

# ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ ЛАНТАНИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ДИНОНИЛНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

© 2024 г. А. Н. Туранов<sup>1</sup>, В. К. Карандашев<sup>2</sup>, О. И. Аргюшин<sup>3</sup>, Е. В. Шарова<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук,  
Черноголовка, 142432 Россия

<sup>2</sup> Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,  
Черноголовка, 142432 Россия

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,  
Москва, 119334 Россия

\*e-mail: sharovaev@mail.ru

Поступило в редакцию 21 июня 2024 г.

После доработки 16 августа 2024 г.

Принято к печати 25 августа 2024 г.

Установлено, что экстракция лантанидов(III) из азотнокислых растворов растворами карбамоилметилфосфиноксидов значительно возрастает в присутствии динонилнафталинсульфокислоты. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние состава водной фазы, природы органического растворителя и структуры карбамоилметилфосфиноксидов на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу.

**Ключевые слова:** экстракция, синергизм, лантаниды(III), карбамоилметилфосфиноксиды, динонилнафталинсульфокислота

**DOI:** 10.31857/S0044460X24060106, **EDN:** EYPTMH

## ВВЕДЕНИЕ

С развитием атомной энергетики возрастает актуальность решения экологических проблем, связанных с переработкой радиоактивных отходов. Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и лантанидов в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полидентатные нейтральные экстрагенты [2–6], в том числе оксиды (диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов [7, 8]. В последнее время все больший интерес привле-

кают карбамоилметилфосфиноксиды, содержащие вторичный амидный фрагмент,  $C(O)NHAlk$  ( $Alk = C_2-C_{12}$ ). По эффективности извлечения  $Am(III)$  из азотнокислых растворов эти соединения не уступают своим  $N,N$ -диалкилзамещенным аналогам, существенно выигрывая у них в синтетической доступности [9].

Известно, что введение в одну молекулу экстрагента нескольких комплексобразующих группировок (например, карбамоилметилфосфиноксидов) способствует многократному повышению эффективности процесса экстракции [10]. Ранее мы показали, что связывание двух координирую-

щих  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -фрагментов через амидные атомы азота ди- или триэтиленгликолевым спейсером, а также алкиленовым или ариленовым мостиком существенно увеличивает эффективность экстракции  $\text{Ln}(\text{III})$ ,  $\text{U}(\text{VI})$  и  $\text{Th}(\text{IV})$  из азотнокислых растворов [11–14].

Для повышения степени извлечения ионов металлов при их экстракции широко используются смеси экстрагентов, дающие синергетический эффект – неаддитивное увеличение коэффициентов распределения ионов металлов [15–18]. Значительный синергетический эффект обнаружен при экстракции  $\text{Ln}(\text{III})$  смесями карбамоилметилфосфиноксидов и реагентов кислотного характера, такими как  $\beta$ -дикетоны [19], хлорированный дикарболлид кобальта [20], а также ди-2-этилгексилфосфорная кислота [21–23] в органических растворителях.

Показано, что экстракция ионов  $\text{Ln}(\text{III})$  нейтральными экстрагентами – триоктилфосфиноксидом или краун-эфирами – из слабокислых растворов возрастает в присутствии динонилнафталинсульфокислоты

