

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 542.61:(546.175+546.654+546.657+546.665+546.668+546.791.6):547.495.3:547.558.1 + 542.06+542.9

Посвящается памяти выдающегося советского и российского химика-фосфорорганика
чл.-корр. РАН Э.Е. Нифантьева

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМОЧЕВИН
С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ω -АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ РАДИКАЛАМИ

© 2021 г. А. М. Сафиулина^а, *, А. В. Лизунов^а, Н. Е. Борисова^б,
Т. В. Баулина^с, Е. И. Горюнов^с, И. Б. Горюнова^с, В. К. Брель^с

^аАкционерное общество “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара”, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

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

^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва 119991 Россия

*e-mail: AMSafulina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 11.11.2020 г.

После доработки 29.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Исследована экстракция лантанидов и актинидов из азотнокислых сред растворами N-(дифенилфосфорил)-N'-n-пропилмочевин, содержащими в ω -положении алкильного заместителя имидазолильный, диэтиламиноный, пирид-2-ил, 2-оксопирролидиновый фрагменты. Показано, что относящиеся к иттриевой подгруппе лантаниды Ho(III) и Yb(III) экстрагируются значительно лучше La(III) и Nd(III), принадлежащих цериевой подгруппе. Лучшими экстракционными свойствами обладает N-(дифенилфосфорил)мочевина, содержащая ω -(2-оксопирролидино)пропильный радикал у терминального атома азота. Данная зависимость получила свое теоретическое обоснование при моделировании комплексообразования, поскольку координация иона f'-элемента с амидным атомом кислорода оказывается предпочтительной.

Ключевые слова: экстракция, лантаниды, актиниды, фосфорорганические соединения, фосфорилмочевины

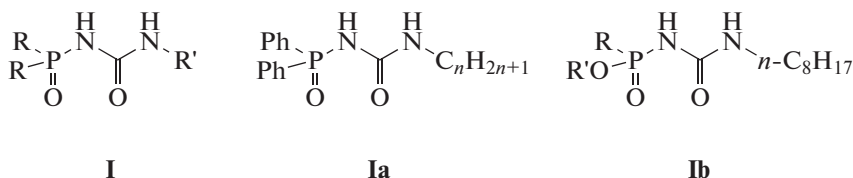
DOI: 10.31857/S0044457X21050159

ВВЕДЕНИЕ

Полидентатные фосфорорганические соединения привлекают повышенное внимание, учитывая их широкое использование в экстракционной практике. Вследствие того, что фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью по отношению к ряду d- и f-элементов, дизайн новых фосфорилсодержащих полидентатных лигандов, обладающих высокой синтетической доступностью, представляет фундаментальный и практический интерес [1–6]. Дополнительным преимуществом фосфорсодержащих экстрагентов является возможность изменять координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей у атома фосфора [7–11]. Кроме того, методы органической химии позволяют конструировать соединения, различающиеся количеством донорных центров, что открывает ши-

рокие возможности для направленной модификации их экстракционных свойств [12–19].

Ранее нами исследованы оригинальные фосфоразотсодержащие лиганды: N-(диорганилфосфорил)мочевины $R_2P(O)NHC(O)NHR'$ (**I**), в особенности N-дифенилфосфорилированные производные (**Ia**, $R = Ph$), которые обладают высокой экстракционной способностью к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах [20–22]. В [23] мы показали, что природа заместителей у атома фосфора N-органофосфорилмочевин $R(R'O)P(O)NHC(O)NHC_3H_7-n$ – фосфонатных аналогов мочевины (**Ib**) – оказывает большое влияние на их экстракционную способность. Замена одной фенильной группы у атома фосфора на алкоксильный или ароксильный радикал, как оказалось, приводит к значительному снижению экстракционной способности по отношению к 4f- и 5f-элементам.



