

УДК 542.616546.65/66

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ЭКСТРАКЦИЮ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ(III) ФОСФОРИЛМОЧЕВИНАМИ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, Е. И. Горюнов^с, И. Б. Горюнова^с, В. К. Брель^{с, *}

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

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

^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2024 г.

После доработки 06.04.2024 г.

Принята к публикации 11.04.2024 г.

Исследовано влияние ионной жидкости *bis*[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия на экстракцию U(VI), Th(IV) и лантанидов(III) из азотнокислых растворов фосфорилмочевинами RR'P(O)NHC(O)NHC₈H₁₇-н, различающимися природой заместителей при атоме фосфора. Обнаружен значительный синергетический эффект при экстракции ионов металлов в присутствии ионной жидкости в органической фазе. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Рассмотрено влияние строения экстрагента, природы органического разбавителя и концентрации HNO₃ в водной фазе на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу.

Ключевые слова: экстракция, синергизм, уран(VI), торий(IV), лантаниды(III), фосфорилмочевины, ионные жидкости

DOI: 10.31857/S0044457X24080107, EDN: XJLMSF

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 фосфорорганические соединения [2–9], в частности диоксиды замещенных метилendifосфинов [8, 9] и оксиды (N,N-диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов (КМФО) [10, 11]. В молекулах этих экстрагентов координирующие P=O- и P=O- или C=O-группы соединены метиленовым мостиком, что создает условия для образования шестичленных хелатных комплексов в процессе взаимодействия таких лигандов с ионами металлов. Поэтому увеличение длины алкиленового мостика между координирующими группами приводит к резкому сниже-

нию экстракционной способности таких реагентов [8]. Замена алкильных радикалов при одном или двух атомах фосфора молекулы диоксида метилendifосфина или КМФО на арильные, приводящая к снижению основности экстрагента, тем не менее сопровождается значительным увеличением экстракции актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов [8]. Причины такого эффекта аномального арильного упрочнения (ЭАУ) экстрагируемых комплексов рассмотрены в [8].

Соединения с имидной группой –NH– между двумя координирующими группами давно привлекают внимание исследователей. Известно, что Ph₂P(O)NHP(O)Ph₂ – структурный аналог одного из самых мощных экстрагентов Ph₂P(O)CH₂P(O)Ph₂ – существует в таутомерной форме Ph₂P(O)N=P(OH)Ph₂ и в твердом состоянии находится в полимерной форме вследствие образования водородных связей OH...O [12]. Это делает его практически нерастворимым в большинстве органических растворителей, что препятствует использованию его

в качестве экстрагента. Между тем имидофосфаты $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Alk}$) растворимы в органических растворителях и эффективно экстрагируют ионы $\text{Ln}(\text{III})$, $\text{Sc}(\text{III})$, $\text{Zr}(\text{IV})$ и щелочно-земельных металлов по катионообменному механизму как фосфорорганические кислоты [13, 14].

В последние десятилетия вырос интерес к использованию в экстракционной практике фосфорилмочевин $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}'$ [15–20] – соединений, молекула которых содержит $\text{P}=\text{O}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -группы, соединенные имидным линкером. Синтез этих соединений отличается большей простотой по сравнению с используемыми в настоящее время КМФО. Экстракционная способность таких реагентов существенно зависит от природы заместителей при атоме фосфора и терминальном атоме азота. Наиболее высокую эффективность при экстракции $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ проявляет $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_8\text{H}_{17-n}$ (**1**) [19]. Отмечалось, что экстракционная способность этого соединения в хлороформе выше, чем его аналога с линкером $-\text{CH}_2-$ между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ [15]. Результаты квантово-химического моделирования показали, что это связано с уменьшением торсионного угла между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ в комплексах $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_8\text{H}_{17-n}$ с ионами металлов и увеличением ширины зоны молекулярных электростатических полей вокруг $\text{P}=\text{O}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -групп по сравнению с КМФО [15, 20].