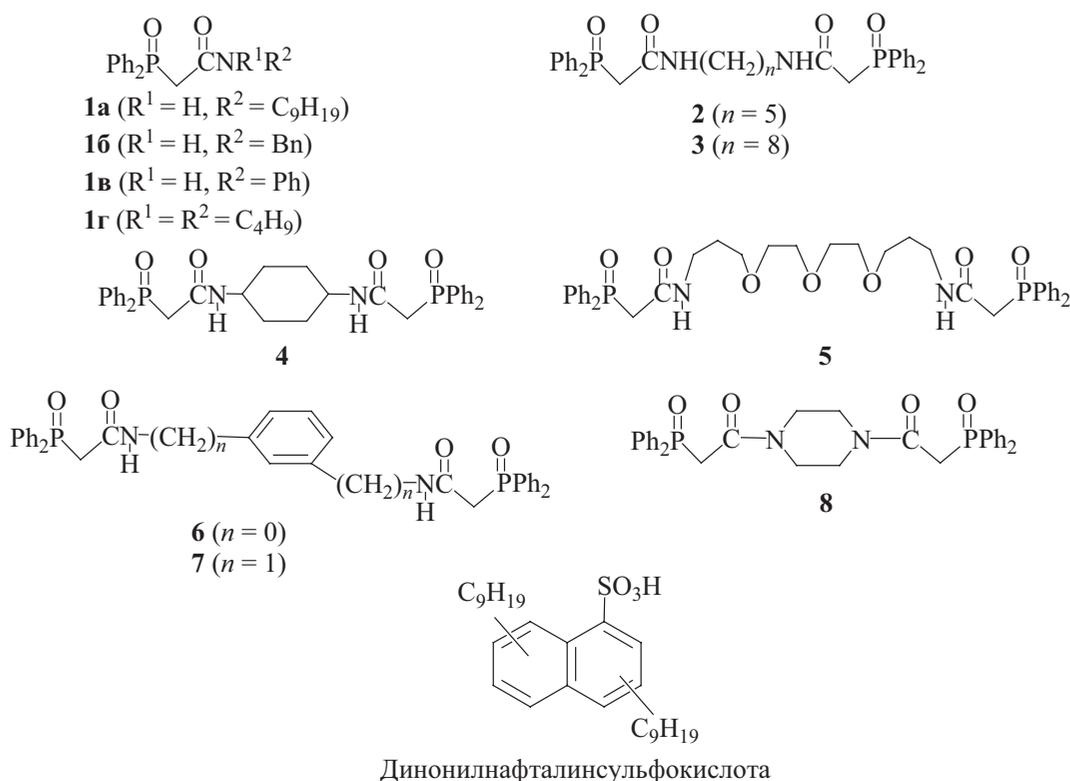
[24], которая является известным катионообменным экстрагентом [25, 26]. Однако сведения о влиянии динонилнафталинсульфокислоты на экстракцию ионов металлов растворами карбамоилметилфосфиноксидов ограничены [27, 28]. Известно, что строение карбамоилметилфосфиноксидов оказывает существенное влияние на их экстракционную способность и селективность в азотнокислых средах [7, 8].

В данной работе исследовано влияние строения карбамоилметилфосфиноксидов, содержащих вторичный амидный фрагмент и отличающихся природой заместителей при атомах азота, а также характером фрагмента, соединяющего координирующие группы, на их экстракционную способность по отношению к ионам  $\text{Ln}(\text{III})$  в азотнокислых средах в присутствии динонилнафталинсульфокислоты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При экстракции ионов  $\text{Ln}(\text{III})$  из раствора  $\text{HNO}_3$  смесями карбамоилметилфосфиноксида **1a** и динонилнафталинсульфокислоты (схема 1) в дихлорэтано

Схема 1.



происходит значительное увеличение извлечения этих ионов в органическую фазу (рис. 1). Наблюдаемый синергетический эффект, по-видимому, связан с участием гидрофобных анионов динонилнафталинсульфокислоты в образовании экстрагируемых комплексов. Это приводит к увеличению их гидрофобности по сравнению с координационно-сольватированными нитратами Ln(III).

Присутствие динонилнафталинсульфокислоты в органической фазе существенно изменяет характер зависимости эффективности экстракции ионов Ln(III) растворами соединения **1a** от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе (рис. 2). В отсутствие динонилнафталинсульфокислоты при экстракции Eu(III) наблюдается зависимость  $\lg D_{\text{Eu}} - [\text{HNO}_3]$  с максимумом, что соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов Eu(III) [29]. При экстракции смесями соединения **1a** и динонилнафталинсульфокислоты наблюдается снижение  $D_{\text{Eu}}$  с увеличением  $[\text{HNO}_3]$ , что отмечалось и при экстракции Eu(III) смесями ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и карбамоилметилфосфиноксидов [24]. Величина синергетического эффекта  $SC = D(D_L + D_{\text{HD}})^{-1}$  (где  $D_L$ ,  $D_{\text{HD}}$  и  $D$  – коэффициенты распределения иона металла при экстракции карбамоилметилфосфиноксидами, динонилнафталинсульфокислотой и их смесью соответственно) уменьшается с увеличением  $[\text{HNO}_3]$ , однако синергизм наблюдается даже в области высокой концентрации  $\text{HNO}_3$  (рис. 2).

Для сравнения экстракционной способности карбамоилметилфосфиноксидов **1a–г** по отношению к Ln(III) определены величины  $D_{\text{Ln}}$  при экстракции из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами 0.05 моль/л этих реагентов в дихлорэтане в присутствии 0.05 моль/л динонилнафталинсульфокислоты. При экстракции смесями соединений **1a–г** и динонилнафталинсульфокислоты наблюдается тенденция уменьшения  $D_{\text{Ln}}$  с увеличением атомного номера ( $Z$ ) лантанида (рис. 3). Такой же характер зависимости  $D_{\text{Ln}} - Z$  отмечался ранее при экстракции Ln(III) растворами карбамоилметилфосфиноксидов из азотнокислых растворов и был объяснен увеличением энергии гидратации ионов  $\text{Ln}^{3+}$  вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием  $Z$  [8].