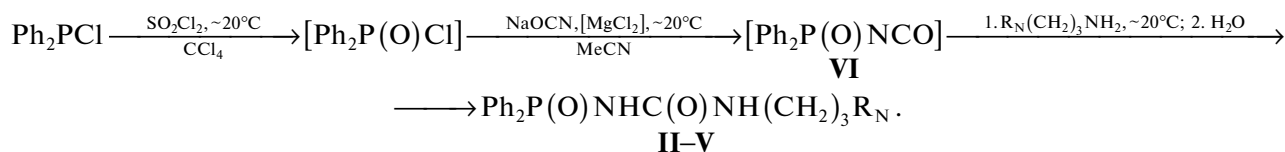
На экстракционную способность соединений класса фосфорилмочевин существенное влияние оказывает также природа заместителей у терминального атома азота. В работе [20] были исследованы N-(дифенилфосфорил)-N'-*n*-алкил(C₆-C₁₀)мочевины Ph₂P(O)NHC(O)NHC_nH_{2n+1} (Ia, *n* = 6–10) и установлено, что наибольшую эффективность по отношению к урану(VI), торью(IV), Америцию(III) и европию(III) проявляет N'-*n*-октильное производное.

Известно, что фосфориламиды на основе 2-амино-5,7-диметил-1,8-нафтиридина способны извлекать трехвалентные лантаниды из карбонатных сред [24, 25]. Подобный необычный эффект обусловлен наличием дополнительных центров координации, находящихся в азотсодержащем гетероциклическом фрагменте. В случае мочевины Ia следует предположить, что введение разнообразных азотсодержащих фрагментов в алкильный радикал, связанный с терминальным атомом азота, будет способствовать увеличению экстракционных свойств соответствующих лигандов.

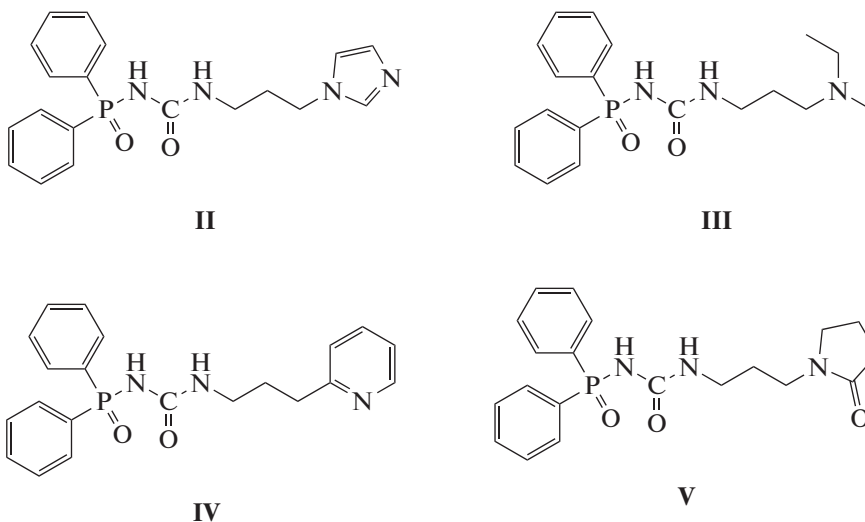
В настоящей работе исследовано влияние алифатических ω-азотсодержащих радикалов у атома азота N' дифенилфосфорилмочевин (Ia) на их экстракционную способность по отношению к лантанидам и актинидам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-(Дифенилфосфорил)-N'-(*n*-пропил)мочевины, содержащие в ω-положении пропильного радикала гетероарильные и алкильные азотсодержащие заместители (II–V), были получены исходя из коммерчески доступных дифенилхлорфосфина и R_N(CH₂)₃NH₂ (R_N = имидазол-1-ил, диэтиламино, пирид-2-ил, 2-оксопирролидино) соответственно с применением оригинальных трехстадийных “one-pot” процессов, ключевой стадией которых является каталитический синтез дифенилфосфорилизоцианата (VI) (схема). Все стадии этих процессов протекают с достаточно высокой скоростью при комнатной температуре, а выходы аналитически и спектрально чистых целевых соединений приближаются к количественному.