В последнее время наблюдается большой интерес к использованию ионных жидкостей (**ИЖ**) в экстракционной практике концентрирования и разделения ионов металлов в качестве не смешивающейся с водой фазы [21–26]. Было показано, что экстракция актинидов и $\text{Ln}(\text{III})$ растворами КМФО в ИЖ (гексафторфосфатах и *bis*[(трифторметил)сульфонил]имидах метилалкилимидазолия) значительно возрастает по сравнению с экстракцией растворами КМФО в традиционных растворителях [26]. Кроме того, для эффективного извлечения $\text{PЗЭ}(\text{III})$ из растворов HNO_3 и HCl достаточно даже небольшой

концентрации ИЖ в органическом растворителе, содержащем КМФО [27–29]. Это позволяет рассматривать ИЖ как компонент синергетической смеси. Ранее нами исследовано влияние строения КМФО на экстракцию ионов $\text{Ln}(\text{III})$, $\text{U}(\text{VI})$ и $\text{Th}(\text{IV})$ в присутствии ИЖ [27].

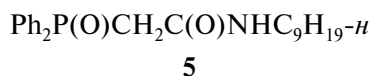
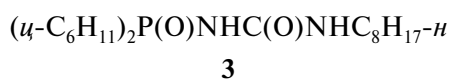
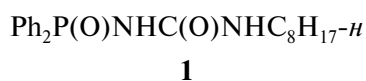
Цель настоящей работы – исследование влияния ионной жидкости *bis*[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия на экстракцию $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$ и лантанидов(III) из азотнокислых растворов фосфорилмочевинами **1–4**, различающимися природой заместителей при атоме фосфора. Экстракционная способность соединения **1** в присутствии ИЖ сопоставлена с экстракционной способностью его аналога **5** [29] с линкером $-\text{CH}_2-$ между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1–4** описан в работах [15, 17]. Ионную жидкость *bis*[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (*bmimTf₂N*) (Merck) использовали без дополнительной очистки. В качестве органических растворителей использовали хлороформ, нитробензол и 1,2-дихлорэтан марки “х. ч.” (Вектон). Растворы экстрагентов готовили по точным навескам.

Распределение $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$ и лантанидов(III) в экстракционных системах изучали на модельных 0.5–7.0 М растворах HNO_3 . Исходные водные растворы с концентрацией каждого элемента 4×10^{-6} моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 до требуемой концентрации. Все $\text{Ln}(\text{III})$, кроме Pm , присутствовали в исходных водных растворах. Используемые реактивы соответствовали марке “х. ч.”.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Перемешивание 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. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием.

Содержание U(VI), Th(IV) и лантанидов(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeriesII (ThermoScientific, США), содержание элементов в органической фазе — по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. В тех случаях, когда эта разница была $< 10\%$, содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции 0.1 М раствором оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Не менее трех параллельных опытов проводили при определении коэффициентов распределения. Погрешность их определения не превышала 10%. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием 0.1 М раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединений 1–4 в хлороформе (рис. 1, 2). Полученные при этом зависимости D – $[\text{HNO}_3]$ с максимумом соответствуют экстракции координационно-сольватированных нитратов U(VI) и Th(IV) и обусловлены высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагентов азотной кислотой. Положение максимума на кривых зависимостей D – $[\text{HNO}_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы по мере снижения основности экстрагента, т.е. его способности экстрагировать HNO_3 , в ряду $3 > 2 > 1 > 4$. При экстракции из 3 М растворов HNO_3 величины D_{U} возрастают в ряду экстрагентов $4 < 1 < 2 < 3$ (рис. 1) по мере уменьшения суммы электроотрицательностей заместителей при атоме фосфора. Эти данные указывают на то, что ЭАУ не проявляется при экстракции U(VI) фосфорилированными мочевинами. Следует отметить, что увеличение D_{U} не наблюдалось и в случае экстракции U(VI) при переходе от тетраоктил- к тетрафенилзамещенному диоксиду метилendifосфина в качестве экстрагента [8].