Природа заместителей при атоме азота в молекулах карбамоилметилфосфиноксидов оказывает заметное влияние на экстракцию ионов Ln(III) этими реагента-

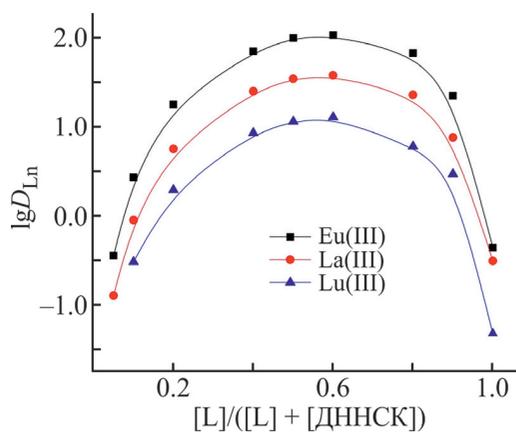


Рис. 1. Экстракция Ln(III) из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  изомольными смесями **1a** и динонилнафталинсульфокислоты (ДННСК) в дихлорэтане.  $[\mathbf{1a}] + [\text{ДННСК}] = 0.05$  моль/л.

ми в присутствии динонилнафталинсульфокислоты (рис. 3). Экстракционная способность соединений возрастает в ряду **1в** < **1б** < **1a**. Такая зависимость, связанная со снижением донорной способности C=O группы молекулы экстрагента по мере увеличения электроотрицательности заместителя, отмечалась ранее при экстракции Am(III) растворами карбамоилметилфосфиноксидов из азотнокислых сред [30]. Обращает на себя внимание тот факт, что

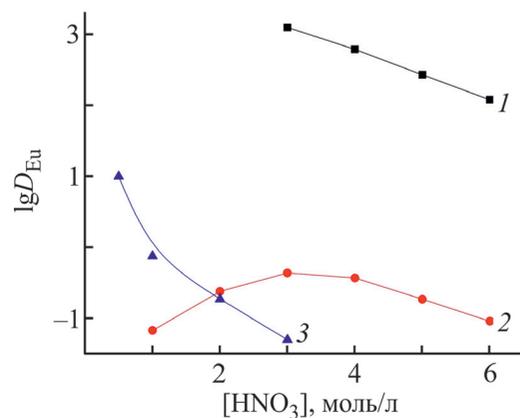
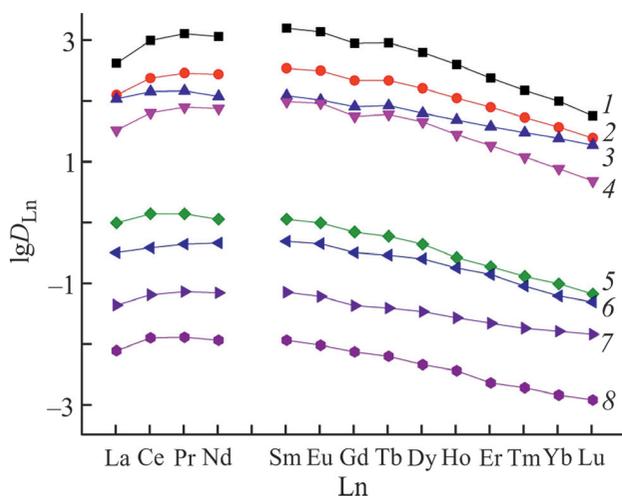
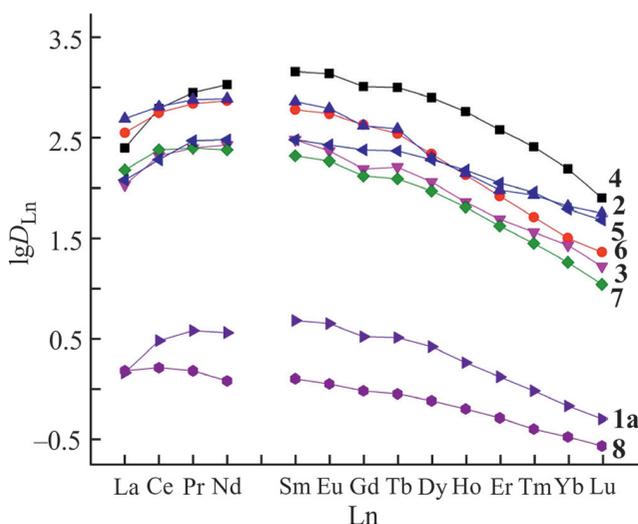


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе при экстракции растворами соединения **1a** (2), динонилнафталинсульфокислоты (3) и смесью соединения **1a** и динонилнафталинсульфокислоты (1) в дихлорэтане. Концентрация соединения **1a** и динонилнафталинсульфокислоты равна 0.05 моль/л.



