

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 542.61

МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ
ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ БИДЕНТАТНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
РЕАГЕНТОВ: ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА, ТОРИЯ И ЛАНТАНИДОВ

© 2019 г. Н. Е. Борисова^{1,2,*}, А. М. Сафиулина³, А. В. Лизунов³, А. А. Семенов³,
М. С. Григорьев⁴, М. Д. Решетова¹, И. А. Литвинов⁵, Д. А. Татарин⁵, В. Ф. Миронов⁵

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Россия, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28

³Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара,
Россия, 123098 Москва, ул. Рогова, 5а

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, 119071 Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 5, стр. 2

⁵Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,
Россия, Республика Татарстан, 420029 Казань, ул. Академика Арбузова, 8

*e-mail: borisova.nataliya@gmail.com

Поступила в редакцию 30.05.2018 г.

После доработки 19.07.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

Проведено исследование экстракционной способности по отношению к *f*-элементам серии бидентатных фосфорорганических реагентов, содержащих способные к депротонированию фенольные фрагменты. Показано, что зависимость степени извлечения металлов тория(IV), лантана(III), неодима(III) и гольмия(III) от концентрации азотной кислоты имеет вид кривой с максимумом, характерной для экстракции монодентатными фосфорорганическими реагентами. Зависимость степени извлечения уранила от концентрации кислоты представлена в виде кривых с минимумом, что свидетельствует об изменении механизма экстракции с ионообменного на сольватный. Проведено квантово-химическое моделирование строения молекул реагентов и их комплексов с ионом уранила. Структуры реагентов схожи со структурой реагента V, определенной по данным рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты могут быть использованы в области гидрометаллургии *f*-элементов.

Ключевые слова: комплексообразование, фосфорилсодержащие поданды, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.1134/S0044457X1903005X

ВВЕДЕНИЕ

Исследование экстракционных свойств полидентатных фосфорорганических соединений представляет интерес в связи с перспективами использования таких реагентов в экстракционной практике. Известно большое число работ, посвященных исследованию экстракции урана, трансплутониевых и редкоземельных элементов из азотнокислых сред диоксидами дифосфинов, оксидами диарил(диалкил)диалкилкарбамоилметил]фосфинов [1–5]. Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (БНФС), применяемые в радиохимической технологии для переработки высокоактивных отходов (ВАО), имеют в молекуле два центра координации с

ионами металлов, одним из которых всегда является Р=О-группа, а другим может быть или группа Р=О (диоксиды дифосфинов, алкилендифосфонаты или -фосфинаты), или С=О-группа (карбамоилметилфосфиноксиды, -фосфонаты и -фосфинаты). Разнообразие БНФС породило массу исследований влияния структурных факторов на экстракционную способность соединений [4–7].

Основными факторами, определяющими комплексообразующую способность фосфорилсодержащих подандов, являются донорная способность фосфорильного кислорода, расстояние между фосфорильной группой и первым атомом кислорода полиэфирной цепочки, строение концевой фрагмента лиганда, общее число донор-

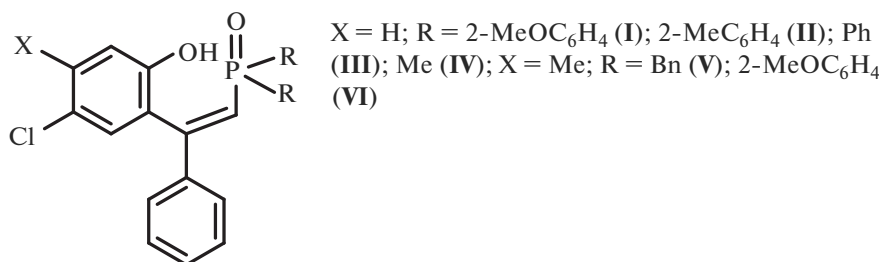


Рис. 1. Структурная формула бидентатных фосфорорганических реагентов, исследованных в данной работе.

ных центров в молекуле, регулируемое длиной полиэтиленгликолевой цепочки, а также конформационная жесткость молекулы поданда. Влияние этих факторов, особенно длины полиэтиленгликолевой цепочки, на гидрофобность лиганда и образованного им сольвата может быть противоположным их воздействию на комплексообразующую способность реагента [8, 9]. Поэтому суммарное воздействие таких факторов на извлечение урана и тория заранее сложно предсказать.

В рамках исследования экстракционных свойств замещенных фосфиноксидов были получены бидентатные реагенты, сочетающие в себе фосфиноксидную группу и способный к депротонированию фенольный фрагмент [10, 11] (рис. 1). Соединения I–VI отличаются тем, что содержат ОН-группу в δ -положении по отношению к фосфиноксиду и имеют *Z*-конфигурацию двойной связи. Экстракционные свойства этих соединений были изучены по отношению к *f*-элементам в водных средах в присутствии мицеллообразующего агента Triton X-100 и показали их высокий потенциал [10, 11].

Несмотря на очевидные преимущества в стабильности и эффективности, мицеллярная экстракция не нашла широкого применения в разделении элементов из-за узкого диапазона pH, поэтому исследование классической двухфазной экстракции для этого типа соединений также актуально.