При экстракции Th(IV) из 3 М растворов HNO_3 величины D_{Th} возрастают в ряду экстрагентов $4 < 3 < 2 < 1$ (рис. 2). Замена двух циклогексильных заместителей в лиганде 3 на фенильные сопровож-

дается увеличением D_{Th} , при этом отношение $D_{\text{Th}}(1)/D_{\text{Th}}(3)$ увеличивается от 1.3 до 60 с ростом концентрации HNO_3 в водной фазе от 0.5 до 7 моль/л. Это свидетельствует о проявлении ЭАУ в указанной системе. При замене одного фенильного заместителя в лиганде 1 на метильный наблюдается увеличение D_{Th} при экстракции соединением 2 в диапазоне концентраций HNO_3 0.5–2 моль/л и лишь при $[\text{HNO}_3] > 3$ моль/л $D_{\text{Th}}(1) > D_{\text{Th}}(2)$ (рис. 2).

Методом сдвига равновесия определены стехиометрические соотношения металл : экстрагент в комплексах, экстрагируемых растворами соеди-

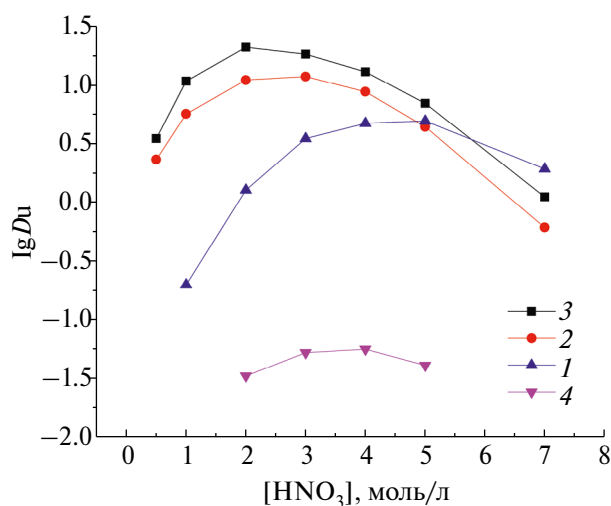


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.01 М растворами соединений 1–4 в хлороформе.

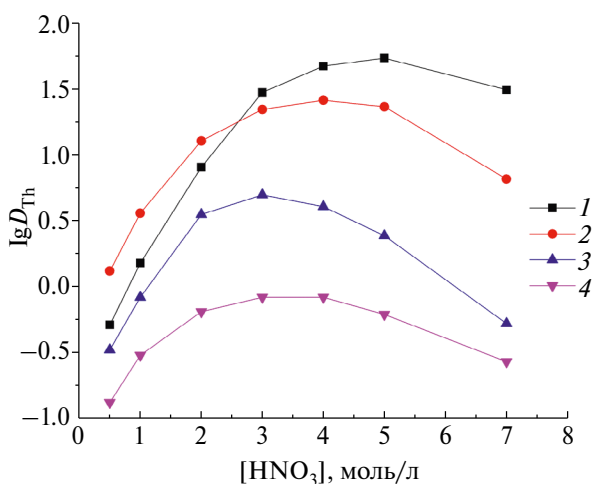


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.01 М растворами соединений 1–4 в хлороформе.

нений **1–4** в хлороформе из 3 М растворов HNO_3 . При экстракции U(VI) угловой наклон зависимостей $\lg D_{\text{U}} - \lg [L]$ составляет 2.40 ± 0.1 , 2.71 ± 0.1 , 2.78 ± 0.1 и 2.21 ± 0.1 при экстракции растворами соединений **1**, **2**, **3** и **4** соответственно (рис. 1S), что отвечает переходу ионов U(VI) в органическую фазу в условиях избытка экстрагента в виде смеси ди- и трисольватов. Угловой наклон зависимостей $\lg D_{\text{Th}} - \lg [L]$ в тех же условиях составляет 2.70 ± 0.1 , 3.0 ± 0.1 , 2.0 ± 0.1 и 1.78 ± 0.1 при экстракции растворами соединений **1**, **2**, **3** и **4** соответственно (рис. 1S). Это указывает на переход Th(IV) при экстракции соединениями **1** и **2** в органическую фазу в виде ди- и трисольватов, а при экстракции соединениями **3** и **4** в основном в виде дисольватов.