**Рис. 3.** Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами 0.05 моль/л соединений **1a** (1, 6), **1b** (2, 7), **1в** (4, 8) и **1г** (3, 5) в дихлорэтаноле (5–8) и дихлорэтаноле, содержащем 0.05 моль/л динонилнафталинсульфокислоты (1–4).

в присутствии динонилнафталинсульфокислоты соединение **1a**, содержащее вторичный амидный фрагмент, экстрагирует Ln(III) значительно более эффективно, чем карбамоилметилфосфиноксид **1г** в аналогичных условиях, хотя в отсутствие динонил-



**Рис. 4.** Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами **1a** и **2–8** в дихлорэтаноле, содержащем 0.02 моль/л динонилнафталинсульфокислоты. Концентрация соединений **2–8** равна 0.005 моль/л, соединения **1a** – 0.01 моль/л.

нафталинсульфокислоты в органической фазе эффективность соединения **1a** несколько ниже, чем его N,N-диалкиламещенного аналога **1г** (рис. 3). По-видимому, наличие второго алкильного радикала при атоме азота молекулы **1г** вызывает более заметные стерические препятствия образованию комплексов с участием аниона динонилнафталинсульфокислоты, чем в случае лиганда **1a**.

Поскольку эффект синергизма в системе карбамоилметилфосфиноксид–динонилнафталинсульфокислота связан с вытеснением нитрат ионов из координационной сферы комплекса  $\text{LnL}_s(\text{NO}_3)_3$  (L – молекула карбамоилметилфосфиноксида, s – сольватное число) и заменой их на анионы динонилнафталинсульфокислоты, чем менее устойчив комплекс  $\text{LnL}_s(\text{NO}_3)_3$ , тем легче происходит такая замена и выше величина синергетического эффекта SC. Например, при экстракции Eu(III) из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  величина SC возрастает в ряду карбамоилметилфосфиноксидов **1г** (105) < **1a** (3020) < **1b** (5130) < **1в** (9550).

Соединения **2–7** (схема 1) с двумя координирующими фрагментами  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$  в смеси с динонилнафталинсульфокислотой экстрагируют ионы Ln(III) из азотнокислых растворов значительно более эффективно, чем их моноаналог **1a** при равной концентрации карбамоилметилфосфиноксидных групп в органической фазе (рис. 4). Величины  $D_{\text{Ln}}$  при экстракции из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами 0.005 моль/л этих бискарбамоилметилфосфиноксидов в дихлорэтаноле в присутствии 0.02 моль/л динонилнафталинсульфокислоты на два порядка выше, чем  $D_{\text{Ln}}$  для их моноаналога **1a**.

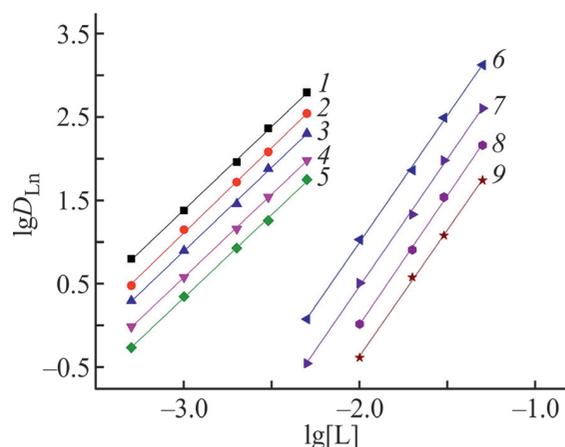
Природа фрагмента, соединяющего координирующие группы, оказывает определенное влияние на экстракционную способность бискарбамоилметилфосфиноксидов по отношению к ионам Ln(III) в азотнокислых средах в присутствии динонилнафталинсульфокислоты. Увеличение расстояния между координирующими группами молекулы экстрагента приводит к снижению величин  $D_{\text{Ln}}$  для большинства Ln(III) в ряду соединений **3** < **2** < **4** и **7** < **6** (рис. 4). Соединение **5** с полиэфирным мостиком между группами  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$  экстрагирует Ln(III) более эффективно, чем соединение **3** с алкиленовым мостиком. В системе с соединением **8**, в молекуле которого координирующие карбамоильные группы

заблокированы жестким пиперазиновым фрагментом, кооперативный эффект не проявляется. Величины  $D_{Ln}$  в системе с этим реагентом заметно ниже, чем в системе с соединением **1a** (рис. 4).