Цель работы – изучение влияния природы заместителей у атома фосфора и в фенольном кольце на экстракционную способность реагентов I–VI по отношению к *f*-элементам в азотнокислых средах в одинаковых экспериментальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РСА. Пригодные для РСА бесцветные прозрачные кристаллы соединения V получены при изотермическом испарении при комнатной температуре раствора соединения в 1,2-дихлорэтаноле. Кристаллы C₂₉H₂₆ClO₂P (V) (*M* = 472/92) ромбические, *Z* = 4, пр. гр. 2*A*, *T* = 296(2) К и 100(2) К.

Параметры ячейки при комнатной температуре: *a* = 9.615(6), *b* = 16.397(10), *c* = 16.184(10) Å, *V* = 2552(3) Å³, пр. гр. *Pna*2₁, *Z* = 4, $\rho_{\text{выч}}$ = 1.231 г/см³. Параметры при температуре 100 К: *a* = 9.3950(3), *b* = 16.4121(4), *c* = 16.1471(4) Å, *V* = 2489.75(12) Å³, $\rho_{\text{выч}}$ = 1.262 г/см³.

При комнатной температуре было измерено 18920 отражений, 5855 (*R*_{int} = 0.119) независимых, из них 2178 наблюдаемых с *I* > 2σ(*I*), а при 100 К – 24650 отражений [23], 5632 (*R*_{int} = 0.0668) независимых, из них наблюдаемых с *I* > 2σ(*I*) 4439. Эксперименты сняты на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker Smart с кординатным детектором Apex II [12] на [23] излучении MoK_α с графитовым монохроматором (λ = 0.71073 Å), ϕ - и ω -сканировании. Параметры ячейки уточнены по всему массиву данных. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [13]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL97 [13]) по *F*² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H групп CH, CH₂ и CH₃ помещены в геометрически вычисленные положения и уточнены по схеме наездника с изотропными температурными параметрами, равными 1.2 *U*_{экр} атома C для CH, CH₂ и 1.5 *U*_{экр} атома C для CH₃. Атомы водорода гидроксильных групп выявлены из разностного Фурье-синтеза и уточнены изотропно с наложением условий равенства температурных параметров и расстояний O–H. Окончательное значение факторов расходимости при комнатной температуре: по наблюдаемым рефлексам *R*₁ = 0.0648, *wR*₂ = 0.1384, по всем независимым отражениям *R*₁ = 0.2123, *wR*₂ = 0.2064, *GOOF* = 0.831; при 100 К: по наблюдаемым рефлексам *R*₁ = 0.0443, *wR*₂ = 0.1026, по всем независимым отражениям *R*₁ = 0.2123, *wR*₂ = 0.1026, *GOOF* = 1.022. Полнота сбора данных 99.4%, количество уточняемых параметров 303. Параметры Флака при комнатной (0.00(6)) и низкой (0.03(6)) температурах показывают высокую вероятность (свыше 90%) правильности определения абсолютной структуры кристалла соединения V [14, 15]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и

углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (номера CCDC 1839507 и 1839509).

Исследование экстракции. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, хлороформ (х. ч.), арсеназо III (ч. д. а.), HNO_3 (о.с.ч.), ГСО 8363–2003 закись-окись урана (аттестовано на содержание урана $84.784 \pm \pm 0.016\%$), $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.). Растворы готовили объемно-весовым методом. Растворы нитратов актинидов и лантанидов готовили растворением навески соответствующего нитрата в 0.01 моль/л растворе HNO_3 . Концентрацию растворов нитратов металлов (0.1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [15] с использованием спектрофотометра ThermoScientific Gallery. Концентрацию растворов HNO_3 определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л NaOH с использованием рН-метра/кондуктометра S470 Seven Excellence™ (Mettler Toledo) с точностью ± 0.01 ед. рН. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам 1.68, 4.01 и 9.21 (Mettler Toledo) (значения при 20°C). Концентрацию раствора NaOH уточняли потенциометрическим титрованием с 0.1 моль/л HCl (фиксанал).

Исследование экстракции катионов металлов выполняли по следующей методике. В пробирку с притертой пробкой вносили 1.5 мл раствора азотной кислоты, концентрацию которой варьировали от 0.053 до 5.15 моль/л, 0.5 мл 0.1 ммоль/л раствора нитрата металла, 2 мл 0.01 моль/л раствора лиганда в хлороформе. Фазы перемешивали в течение 20 мин в ротаторе (Мульти-ротатор Multi RS-60, BioSan, 80 об./мин). Время установления равновесия экстракции проверяли, увеличивая время контакта фаз до 120 мин, коэффициенты распределения при этом не изменялись. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием. После разделения фаз концентрацию актинидов и лантанидов в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [15]. Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Все эксперименты осуществляли при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Коэффициенты распределения ($D = \frac{[M]_{\text{орг}}}{[M]_{\text{водн}}}$) определяли при постоянных концентрациях экстрагента (0.01 моль/л в хлороформе) и металла (0.025 ммоль/л в водной фазе).

Методика проведения расчетов. Расчеты выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jssc.ru). Все расчеты проводили с использованием программы Природа [16, 17] (функционал РВЕ0 [18, 19]). Для всех систем использовали разложение электронной плотности во вспомогательном базисе. Геометрии всех соединений оптимизировали без ограничения на симметрию.

Анализ колебательных спектров использовали для идентификации стационарных точек. Расчеты энергетических характеристик проведены с учетом поправки на нулевой колебательный уровень.