При экстракции ионов U(VI) и Th(IV) растворами соединений **1–4** в хлороформе, содержащем bmimTf_2N , происходит значительное увеличение их экстракции в органическую фазу. Предварительно установлено, что растворы bmimTf_2N в хлороформе не экстрагируют U(VI), Th(IV), а также Ln(III) из азотнокислых растворов (величина D не превышает 10^{-2}). Наблюдаемый синергетический эффект связан, по-видимому, с вхождением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, что приводит к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами U(VI) и Th(IV). В присутствии bmimTf_2N в органической фазе существенно изменяется характер зависимости эффективности экстракции U(VI) и Th(IV) растворами соединений **1–4** от концентрации HNO_3 в водной фазе (рис. 3). В присутствии ИЖ наблюдается снижение D_{U} и D_{Th} с ростом $[\text{HNO}_3]$, которое отмечалось ранее и при экстракции растворами КМФО и других нейтральных экстрагентов в ИЖ [27, 28]. Такой характер зависимости $D - [\text{HNO}_3]$ может быть вызван снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе вследствие его взаимодействия как с HNO_3 , так и с HTf_2N , присутствующей в равновесной водной фазе вследствие заметного перехода ионов ИЖ в водную фазу [30].

Величина синергетического эффекта $SC = D/D_0$ (D и D_0 – коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие ИЖ в органической фазе) уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$, однако синергизм наблюдается даже в сильно кислых средах.

Для сравнения экстракционной способности соединений **1–4** по отношению к U(VI) и Th(IV) в табл. 1 приведены данные по экстракции этих ионов из азотнокислых растворов. Видно, что в присутствии ИЖ в органической фазе соединение **1** экстрагирует U(VI) более эффективно, чем **2**. Вели-

чина SC возрастает в ряду экстрагентов $4 < 2 < 3 < 1$ и значительно выше в системах с Th(IV), чем с U(VI).

Экстракция ионов Ln(III) растворами соединений **1–4** в хлороформе возрастает в ряду $4 < 3 < 2 < 1$, при этом соединение **4** с феноксильным заместителем при атоме фосфора практически не экстрагирует ионы Ln(III) ($D_{\text{Ln}} < 10^{-2}$). Это свидетельствует о том, что в указанной системе проявляется ЭАУ. Значительный синергетический эффект наблюдается в присутствии ИЖ (рис. 4, табл. S1). Этот эффект наиболее заметно проявляется в системе с лигандом **1**. Величина SC при экстракции Eu(III) возрастает в ряду экстрагентов **3** (2.2) < 2 (5.4) < 1 (148).

Эффективность экстракции Ln(III) соединениями **1–4** возрастает от La(III) к Sm(III), а затем снижается с увеличением атомного номера лантанида (Z) (рис. 4, табл. S1). Аналогичный характер зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - Z$ наблюдался при экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов растворами КМФО, что связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} с увеличением Z [31].

Характеризуя величину ЭАУ как отношение $D_{\text{Ln}}(\mathbf{1})/D_{\text{Ln}}(\mathbf{3})$, можно отметить, что при экстракции Eu(III) этими экстрагентами в хлороформе $D_{\text{Eu}}(\mathbf{1})/D_{\text{Eu}}(\mathbf{3}) = 4.4$, тогда как в системе с bmimTf_2N $D_{\text{Eu}}(\mathbf{1})/D_{\text{Eu}}(\mathbf{3}) = 295$ (рис. 4, табл. S1). Отметим, что в системе с bmimTf_2N при экстракции тория $D_{\text{Th}}(\mathbf{1})/D_{\text{Th}}(\mathbf{3}) = 4.7$, а при экстракции урана $D_{\text{U}}(\mathbf{1}) < D_{\text{U}}(\mathbf{3})$ (рис. 3). Подобное влияние природы экстрагируемого иона металла на величину ЭАУ отмечалось при экстракции замещенными диоксидами метилendifосфинов из азотнокислых растворов [8].

