Keywords:** extraction, lanthanoids, phosphoryl- and carbonyl-containing podands, ionic liquid