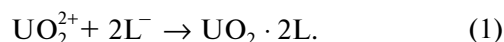
Для изучения конформационного поведения для всех атомов применяли базисный набор TZ [16]. Для каждого из изученных конформеров были получены значения относительной энергии и свободной энергии Гиббса образования конформеров как разность соответствующих величин для одного соединения.

Для изучения структур предполагаемых комплексов с *f*-элементами расчеты проводили с использованием базиса *cc-pVDZ* [16]. Исходные геометрии молекул базировались на данных РСА. Применение этой методики ранее позволило объяснить исчезновение экстракции в серии диаминов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты [20].

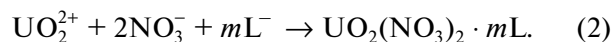
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция урана из азотнокислых растворов различной кислотности была изучена для растворов серии реагентов в хлороформе. При экстракции урана экстрагентами I–III и V, VI, в которых присутствуют фенильные или бензильные заместители в фосфиноксидном фрагменте, кривая зависимости коэффициентов распределения от концентрации азотной кислоты проходит через минимум, причем положение минимума коэффициентов распределения варьирует около 2 моль/л HNO_3 (рис. 2а).

До 1.68 моль/л HNO_3 экстрагенты диссоциируют, причем экстракция урана протекает по ионообменному механизму (уравнение (1)), при этом Р=О-группа, возможно, вносит дополнительный координирующий вклад. Однако этот эффект возможен только в области малых концентраций HNO_3 .



При росте кислотности среды ОН-группа не диссоциирует и соединение координирует металл только за счет Р=О-группы (уравнение (2)).



Однако в случае с реагентом V, который содержит бензильный радикал, минимум D_U наблюдается уже при 0.5 моль/л HNO_3 .

При экстракции раствором соединения IV, содержащего метильные донорные заместители у атома фосфора, наблюдается резкий рост D_U в области малых концентраций азотной кислоты. Такое поведение свидетельствует об определяющем донорном влиянии заместителя у атома фосфора

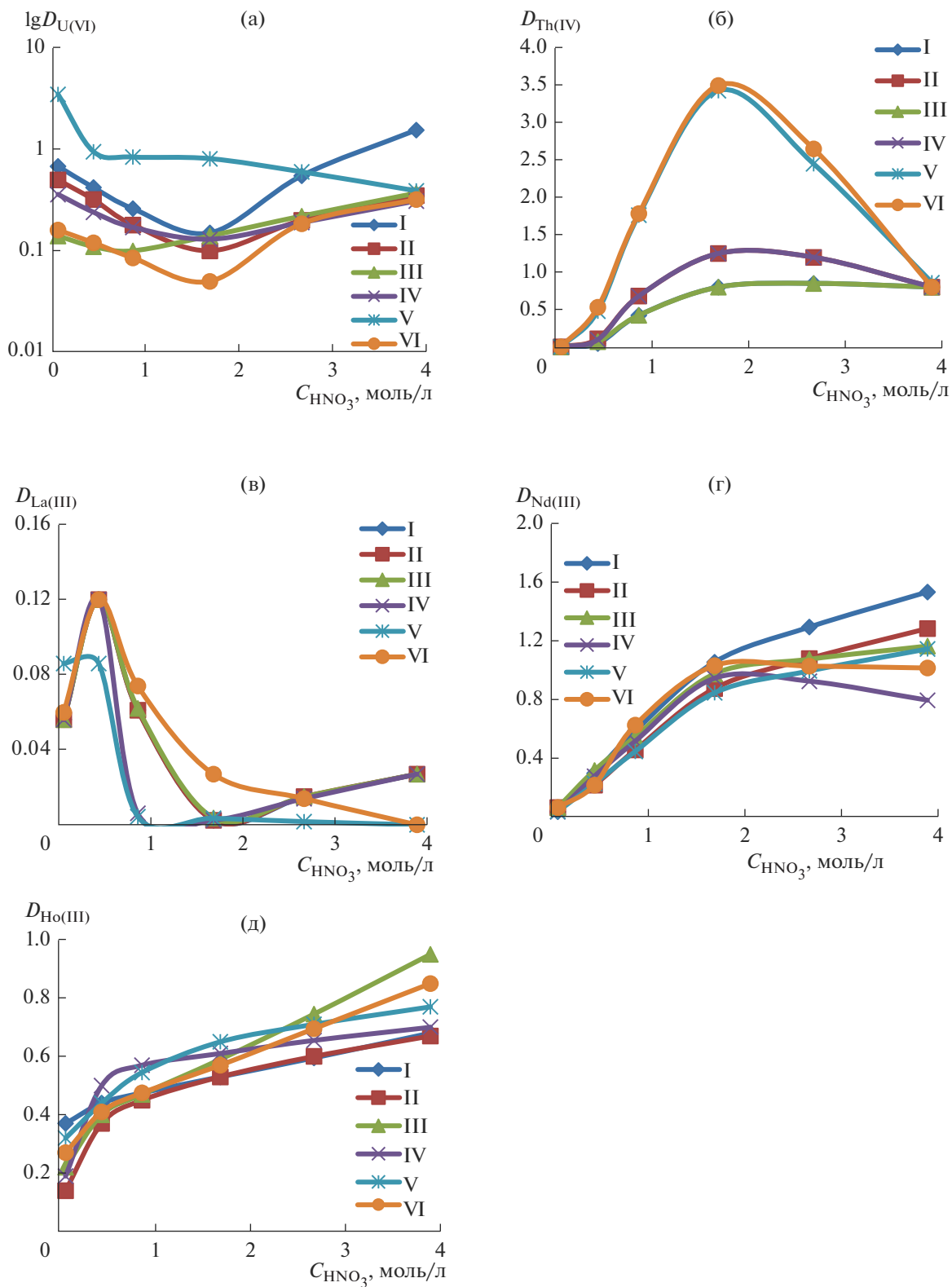
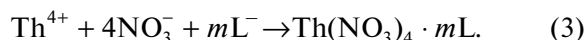