Стехиометрические соотношения Ln(III):**1a** и Ln(III):**2** в комплексах, экстрагируемых из растворов 3 моль/л  $HNO_3$  смесями карбамоилметилфосфиноксидов и динонилнафталинсульфокислоты определены методом сдвига равновесия. Угловые наклоны зависимостей  $lgD_{Ln}-lg[L]$  близки к 3 для соединения **1a** и к 2 для соединения **2** (рис. 5). Это указывает на экстракцию ионов Ln(III) смесями карбамоилметилфосфиноксидов и динонилнафталинсульфокислоты в виде ди- и трисольватов в случае соединений **2** и **1a** соответственно. Уменьшение сольватного числа в системе с бискарбамоилметилфосфиноксидом **2** может быть следствием полидентатной координации в системе с этим лигандом.

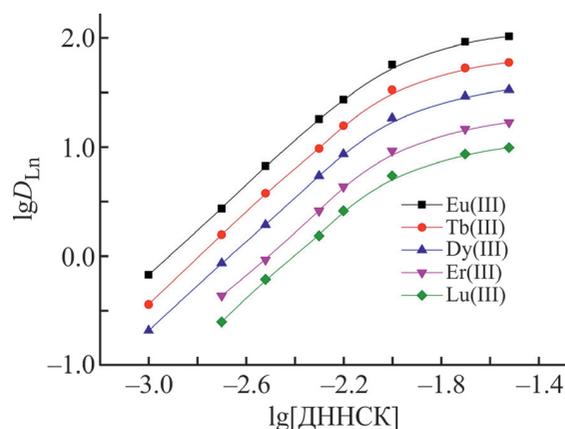
Увеличение концентрации динонилнафталинсульфокислоты в органической фазе сопровождается увеличением коэффициентов распределения Ln(III) (рис. 6). При экстракции из растворов 3 моль/л  $HNO_3$  угловой наклон линейного участка зависимости  $lgD_{Ln}-lg[ДННСК]$  близок к 2, что соответствует переходу ионов Ln(III) в органическую фазу в виде комплексов, включающих два аниона динонилнафталинсульфокислоты. При концентрации динонилнафталинсульфокислоты  $>0.01$  моль/л ее увеличение менее заметно влияет на увеличение  $D_{Ln}$ . Одной из причин этого может быть образование аддуктов между карбамоилметилфосфиноксидом и кислотным экстрагентом в органической фазе [22], что приводит к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе.

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффект синергизма при экстракции ионов металлов [31]. При экстракции Ln(III) из растворов 3 моль/л  $HNO_3$  смесями карбамоилметилфосфиноксида **2** и динонилнафталинсульфокислоты значения  $D_{Ln}$  возрастают по мере увеличения полярности органического растворителя в ряду *o*-ксилол < хлороформ < 1,2-дихлорэтан < нитробензол (рис. 7). Ранее было установлено, что увеличение полярности разбавителя способствует увеличению  $D_{Ln}$  при экстракции Ln(III) смесями карбамоилметилфосфиноксида **1g** и динонилнафталинсульфокислоты [27]. Такая же зависимость



**Рис. 5.** Зависимость коэффициентов распределения Eu (1, 6), Tb (2), Dy (3), Er (4), La (7), Tm (8) и Lu (5, 9) от концентрации соединений **1a** (6–9) и **2** (1–5) в дихлорэтано, содержащем 0.05 (6–9) и 0.02 моль/л (1–5) динонилнафталинсульфокислоты, при экстракции из растворов 3 моль/л  $HNO_3$ .

эффективности экстракции Ln(III) из азотнокислых сред от полярности органического растворителя наблюдалась и при экстракции растворами карбамоилметилфосфиноксидов [32] и других полифункциональных соединений [33] без добавки динонилнафталинсульфокислоты в органическую фазу. Следует отметить, что при экстракции Ln(III)



**Рис. 6.** Зависимость коэффициентов распределения Eu (1), Tb (2), Dy (3), Er (4) и Lu (5) от концентрации динонилнафталинсульфокислоты (ДННСК) в дихлорэтано, содержащем 0.002 моль/л соединения **2**, при экстракции из растворов 3 моль/л  $HNO_3$ .

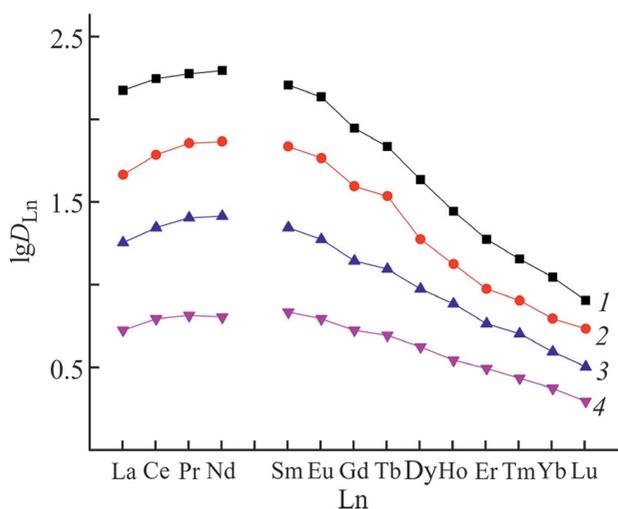


Рис. 7. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  растворами 0.002 моль/л соединения **2** в нитробензоле (1), 1,2-дихлорэтане (2), хлороформе (3) и *o*-ксилоле (4), содержащими 0.01 моль/л динонилнафталинсульфокислоты.