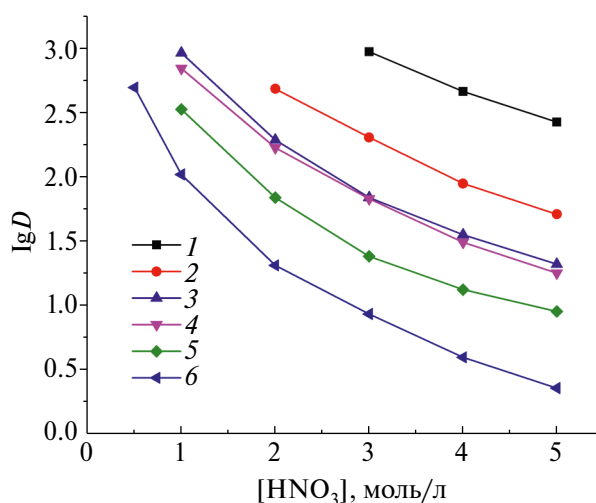


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (**1–3**) и U(VI) (**4–6**) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.003 М растворами соединений **1** (**1**, **5**), **2** (**3**, **6**) и **3** (**2**, **4**) в хлороформе, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N .

Таблица 1. Коэффициенты распределения U(V) и Th(IV) при экстракции из 3 М раствора HNO_3 0.003 М растворами соединений **1–4** в хлороформе (D_0) и в хлороформе, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N (D)

Экстрагент	U(VI)			Th(IV)		
	$\lg D_0$	$\lg D$	SC	$\lg D_0$	$\lg D$	SC
1	−0.72	1.38	126	0.07	2.98	1122
2	−0.31	0.93	17.4	−0.21	1.84	112
3	−0.15	1.83	95.5	−0.25	2.31	363
4	<−1.5	−0.54		−0.95	0.67	42.7

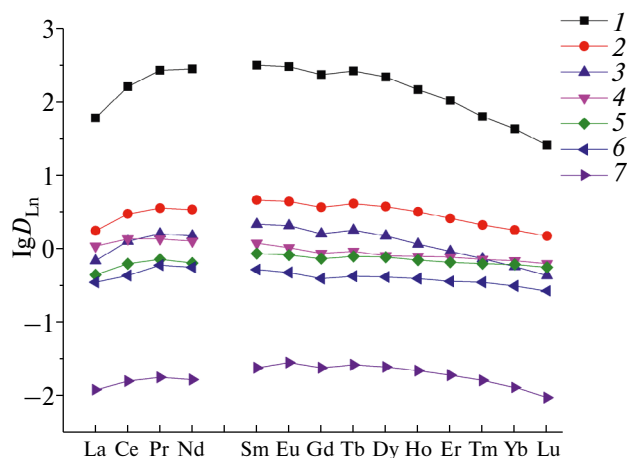


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции 0.05 М растворами соединений **1** (1, 3), **2** (2, 5), **3** (4, 6) и **4** (7) в хлороформе (3, 5, 6) и в хлороформе, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N (1, 2, 4, 7), из 3 М раствора HNO_3 .

Как и при экстракции U(VI) и Th(IV), зависимости $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ при экстракции соединением **1** в хлороформе и в хлороформе, содержащем ИЖ, существенно отличаются (рис. 5). Величина синергетического эффекта уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$. Так, при экстракции Eu(III) величина SC снижается от 3160 до 42 при увеличении $[\text{HNO}_3]$ от 0.5 до 5 моль/л (рис. 5).

Стехиометрические соотношения Ln(III) : **1** в экстрагируемых комплексах определены методом сдвига равновесия. При экстракции ионов Ln(III) из 3 М растворов HNO_3 угловой наклон зависимостей $\lg D_{\text{Ln}} - \lg [L]$ составляет 3.50 ± 0.1 в системе **1**–хлороформ и 3.0 ± 0.1 в системе **1**–хлороформ– bmimTf_2N (рис. 2S), что соответствует переходу ионов Ln(III) в органическую фазу в условиях избытка экстрагента в виде смеси три- и тетра сольватов. В виде комплексов такого же состава ионы Ln(III) экстрагируются растворами КМФО **5** из азотнокислых растворов [29].