Рис. 2. Экстракция урана(VI) (а), тория(IV) (б), лантана(III) (в), неодима(III) (г) и гольмия(III) (д) соединениями I–VI из азотнокислых сред.

на экстракционную способность. Однако именно присутствие фенольной группы, способной к депротонированию, определяет возможность протекания ионообменных реакций (уравнение (2)). Следовательно, основность атома фосфора будет определять в первую очередь эффективность экстракционной системы, а кислотность фенольной группы будет задавать положение минимума на кривой экстракции, поскольку именно протонирование ОН-группы будет конкурирующим процессом.

В области малых концентраций азотной кислоты происходит диссоциация ОН-группы и экстракция урана протекает по ионообменному механизму, при этом Р=О-группа вносит дополнительный координирующий вклад. С дальнейшим ростом концентрации HNO_3 коэффициенты падают с подавлением диссоциации ОН-группы и возрастающего конкурирующего взаимодействия экстрагента и азотной кислоты.

В аналогичных условиях в случае тория зависимость D_{Th} от концентрации HNO_3 проходит через максимум (рис. 2б), что свидетельствует о взаимодействии нейтрального соединения с металлом в азотнокислых средах [7]. В области концентраций HNO_3 до 2.67 моль/л происходит высаливающее действие (аналогично уравнению (2)) и D_{Th} растут (уравнение (3)).

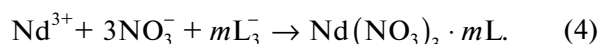


При дальнейшем увеличении кислотности среды D_{Th} падают из-за возрастающего конкурирующего взаимодействия экстрагента и HNO_3 . В случае VI наблюдаются более высокие значения D_{Th} . Возможно, это является следствием увеличения растворимости комплекса металла из-за введения дополнительной метильной группы в 2-гидрокси-5-хлорфенильный фрагмент. Кривая зависимости D_{Th} от концентрации HNO_3 в случае II проходит через максимум в области 2 моль/л. В случае V кривая выходит на плато в области до 5 моль/л. Возможно, бензильные и толильные заместители оказывают влияние на фосфорильную группу в дополнение к донорному вкладу алкильного мостика. При экстракции соединениями IV и III не наблюдается влияние алкильных и фенильных заместителей на фосфорильную группу. При этом кривые зависимости D_{Th} от концентрации HNO_3 аналогичны кривым в случае VI и II.

В случае экстракции лантана(III) соединениями I–VI из растворов HNO_3 наблюдаются сравнительно низкие коэффициенты распределения, что типично при экстракции нейтральными экстрагентами трехвалентных редкоземельных элементов цериевой группы (рис. 2в) [7].

В области до 0.5 моль/л HNO_3 механизм экстракции лантана(III) носит высаливающий характер, а с ростом концентрации HNO_3 D_{La} падают, возможно, вследствие конкурирующего взаимодействия азотной кислоты и экстрагента. В области от 3 моль/л HNO_3 возможно образование комплексной кислоты лантана и некоторый рост D_{La} является следствием координации отрицательно заряженной фосфорильной группы к протону комплексной кислоты.

В случае экстракции неодима(III) коэффициенты распределения D_{Nd} с ростом концентрации кислоты увеличиваются. D_{Nd} значительно выше, чем в случае лантана(III) (рис. 2г).



С ростом порядкового номера лантанида возрастает его гидратация, а вместе с ней возможность образования комплексных кислот уже при низких концентрациях HNO_3 . Так, для La(III) подобные кислоты образуются при концентрациях кислоты около 5–6 моль/л, а для Nd(III) уже при 4–5 моль/л.

При экстракции гольмия(III) наблюдаются более высокие значения D_{Ho} по сравнению с Nd(III) и La(III). Ho(III) образует комплексную кислоту уже при 2–3 моль/л HNO_3 , которая координируется к электроотрицательной фосфорильной группе через протон, что объясняет рост коэффициентов распределения в зависимости от концентрации азотной кислоты (рис. 2д).