Схема



Применявшиеся ω - R_N -*n*-пропиламинны (Aldrich или Acros, 95–99+%) очищали перегонкой над твердым КОН. Дифенилхлорфосфин (Aldrich, 98%) перегоняли в вакууме непосредственно перед реакцией. Безводный $MgCl_2$ (Aldrich, $\geq 98\%$) использовали без дополнительной очистки. Циановокислый натрий (Aldrich, 96%) сушили 4 ч при 120°C в вакууме (1 Торр) над P_2O_5 . Хлористый сульфурил (Acros, 98.5%) перегоняли непосредственно перед реакцией. Четыреххлористый углерод и ацетонитрил абсолютировали перегонкой над P_2O_5 . Все операции проводили в атмосфере аргона.

*Общая методика синтеза N-дифенилфосфорил-N'-(ω - R_N -*n*-пропил)мочевин II–V*

К раствору 3.64 г (0.0165 моль) Ph_2PCl в 7 мл абсолютированного CCl_4 при перемешивании при комнатной температуре на магнитной мешалке в течение 30 мин добавляли по каплям раствор 2.67 г (0.0199 моль) SO_2Cl_2 в 5 мл абсолютированного CCl_4 и перемешивали еще 1 ч при этой температуре. Растворитель и другие летучие компоненты реакционной смеси удаляли в вакууме. Остаток растворяли в 30 мл абсолютированного $MeCN$. К полученному раствору добавляли 0.040 г (0.420 ммоль) мелко растертого безводного $MgCl_2$, перемешивали до полного растворения последнего, прибавляли 2.16 г (0.033 моль) $NaOCN$ и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. К полученной суспензии добавляли 0.0165 моль $R_N(CH_2)_3NH_2$ и перемешивали 1 ч при комнатной температуре, удаляли растворитель и к сухому остатку добавляли 60 мл дистиллированной воды, перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, последовательно промывали смесью 17 мл дистиллированной воды и 3 мл $MeCN$, дистиллированной водой (2×20 мл) и сушили на воздухе.

N-Дифенилфосфорил-N'-[3-(имидазол-1-ил)пропил]мочевина (II).

Выход 99.6%. $t_{пл} = 184–185^\circ C$.

| | С | Н | Н | Р |
|---------------------------|--------|-------|--------|-------|
| Найдено, %: | 61.84; | 5.74; | 15.09; | 8.27. |
| Для $C_{19}H_{21}N_4O_2P$ | | | | |
| вычислено, %: | 61.95; | 5.75; | 15.21; | 8.41. |

Спектр ЯМР 1H (δ_H , м.д.): 1.80 квинтет (2H, $CH_2CH_2CH_2$, $^3J_{H-H} = 6.9$ Гц); 2.96 дт (2H, $NHCH_2$, $^3J_{H-CH} = 6.7$ Гц, $^3J_{H-NH} = 6.1$ Гц); 3.91 т (2H, CH_2 -имидазолил, $^3J_{H-H} = 7.0$ Гц); 6.65 т (1H, $NHCH_2$, $^3J_{H-H} = 5.7$ Гц); 6.88 т (1H, 4H -имидазолил, $^3J_{H-H} \sim ^4J_{H-H} = 0.9$ Гц); 7.13 т (1H, 5H -имидазолил, $^3J_{H-H} \sim$

$\sim ^4J_{H-H} = 1.1$ Гц); 7.48–7.54 м (4H, *m*- C_6H_5); 7.54–7.59 м (3H, *p*- C_6H_5 + 2H -имидазолил); 7.72–7.80 м (4H, *o*- C_6H_5); 8.45 шс [1H, $NHP(O)$].

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (δ_C , м.д.): 31.52 с ($CH_2CH_2CH_2$); 36.87 с ($NHCH_2$); 43.92 с (CH_2 -имидазолил); 119.75 с (5C -имидазолил); 128.87 с (4C -имидазолил); 129.01 д (*m*- C_6H_5 , $^3J_{C-P} = 12.7$ Гц); 131.56 д (*o*- C_6H_5 , $^2J_{C-P} = 10.0$ Гц); 132.28 д (*p*- C_6H_5 , $^4J_{C-P} = 2.7$ Гц); 133.38 д (*unco*- C_6H_5 , $^1J_{C-P} = 129.0$ Гц); 137.69 с (2C -имидазолил); 155.53 с ($C=O$).

Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (δ_P , м.д.): 15.48 с.

N-Дифенилфосфорил-N'-(3-диэтиламинопропил)мочевина (III).

Выход 90.9%. $t_{пл} = 157–157.5^\circ C$ (хлороформ–гексан).

| | С | Н | Н | Р |
|---------------------------|--------|-------|--------|-------|
| Найдено, %: | 64.39; | 7.69; | 11.21; | 8.35. |
| Для $C_{20}H_{28}N_3O_2P$ | | | | |
| вычислено, %: | 64.33; | 7.56; | 11.25; | 8.29. |

Спектр ЯМР 1H (δ_H , м.д.): 0.92 т (6H, CH_3 , $^3J_{H-H} = 7.0$ Гц); 1.47 квинтет (2H, $CH_2CH_2CH_2$, $^3J_{H-H} = 6.8$ Гц); 2.32 т (2H, CH_2NEt_2 , $^3J_{H-H} = 7.1$ Гц); 2.41 кв (4H, CH_2Me , $^3J_{H-H} = 7.1$ Гц); 3.01 дт (2H, $NHCH_2$, $^3J_{H-CH} = 6.4$ Гц, $^3J_{H-NH} = 6.0$ Гц); 6.55 т (1H, $NHCH_2$, $^3J_{H-H} = 5.3$ Гц); 7.45–7.62 м (6H, *m*- + *p*- C_6H_5); 7.75 дд (4H, *o*- C_6H_5 , $^3J_{H-H} = 7.1$ Гц, $^3J_{H-P} = 12.4$ Гц); 8.34 шс [1H, $NHP(O)$].

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (δ_C , м.д.): 12.14 с (CH_3); 27.57 с ($CH_2CH_2CH_2$); 38.06 с ($NHCH_2$); 46.72 с (CH_2Me); 50.11 с (CH_2NEt_2); 128.97 д (*m*- C_6H_5 , $^3J_{C-P} = 12.2$ Гц); 131.54 д (*o*- C_6H_5 , $^2J_{C-P} = 9.9$ Гц); 132.22 с (*p*- C_6H_5); 133.50 д (*unco*- C_6H_5 , $^1J_{C-P} = 128.2$ Гц); 155.35 с ($C=O$).

Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (δ_P , м.д.): 15.53 с.

N-Дифенилфосфорил-N'-[3-(пирид-2-ил)пропил]мочевина (IV).

Выход 98.4%. $t_{пл} = 177–178^\circ C$.

| | С | Н | Н | Р |
|---------------------------|--------|-------|--------|-------|
| Найдено, %: | 66.40; | 5.72; | 11.50; | 8.38. |
| Для $C_{21}H_{22}N_3O_2P$ | | | | |
| вычислено, %: | 66.48; | 5.84; | 11.08; | 8.16. |

Спектр ЯМР 1H (δ_H , м.д.): 1.76 квинтет (2H, $CH_2CH_2CH_2$, $^3J_{H-H} = 7.2$ Гц); 2.69 т (2H, $CH_2C_5H_4N$, $^3J_{H-H} = 7.7$ Гц); 3.02 дт (2H, $NHCH_2$, $^3J_{H-CH} = 6.5$ Гц, $^3J_{H-NH} = 6.2$ Гц); 6.65 т (1H, $NHCH_2$, $^3J_{H-H} = 5.5$ Гц); 7.19 дд (1H, 5H - C_5H_4N ,