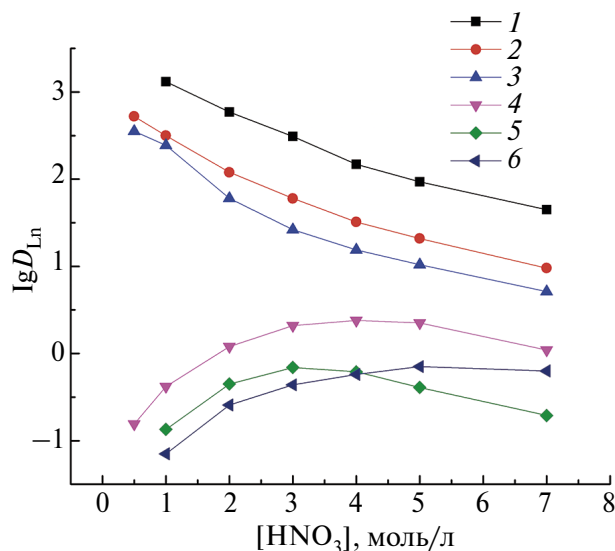


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) (1, 4), La(III) (2, 5) и Lu(III) (3, 6) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.05 М растворами соединения **1** в хлороформе (4–6) и в хлороформе, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N (1–3).

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на экстракцию лантанидов(III) фосфорилмочевинами. При экстракции ионов Ln(III) 0.05 М растворами соединения **1** из 3 М раствора HNO_3 величины D_{Eu} возрастают в ряду нитробензол (0.063) < 1,2-дихлорэтан (0.43) < хлороформ (2.1) по мере снижения полярности органического разбавителя. В такой же последовательности изменяются величины D_{Ln} при экстракции ионов лантанидов(III) растворами соединения **1** в органических растворителях в присутствии ИЖ (рис. 6, табл. S2). Отметим, что при экстракции ионов Ln(III) из азотнокислых растворов растворами КМФО и диоксидов дифосфинов с метиленовым мостиком между функциональными группами $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ или $\text{P}=\text{O}$ величины D_{Ln} , напротив, возрастают с увеличением полярности органического разбавителя [32].

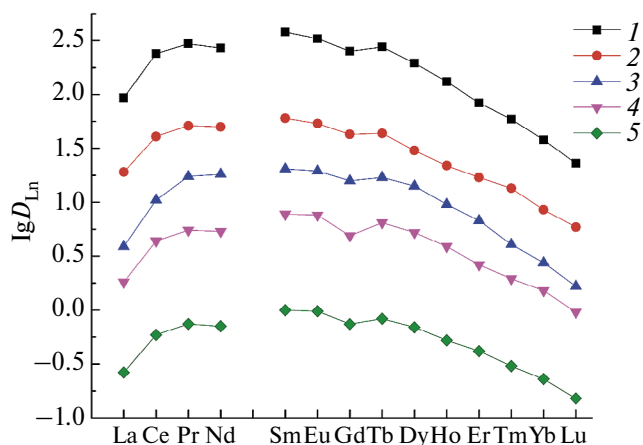


Рис. 6. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции 0.02 М растворами соединений **1** (3, 4, 5) и **5** [29] (1, 2) в дихлорэтаноле (1, 4), хлороформе (2, 3) и нитробензоле (5), содержащими 0.1 моль/л bmimTf₂N, из 3 М раствора HNO₃.

Сопоставление величин D_{Ln} при экстракции соединением **1** и его аналогом **5** с линкером $-\text{CH}_2-$ показало, что в присутствии ИЖ экстракционная способность **5** значительно выше (рис. 6, табл. S2). Ранее было показано, что в системе с соединением **1** величины D_{Eu} почти на два порядка выше, чем величины D_{Eu} для соединения Ph₂P(O)CH₂C(O)NHC₈H_{17-n} при использовании хлороформа в качестве растворителя [17].

Установлено, что экстракционная способность фосфорилмочевин сильно зависит от природы заместителей при атоме фосфора. Соединение **1** с фенильными заместителями экстрагирует лантаниды(III) и торий(IV) из азотнокислых растворов более эффективно, чем его аналог **3** с циклогексильными заместителями, что указывает на проявление эффекта арильного упрочнения экстрагируемых комплексов при экстракции фосфорилмочевинами. Эффективность экстракции ионов актинидов и лантанидов фосфорилмочевинами из азотнокислых растворов значительно увеличивается в присутствии ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия в органической фазе. При этом ЭАУ проявляется в большей степени, чем при экстракции растворами фосфорилмочевин в молекулярных растворителях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2023 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН (№ 075-03-2023-642) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24080107>