Структура соединения V установлена методом РСА. Эксперименты, проведенные при комнатной температуре и при охлаждении до 100 К, показали, что кристаллы не испытывают температурного фазового перехода, т.е. конформация молекулы при комнатной и низкой температурах одинакова и все межмолекулярные взаимодействия в кристаллах сохраняются. В дальнейшем геометрия молекулы и межмолекулярные контакты в кристалле будут обсуждаться по данным низкотемпературного эксперимента. Геометрия молекулы и схема нумерации атомов показаны на рис. 3, избранные геометрические параметры приведены в табл. 1. Атом фосфора имеет обычную для фосфиноксидов искаженную тетраэдрическую координацию. Длины связей и валентные углы при них в пределах экспериментальных погрешностей совпадают с наблюдаемыми значениями в арил- и алкилфосфиноксидах [21–23]. Несмотря на объемные заместители в этеновом фрагменте (при атомах С(1) и С(2)), двойная связь скручена незначительно, торсионный угол Р(1)С(1)С(2)С(3) равен 10.5(5)°, расстояние С(1)–С(2) 1.346(5) Å соответствует обычной двойной связи С=С. Бензольные кольца не сопряжены с двойной связью (торсионные углы

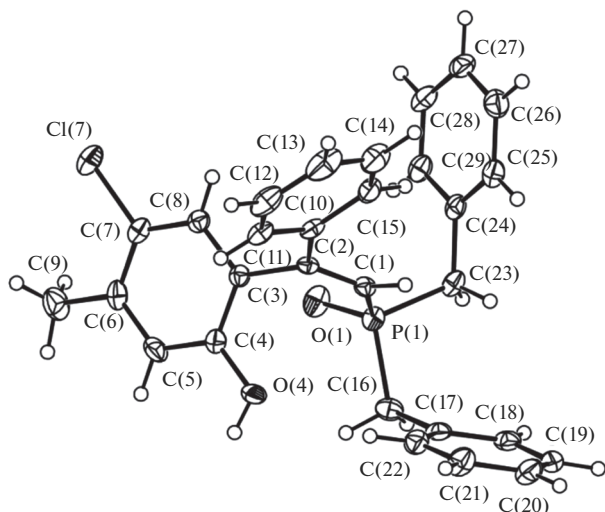


Рис. 3. Структура реагента V по данным РСА.

C(1)C(2)C(3)C(4) 59.3(5), C(1)C(2)C(10)C(15) 29.2(5)°, метилхлорфенильный заместитель разворачивается сильнее, по-видимому, из-за стерических затруднений с фосфиноксидной группой. Вследствие такой конформации в молекуле нет внутримолекулярной водородной связи (ВС) гидроксильной группы с фосфорильной и межмолекулярная ВС стабилизирует кристаллическую структуру: O(4)–H 0.87(5) Å, O(4)⋯O(1') (1/2 + x, 1/2 – y, z) 2.584(4) Å, H(4)⋯O(1') 1.74(5) Å, угол O(4)–H(4)⋯O(1') 164(4)°. За счет этой ВС в кристалле образуются бесконечные цепочки молекул вдоль диагонали грани *ab* (рис. 4).

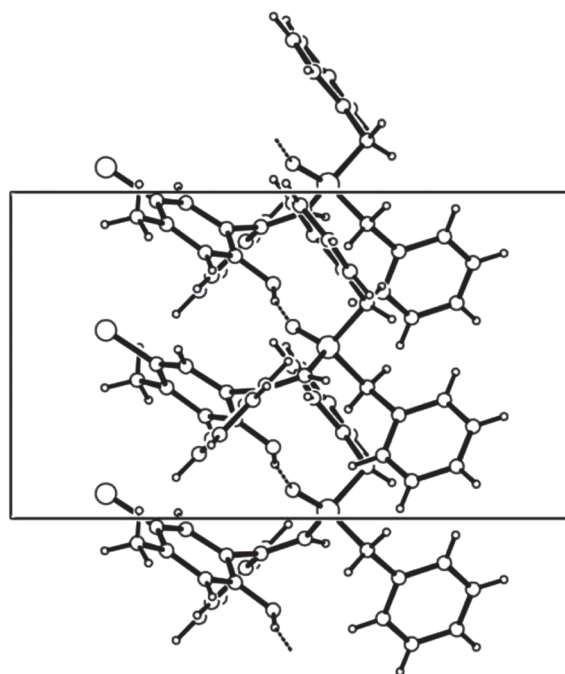


Рис. 4. Система водородных связей в кристалле реагента V (вид вдоль оси *b*, водородные связи показаны пунктиром).

Квантово-химическое моделирование структур реагентов показало, что геометрические параметры молекул воспроизводятся хорошо (табл. 1), следовательно, выбранный нами метод можно использовать для моделирования структур соединений такого типа. Изолированные молекулы реагентов способны к образованию прочной внут-

Таблица 1. Длины связей (Å) и углы (град) в молекулах реагентов I–VI по данным РСА (V) и квантово-химического моделирования (DFT, PBE0, cc-pvZ) (V)

Длина связи/угол	РСА (V)	Моделирование						
		V	VHb*	IIIHb	IVHb	IIHb	VIHb	IHb
P(1)=O(1)	1.487(3)	1.506	1.526	1.528	1.526	1.532	1.526	1.526
O(42)–H	0.86(5)	0.975	1.019	1.017	1.021	1.016	1.023	1.023
H(4)⋯O(1')	1.74(5)	–	1.548	1.580	1.595	1.595	1.530	1.531
P(1)–C(14)	1.797(3)	1.817	1.797	1.805	1.808	1.807	1.803	1.804
C(14)–C(2)	1.347(5)	1.354	1.361	1.359	1.367	1.359	1.362	1.361
C(2)–C(3)	1.494(5)	1.489	1.485	1.490	1.492	1.491	1.484	1.487
O(4)–C(4)	1.358(4)	1.370	1.345	1.345	1.343	1.346	1.343	1.343
C(3)–C(4)	1.404(5)	1.408	1.424	1.425	1.426	1.424	1.426	1.427
O(1)P(1)CR	112.2(2) 112.4(2)	112.3 113.8	109.9 112.2	110.3 112.5	112.4 113.5	112.1 110.5	109.6 112.8	109.7 112.6
O(1)P(1)C(14)	114.8(2)	118.6	116.8	114.1	113.5	110.7	115.9	115.7
O(1)P(1)C(14)C(2)	18.4(4)	8.3	40.0	65.3	64.7	68.1	23.6	28.1