из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  смесями карбамоилметилфосфиноксида **2** и динонилнафталинсульфокислоты увеличение полярности органического растворителя приводит к увеличению селективности экстракции. Величины коэффициентов разделения La и Lu ( $\beta_{\text{La/Lu}} = D_{\text{La}}/D_{\text{Lu}}$ ) увеличиваются в ряду растворителей: *o*-ксилол (2.7) < хлороформ (5.6) < 1,2-дихлорэтан (8.3) < нитробензол (18.6). Напротив, увеличение полярности органического растворителя приводит к снижению величины  $\beta_{\text{La/Lu}}$  при экстракции растворами тетрабутилдиамида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты [33].

## ВЫВОДЫ

Представленные данные показали, что эффективность экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов растворами карбамоилметилфосфиноксидов значительно возрастает в присутствии динонилнафталинсульфокислоты в органической фазе. Наблюдаемый синергетический эффект связан с участием гидрофобных анионов динонилнафталинсульфокислоты в образовании экстрагируемых комплексов Ln(III). Природа заместителей при атоме азота в молекулах карбамоилметилфосфиноксидов оказывает заметное влияние на экстракцию ионов Ln(III) этими реагента-

ми в присутствии динонилнафталинсульфокислоты. Экстракционная способность монокарбамоилметилфосфиноксидов возрастает в ряду **1в** < **1б** < **1а**. Соединения **2–7** с двумя координирующими фрагментами  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$  в смеси с динонилнафталинсульфокислотой экстрагируют ионы Ln(III) из азотнокислых растворов значительно более эффективно, чем их моноаналог **1а** при равной концентрации карбамоилметилфосфиноксидных групп в органической фазе. Увеличение расстояния между координирующими группами молекулы экстрагента приводит к снижению величин  $D_{Ln}$  для большинства Ln(III) в ряду соединений: **3** < **2** < **4** и **7** < **6**. Соединение **5** с полиэфирным мостиком между группами  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$  экстрагирует Ln(III) более эффективно, чем соединение **3** с алкиленовым мостиком.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance-300 в растворе ДМФА- $d_7$  с использованием сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей в качестве внутреннего стандарта ( $^1\text{H}$ ). В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  в качестве внешнего стандарта использовали 85%-ную  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . ИК спектр записан на приборе UR-20 и инфракрасном Фурье-спектрометре Magna-IR 750 (Nicolet) в тонком слое, в виде таблеток с KBr (разрешение –  $2\text{ см}^{-1}$ , число сканов – 128).

Соединения **1а** [34], **1б**, **в**, **6**, **7** [35], **1г** [36], **2**, **3** [37], **5** [13] и **8** [38] получены по описанным ранее методикам. Динонилнафталинсульфокислоту (Sigma-Aldrich) очищали по методике [39]. В качестве органических растворителей использовали нитробензол, 1,2-дихлорэтан, хлороформ и *o*-ксилол марки ХЧ без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

**N,N'**-(Циклогексан-1,4-диил)бис[2-(дифенилфосфинил)ацетамид] (**4**). К раствору 0.25 г (1.15 ммоль) метилбутилимидазолийбромид в 15 мл толуола прибавляли 0.3 г (0.15 ммоль) дифенилфосфорилуксусной кислоты и 0.06 г (0.54 ммоль) 1,4-диаминоциклогексана. Смесь перемешивали при  $100^\circ\text{C}$  до растворения исходных веществ (~30 мин), охлаждали до  $50^\circ\text{C}$  и прибавляли в токе аргона 0.11 г (0.35 ммоль) трифенилфосфита. Смесь перемешивали при  $110^\circ\text{C}$