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. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк 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. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 1. P. 123.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>
5. Werner E.J., Biro S.M. // *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 12. P. 2067.
<https://doi.org/10.1039/c9qo00242a>
6. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 12. P. 5162.
<https://doi.org/10.1039/c5dt04963f>
7. Сафиуллина А.М., Борисова Н.Е., Лизунов А.В. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2022. Т. 67. № 4. С. 513.
8. Розен А.М., Крупнов Б.В. // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.
9. Platt A.W.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.012>
10. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
11. Goud E.V., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K. // *Top. Curr. Chem. (Z).* 2017. V. 375. № 1 (10).
<https://doi.org/10.1007/s41061-016-0090-7>
12. Noth H. // *Z. Naturforsch., B.* 1982. V. 37. P. 1491.
13. Navratil O., Herrmann E., Grossmann G. // *Collect. Chesh. Chem. Commun.* 1990. V. 55. № 2. P. 364.
<https://doi.org/10.1135/cccc19900364>
14. Sladec P., Navratil O., Herrmann E. // *Czech. J. Phys.* 1999. V. 49. Suppl. 1. P. 747.
<https://doi.org/10.1007/s10582-999-1058-4>
15. Тананаев И.Г., Летюшов А.А., Сафиуллина А.М. и др. // *Докл. АН.* 2008. Т. 422. № 6. С. 762.
<https://doi.org/10.1134/S0012500808100054>
16. Горюнов Е.И., Шипов А.Э., Горюнова И.Б. и др. // *Докл. АН.* 2011. Т. 438. № 4. С. 480.
<https://doi.org/10.1134/S0012500811060012>
17. Safiullina A.M., Goryunov E.I., Letyushov A.A. et al. // *Mendelev Commun.* 2009. V. 19. № 5. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.09.010>

18. Горюнов Е.И., Баулина Т.В., Горюнова И.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 141.
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0408-y>
19. Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Баулина Т.В. и др. // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. № 3. С. 45.
20. Сафиулина А.М., Лизунов А.В., Семенов А.А. и др. // Аналитика. 2022. Т. 12. № 2. С. 114.
<https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.2.114.128>
21. Riano S., Foltova S.S., Binnemans K. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 1. P. 307.
<https://doi.org/10.1039/c9ra08996a>
22. Raut D.R., Sharma S., Ghosh S.K., Mohapatra P.K. // Sep. Sci. Technol. 2017. V. 52. № 8. P. 1430.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1290112>
23. Khodakarami M., Alagha L. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 232. P. 115952.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115952>
24. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 325. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
25. Белова В.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 3.
26. Sun T., Zhang Y., Wu Q. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. V. 35. P. 408.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
27. Туранов А.Н., Карандашев 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. P. 601.
<https://doi.org/10.1515/ract-2022-0096>
29. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 2. С. 132.
<https://doi.org/10.1134/S106636222100020953>
30. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I. et al. // ChemPhysChem. 2015. V. 16. № 12. P. 2653.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201500283>
31. 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>
32. Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Киселева Р.Н. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 45.

INFLUENCE OF IONIC LIQUID ON THE EXTRACTION OF ACTINIDES AND LANTHANIDES(III) WITH PHOSPHORYLUREAS FROM NITRIC ACID SOLUTIONS

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, E. I. Goryunov^c, I. B. Goryunova^c and V. K. Brel^c *

^a*Ossipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology and High Pure Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^c*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

*e-mail: v_brel@mail.ru

The effect of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide on the extraction of U(VI), Th(IV) and lanthanides(III) from nitric acid solutions with phosphorylureas RR'P(O)NHC(O)NHC₈H₁₇ *n* differing in the nature of the substituents at the phosphorus atom was studied. A significant synergistic effect was discovered during the extraction of metal ions in the presence of an ionic liquid in the organic phase. The stoichiometry of the extracted complexes was determined. The influence of the structure of the extractant, the nature of the organic diluent, and the concentration of HNO₃ in the aqueous phase on the efficiency of the extraction of metal ions into the organic phase is considered.

Keywords: extraction, synergism, uranium(VI), thorium(IV), lanthanides(III), phosphorylureas, ionic liquids