* Индекс b означает H-bonded, т.е. тот, в котором есть водородная связь.

Таблица 2. Длины связей (Å) и углы (град) в молекулах комплексов анионной формы реагента **V** с ионом уранила по данным квантово-химического моделирования (DFT, PBE0, cc-pv DZ)

Длина связи/угол	UO ₂ V ₂	UO ₂ V ₂ · H ₂ O	UO ₂ V ₂ NO ₃
КЧ (U)	6	7	7
U=O _M	1.815, 1.835	1.811, 1.836	1.827, 1.808
O _M =U=O _M	180.0	176.3	179.7
U–O(1)(P)	2.386, 2.386	2.417, 2.397	2.463, 2.454
U–O(2)(C)	2.225, 2.225	2.227, 2.342	2.381, 2.284
U–O (H ₂ O/NO ₃)	–	2.687	2.405
P(1)=O(1)	1.547, 1.547	1.541, 1.543	1.538, 1.533
P(1)–C(4)	1.792, 1.792	1.852, 1.793	1.793, 1.800
C(4)–C(5)	1.360, 1.360	1.361, 1.360	1.370, 1.360
C(5)–C(41)	1.483, 1.483	1.479, 1.482	1.459, 1.481
O(2)–C(42)	1.327, 1.327	1.321, 1.328	1.310, 1.308
C(42)–C(41)	1.427, 1.427	1.428, 1.427	1.440, 1.435
O(1)P(1)CR	108.9, 108.7, 108.9, 108.7	108.5, 108.8, 109.5, 109.0	106.0, 113.1, 110.9, 108.6
O(1)P(1)C(4)	119.7, 119.7	120.7, 118.8	123.2, 117.8
O(1)P(1)C(4)C(5)	36.7, 36.9	39.5, 35.8	40.14, 28.45

римолекулярной ВС между ОН-группой фенольного кольца и атомом кислорода фосфорильной группы. Для реагента **V** энергия ВС составляет 7.51 ккал/моль. Структуру ВС остальных реагентов моделировали с учетом этого обстоятельства. Замещение метильной группой в положении 5 фенольного кольца не приводит к заметным изменениям в геометрии молекул (ср. основные меж-атомные расстояния и углы для реагентов **I** и **VI**), введение заместителя в положение 2 фенильной группы дифенилфосфиноксида приводит к небольшому удлинению связи О–Н для более объемной метоксигруппы, а для ВС (O(4)H···O(1)P), напротив, к ее укорочению. Для метильной группы наблюдается обратная тенденция. Изменение природы заместителя при атоме фосфора с метильной или бензильной на фенильную не приводит к значительному укорочению связи О=P, которая в дифенилфосфиноксиде **III** лишь на 0.002 Å длиннее, чем в соответствующих метил- (**IV**)

или бензилзамещенных (**V**) производных. При этом наблюдается явная зависимость ВС от природы заместителя R при атоме фосфора: длина ВС растет в ряду Bn > Me > Ph.

Согласно экстракционным данным, при извлечении урана в области низкой кислотности образуется комплекс состава UO₂L₂. Это поведение кардинально отличается от поведения тех же самых лигандов при извлечении тория или лантанидов, для которых не наблюдается депротонирование лиганда и образуются только комплексы состава M(HL)₂(NO₃)_x. Для выяснения разницы в поведении экстрагентов мы провели моделирование структуры комплексов иона уранила с лигандом **V** в нейтральной и анионной формах. Оказалось, что при общем сохранении координации иона урана с атомами кислорода фосфиноксида наблюдается и ряд различий в типе связывания лиганда (табл. 2, 3; рис. 5, 6). Структуры модель-

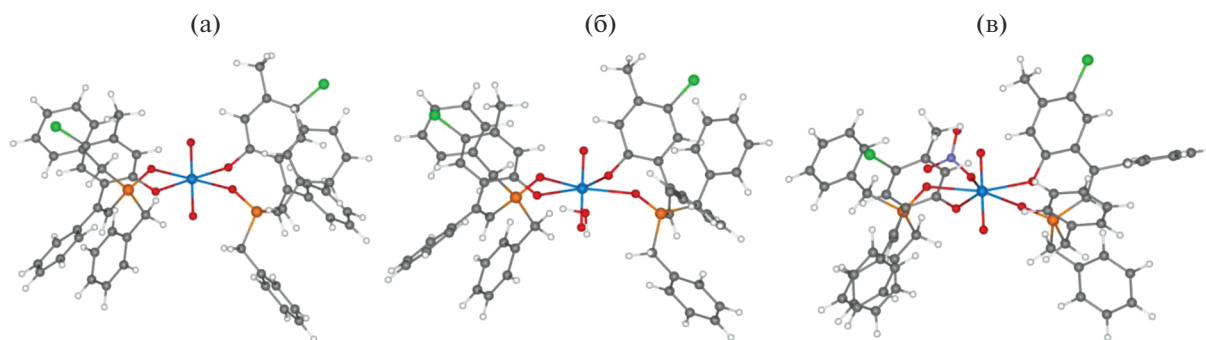
**Рис. 5.** Структуры модельных комплексов с нейтральной молекулой реагента **V**: UO₂V₂ (а), UO₂V₂ · H₂O (б) и UO₂V₂NO₃ (в).