до прекращения образования белого порошка (~40 мин). Выпавший осадок отфильтровывали и промывали последовательно водой (3×10 мл), метанолом (10 мл), диэтиловым эфиром (3×10 мл) и выдерживали в вакууме масляного насоса. Выход 0.08 г (25%), т. пл. 324°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1182 (P=O), 1661 (C=O), 1537 (NH), 3256 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300.13 МГц),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.07–1.21 м (4H<sub>ax</sub>, C<sup>2</sup>H, C<sup>3</sup>H, C<sup>5</sup>H, C<sup>6</sup>H, cHex), 1.59–1.73 м (4H<sub>eq</sub>, C<sup>2</sup>H, C<sup>3</sup>H, C<sup>5</sup>H, C<sup>6</sup>H, cHex), 3.36–3.57 м (2H, C<sup>1</sup>H<sub>NNH</sub>, C<sup>4</sup>H<sub>NNH</sub>, cHex), 3.56 д (4H, PCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 14.6), 7.56–7.62 м (12H, *o,n*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P), 7.85–7.90 м (8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P), 8.00 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121.49 МГц):  $\delta_{\text{P}}$  28.82 м. д. Найдено, %: C 67.81; H 5.88; N 4.55. C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 68.22; H 6.06; N 4.68.

Исходные водные растворы Ln(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO<sub>3</sub>. Экстракцию ионов Ln(III) изучали при изменении концентрации HNO<sub>3</sub> в диапазоне 0.1–6.0 моль/л и исходной концентрации каждого из элементов 1·10<sup>-5</sup> моль/л. Соотношение объемов органической и водной фаз составляло 1:1. Перемешивание фаз проводили при комнатной температуре (22±2°C) на роторном аппарате со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения элементов в экстракционных системах.

Концентрацию Ln(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием масс-спектрометра XSeries 2 (ThermoScientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли как разницу между концентрациями до и после экстракции. Когда эта разница была мала, содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции водным раствором 0.1 моль/л оксиэтилидидифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%. Концентрацию HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Туранов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5064-191X>

Карандашев Василий Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0684-272X>

Артюшин Олег Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-5973>

Шарова Елена Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5428-596X>

## ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (№ 075-00277-24-00) на 2024 г. с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН. Масс-спектральные измерения выполнены в Центре коллективного пользования научным оборудованием Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N.* // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25. N 5. P. 319. doi 10.10016/j.mencom.2015.09.001
2. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
3. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // Усп. хим. 2016. Т. 85. № 9. С. 943; *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A.* // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. doi 10.1070/RCR4588
4. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
5. *Werner E.J., Biro S.M.* // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. P. 2067. doi 10.1039/C9QO00242A
6. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // Radiochim. Acta. 2019. Vol. 107. P. 931. doi 10.1515/ract-2018-3064

7. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. doi 10.1080/07366298608917877
8. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
9. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 2. С. 95; Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. N 2. P. 95. doi 10.1070/RC2014v083n02ABEH004384
10. Dam H.H., Reinhoudt D.N., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2007. Vol. 36. P. 367. doi 10.1039/b603847f
11. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Радиохимия. 2010. Т. 52. С. 219; Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Radiochemistry. 2010. Vol. 52. P. 258. doi 10.1134/S1066362210030069
12. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. Vol. 30. P. 604. doi 10.1080/07366299.2012.671117
13. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I. // Solvent Extr. Ion Exch. 2016. Vol. 34. P. 26. doi 10.1080/07366299.2015.1129197
14. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Радиохимия. 2012. Т. 54. С. 47; Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Radiochemistry. 2012. Vol. 54. P. 48. doi 10.1134/S1066362212010067
15. Atanassova M., Kukeva R., Kurteva V. // Molecules. 2023. Vol. 28. P. 7476. doi 10.3390/molecules28227467
16. Atanassova M., Vassilev N., Tashev E., Lachkova V., Varbanov S. // Sep. Sci. Technol. 2016. Vol. 51. P. 49. doi 10.1080/01496395.2015.1078358
17. Varbanov S., Tashev E., Vassilev N., Atanassova M., Lachkova V., Tosheva T., Sherkov S., Dukov I. // Polyhedron. 2017. Vol. 134. P. 135. doi 10.1016/j.poly.2017.06.013
18. Atanassova M., Kurteva V. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 11303. doi 10.1039/C5RA22306G
19. Rao L., Xia Y., Rapko B.M., Martin P.F. // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. Vol. 16. P. 913. doi 10.1080/07366299808934560
20. Смирнов И.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 1. С. 40; Smirnov I.V. // Radiochemistry. 2007. Vol. 49. N 1. P. 44. doi 10.1134/S1066362207010080
21. Lumetta G.J., Gelis A.V., Vandergrift G.F. // Solvent Extr. Ion Exch. 2010. Vol. 28. P. 287. doi 10.1080/07366291003684253
22. Ткач Р., Vandergrift G.F., Lumetta G.J., Gelis A.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51. P. 10433. doi 10.1021/ie300326d
23. Агафонова-Мороз М.С., Красников Л.В., Мишина Н.Е., Шадрин А.Ю., Шмидт О.В. // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 4. С. 355; Agafonova-Moroz M.S., Krasnikov L.V., Mishina N.E., Shadrin A.Yu., Shmidt O.V. // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. N 4. P. 403. doi 10.1134/S1066362209040134
24. Ramadan A., Mahmoud M., Khalifa S.M., Souka N. // J. Radioanal. Chem. Lett. 1993. Vol. 176. P. 457. doi 10.1007/BF02177682
25. Hogfeldt E., Chiarizia R., Danesi P.R., Soldatov V.S. // Chem. Scr. 1981. Vol. 18. P. 13.
26. Otu E.O., Westland A.D. // Solvent Extr. Ion Exch. 1991. Vol. 9. P. 875. doi 10.1080/07366299108918088
27. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 6. С. 520; Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. N 6. P. 607. doi 10.1134/S1066362218060073
28. Turanov A.N., Karandashev V.K. // Solvent Extr. Ion Exch. 2023. Vol. 41. P. 868. doi 10.1080/07366299.2023.2248197
29. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052; Rozen A.M., Krupnov B.V. // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
30. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Нестерова Н.П., Клименко В.Е., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 430.
31. Atanassova M., Kurteva V., Dukov I. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 81250. doi 10.1039/C6RA18478B
32. Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Киселева Р.Н. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 45.
33. Ustynyuk Yu.A., Zhokhova N.I., Glorizov I.P., Matveev P.I., Evsiunina M.V., Lempert P.S., Pozdeev A.S., Petrov V.G., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Nenajdenko V.G. // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23. P. 15538. doi 10.3390/ijms232415538
34. Артюшин О.И., Шарова Е.В., Одинец И.Л., Леневиц С.В., Моргалюк В.П., Тананаев И.Г., Прибылова Г.А., Мясоедова Г.В., Мاستрюкова Т.А., Мясоедов Б.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Т. 53. № 11. С. 2394; Artyushin O.I., Sharova E.V., Odinets I.L., Lenevich S.V., Morgalyuk V.P., Tananaev I.G., Pribulova G.A., Myasoedova G.V., Mastryukova T.A., Myasoedov B.F. // Russ. Chem. Bull. 2004. Vol. 53. N 11. P. 2499. doi 10.1007/s11172-005-0146-2
35. Артюшин О.И., Шарова Е.В., Одинец И.Л., Лысенко К.А., Голованов Д.Г., Мастрюкова Т.А., Прибылова Г.А., Тананаев И.Г., Мясоедова Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. Т. 55. № 8. С. 1387; Artyushin O.I., Sharova E.V., Odinets I.L., Lyssenko K.A., Golovanov D.G., Mastryukova T.A., Pribulova G.A., Tananaev I.G., Myasoedova G.V. // Russ. Chem. Bull. 2006. Vol. 55. N 8. P. 1440. doi 10.1007/s11172-006-0437-2
36. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В., Лежнев А.Н., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Цветков Е.Н. // ЖОХ. 1999. Т. 69. № 7. С. 1109; Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.N., Lezhnev A.N.,

- Safronova Z.V., Yarkevich A.N., Tsvetkov E.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69. N 7. P. 1068.
37. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2010. Vol. 28. N 5. P. 579. doi 10.1080/07366299.2010.499297
38. *Яркевич А.Н., Брель В.К., Махаева Г.Ф., Серебрякова О.Г., Болтнева Н.П., Ковалева Н.В.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 7. С. 1120; *Yarkevich A.N., Brel V.K., Makhaeva G.F., Serebryakova O.G., Boltneva N.P., Kovaleva N.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 7. P. 1644. doi 10.1134/S1070363215070129
39. *Danesi P.R., Chiarizia R., Scibona G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35. N 11. P. 3926. doi 10.1016/0022-1902(73)80089-2

## Influence of the Structure of Carbamoylmethylphosphine Oxides on the Extraction of Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions in the Presence of Dinonylnaphthalenesulfonic Acid

A. N. Turanov<sup>1</sup>, V. K. Karandashev<sup>2</sup>, O. I. Artyushin<sup>3</sup>, and E. V. Sharova<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Yu. A. Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

<sup>2</sup> Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

<sup>3</sup> A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia  
\*e-mail: sharovaev@mail.ru

Received June 21, 2024; revised August 16, 2024; accepted August 25, 2024

It was found that the extraction of lanthanides(III) from nitric acid solutions with solutions of carbamoylmethylphosphine oxides increases significantly in the presence of dinonylnaphthalene sulfonic acid. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the influence of the composition of the aqueous phase, the nature of the organic solvent, and the structure of carbamoylmethylphosphine oxides on the efficiency of extraction of metal ions into the organic phase was considered.

**Keywords:** extraction, synergism, lanthanides(III), carbamoylmethylphosphine oxides, dinonylnaphthalene sulfonic acid