Таблица 3. Длины связей (Å) и углы (град) в молекулах комплексов нейтральной формы реагента **V** с ионом уранила по данным квантово-химического моделирования (DFT, PBE0, cc-pvDZ)

Длина связи/угол	UO ₂ (HV) ₂ NO ₃	UO ₂ (HV) ₂ NO ₃ · H ₂ O	UO ₂ (HV) ₂ (NO ₃) ₂ · H ₂ O
КЧ U	7	7	8
U=O _M	1.810, 1.823	1.825, 1.827	1.832, 1.831
O _M =U=O _M	176.0	176.4	176.7
U–O(1)(P)	2.308, 2.262	2.245, 2.301	2.360, 2.364
U–O(2)(C)	2.605, 3.866	3.862, 3.938	3.920, 3.922
U–O(H ₂ O/NO ₃)	2.422, 2.439	2.505	2.489, 2.491, 2.518, 2.518
P(1)=O(1)	1.567, 1.586	1.575, 1.561	1.543, 1.543
O(2)–H	0.986, 0.989	0.987, 0.989	0.994, 0.995
O(2)–H...O _M =U	2.757, 1.922	1.860, 1.940	1.811, 1.805
P(1)–C(4)	1.806, 1.788	1.786, 1.792	1.796, 1.796
C(4)–C(5)	1.366, 1.362	1.365, 1.358	1.360, 1.360
C(5)–C(41)	1.491, 1.480	1.487, 1.485	1.478, 1.478
O2–C(42)	1.395, 1.363	1.356, 1.359	1.362, 1.362
C(42)–C(41)	1.404, 1.413	1.412, 1.412	1.412, 1.412
O(1)P(1)C _R	106.5, 110.4, 108.2, 111.4	106.8, 107.3, 108.8, 111.4	112.7, 108.5, 112.6, 108.5
O(1)P(1)C(4)	115.0, 116.7	114.6, 116.5	118.6, 118.7
O(1)P(1)C(4)C(5)	56.0, 23.0	78.9, 17.1	23.3, 22.9

ных комплексов с анионом реагента **V** представлены на рис. 5.

Молекулы анионных лигандов координированы с ионом урана по бидентатно-хелатному типу. Легко заметить, что в этом случае образуется ароматический десятиэлектронный восьмичленный металлоцикл (U(1)–O(1)=P(1)–C(4)=C(5)–C(41)=C(42)–O(2)). Хотя он не плоский (конформация близка к *твист-ванне*), межатомные расстояния изменяются в направлении большего выравнивания: двойные связи удлиняются, а одинарные сокращаются по сравнению с лигандом. Присоединение к координационно-ненасыщенному комплексу UO₂V₂ молекулы воды или нитрат-аниона с образованием UO₂V₂H₂O или UO₂V₂NO₃ соответственно энергетически выгодно (выигрыш 10.09 и 44.61 ккал/моль). Для последних двух характерно пентагонально-бипиридинальное окружение иона урана с хелатно-би-

дентатно (O,O) координированными молекулами лиганда **V** и молекулой воды (или NO₃-анионом), лежащими в экваториальной плоскости (ЭП). Структуры модельных комплексов с нейтральной молекулой реагента **V** представлены на рис. 6. Молекулы нейтральных реагентов координированы с ионом уранила по монодентатному типу с координацией иона металла с атомом кислорода P=O-группы. Две молекулы реагента максимально удалены друг от друга, но удерживаются рядом вследствие ВС атома кислорода UO₂-группы с OH-группой фенольного фрагмента лиганда. Для нейтральной формы лиганда наблюдается образование ВС между фенольной группой и атомом кислорода UO₂-иона. Эта связь слабее, чем внутримолекулярная ВС в реагенте, ее длина составляет около 1.9–1.8 Å (против 1.6 Å). Можно предположить, что образование ВС в комплексах с ионом уранила приводит к повышению кислот-

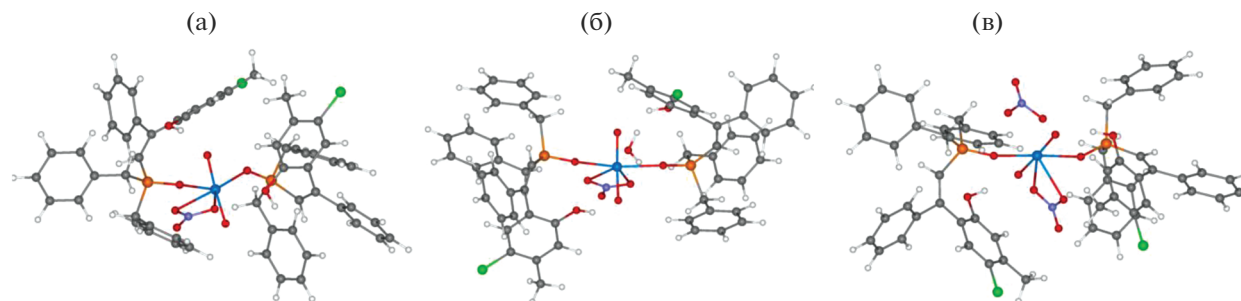
**Рис. 6.** Структуры модельных комплексов с анионом реагента **V**: UO₂(HV)₂NO₃ (а) UO₂(HV)₂NO₃ · H₂O (б) и UO₂(HV)₂(NO₃)₂ (в).

Таблица 4. Газофазная основность сопряженных кислот реагентов I–VI и комплекса $UO_2(HV)_2NO_3$

Реагент	I	II	III	IV	V	VI	$UO_2(HV)_2NO_3$
ΔE^0 , ккал/моль	344.01	340.08	339.21	344.17	336.09	344.94	562.57 (281.28)*

* В пересчете на один лиганд.

ности соответствующего протона и возникновению комплексов с анионом лиганда в области низкой кислотности. Кроме того, наблюдается удлинение связи C(42)–O(2) с 1.34 Å в свободной молекуле реагента до 1.36–1.39 Å в комплексе.

Оба комплекса содержат пентагонально-бипирамидально-координированный ион урана: в ЭП координированы два атома кислорода фосфиноксидных фрагментов двух молекул лиганда, а также NO_3 -анион. Если в комплексе $UO_2(HV)_2NO_3 \cdot H_2O$ дополнительно в ЭП координирована молекула воды, то в комплексе $UO_2(HV)_2NO_3$ координацию урана дополняет атом кислорода фенольной группы одного из лигандов. Несмотря на это, гидратация комплекса $UO_2(HV)_2NO_3$ энергетически выгодна и сопровождается даже большим выигрышем по энергии (13.40 ккал/моль), чем гидратация координационно-ненасыщенного комплекса UO_2V_2 .

Для проверки гипотезы о повышении кислотности фенольной группы после координации с ионом уранила мы сравнили энергию отрыва протона от реагента V в комплексе с уранилом и в свободном виде [24] (уравнение (5), табл. 4).



Из табл. 4 видно, что в пересчете на одну молекулу кислотность координированного реагента повышается на треть по сравнению со свободной молекулой. Именно этим можно объяснить тот факт, что в областях низких концентраций азотной кислоты возможна реализация ионообменного механизма экстракции при извлечении иона уранила, но не тория или лантанидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
2. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
3. *Розен А.М., Волк В.И., Вахрушин А.Ю. и др.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 3. С. 205.
4. *Розен А.М.* // Рос. хим. журн. 1996. 40. С. 42.
5. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Matveeva A.G. et al.* // Radiochemistry. 2017. Т. 59. № 5. P. 490. doi 10.1134/S1066362217050083 [Туранов А.Н., Карандашев В.К., Матвеева А.Г. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59. С. 430.]
6. *Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Litvina M.N., Kulyako Y.M.* // Russ. Chem. Bull. 1998. V. 47. P. 1690. [Мясоедов Б.Ф., Чмутова М.К., Литвина М.Н., Куляка Ю.М. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 9. С. 1739.]
7. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.
8. *Timofeeva G.I., Matveeva A.G., Safiulina A.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. Intern. Ed. 2015. V. 64. № 1. P. 224. doi 10.1007/s11172-015-0847-0 [Тимофеева Г.И., Матвеева А.Г., Сафиулина А.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 1. С. 224.] doi 10.1007/s11172-015-0847-0
9. *Safiulina A.M., Matveeva A.G., Ivanets D.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. Intern. Ed. 2015. V. 64. № 1. P. 161. doi 10.1007/s11172-015-0837-2 [Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Иванец Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. С. 161.] doi 10.1007/s11172-015-0837-2
10. *Elistratova Y.G., Mustafina A.R., Tatarinov D.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 790. [Елистратова Ю.Г., Мустафина А.Р., Татаринов Д.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 5. С. 772.]
11. *Elistratova Y.G., Mustafina A.R., Tatarinov D.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. 2222. [Елистратова Ю.Г., Мустафина А.Р., Татаринов Д.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2156.]
12. APEX2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. P. 112.
14. *Flack H.D.* // Acta Crystallogr. 1983. V. 39A. P. 876.
15. *Савин С.Б.* // Арсеназо III. М.: Атомиздат, 1966. 256 с.
16. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116.
17. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–2. P. 151.
18. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865. doi 10.1039/C6DT04681A
19. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 78. P. 1396.
20. *Borisova N.E., Kostin A.A., Eroshkina E.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. P. 2219. doi 10.1002/ejic.201301271
21. *Correa-Ascencio M., Galvan-Miranda E.K., Rascon-Cruz F. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 4109.
22. *Borisova N.E., Kharcheva A.V., Patsaeva S.V. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 2238. doi 10.1039/C6DT04681A
23. *Wang H.K.* // Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. P. 879.
24. *Benay G., Schurhammer R., Desaphy J., Wipff G.* // New J. Chem. 2011. P. 184.