$^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Гц, $^3J_{\text{H-H}} = 5.0$ Гц); 7.21 д (1H, $^3\text{H-C}_5\text{H}_4\text{N}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Гц), 7.51 дт (4H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Гц, $^4J_{\text{H-P}} = 3.0$ Гц); 7.56 т (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Гц); 7.68 дт (1H, $^4\text{H-C}_5\text{H}_4\text{N}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$ Гц); 7.75 дд (4H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Гц, $^3J_{\text{H-P}} = 12.3$ Гц); 8.41 шс [1H, $\text{NHR}(\text{O})$], 8.47 шд (1H, $^6\text{H-C}_5\text{H}_4\text{N}$, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Гц).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ_{C} , м.д.): 29.90 с ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 35.10 с ($\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 39.16 с (NHCH_2); 121.70 с ($^5\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}$); 123.17 с ($^3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}$); 129.00 д ($m\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{C-P}} = 13.3$ Гц); 131.55 д ($o\text{-C}_6\text{H}_5$, $^2J_{\text{C-P}} = 10.0$ Гц); 132.24 с ($p\text{-C}_6\text{H}_5$); 133.47 д ($unco\text{-C}_6\text{H}_5$, $^1J_{\text{C-P}} = 129.4$ Гц); 136.92 с ($^4\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}$); 149.45 с ($^6\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}$); 155.38 с (C=O); 161.40 с ($^2\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}$).

Спектр ЯМР- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ_{P} , м.д.): 15.24 с.

N-Дифенилфосфорил-N'-[3-(2-оксопирролидино)пропил]мочевина (V).

Выход 97.2%. $t_{\text{пл}} = 175\text{--}176^\circ\text{C}$.

| | C | H | N | P |
|---|--------|-------|--------|-------|
| Найдено, %: | 60.98; | 6.45; | 10.60; | 7.53. |
| Для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{P} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ | | | | |
| вычислено, %: | 60.91; | 6.39; | 10.65; | 7.85. |

Спектр ЯМР ^1H (δ_{H} , м.д.): 1.53 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Гц); 1.89 квинтет (2H, ^4H -пирролидино, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Гц); 2.21 т (2H, ^3H -пирролидино, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Гц); 2.95 дт (2H, NHCH_2 , $^3J_{\text{H-CH}} = 6.4$ Гц, $^3J_{\text{H-NH}} = 6.1$ Гц); 3.15 т (2H, CH_2 -пирролидино, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Гц); 3.28 т (2H, ^5H -пирролидино, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц); 6.59 т (1H, NHCH_2 , $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$ Гц); 7.51 дт (4H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Гц, $^4J_{\text{H-P}} = 2.8$ Гц); 7.56 т (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц); 7.74 дд (4H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Гц, $^3J_{\text{H-P}} = 12.4$ Гц); 8.50 шс [1H, $\text{NHR}(\text{O})$].

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ_{C} , м.д.): 17.96 с (^4C -пирролидино); 27.69 с ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 30.90 с (^3C -пирролидино); 37.21 с (CH_2NH); 39.71 с (CH_2 -пирролидино); 46.73 с (^5C -пирролидино); 128.99 д ($m\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{C-P}} = 12.7$ Гц); 131.55 д ($o\text{-C}_6\text{H}_5$, $^2J_{\text{C-P}} = 10.0$ Гц); 132.20 д ($p\text{-C}_6\text{H}_5$, $^4J_{\text{C-P}} = 1.9$ Гц); 133.48 д ($unco\text{-C}_6\text{H}_5$, $^1J_{\text{C-P}} = 128.9$ Гц); 155.40 с [$\text{C}(\text{O})(\text{NH})_2$]; 174.43 с (^2C -пирролидино).

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ_{P} , м.д.): 15.06 с.

Спектры ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ мочевины II-V регистрировали на приборе Bruker AV-600 (рабочая частота 600.22 МГц (^1H) и 150.925 МГц ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)), а спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ – на приборе Bruker AV-400 (рабочая частота 161.98 МГц) в растворе $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ($c = 0.1$ моль/л). Внутренний эталон для спектров

ЯМР ^1H – сигналы остаточных протонов дейтерированного растворителя, а для спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – сигналы ядер атомов углерода дейтерированного растворителя; внешний эталон для спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ – 85%-ная H_3PO_4 . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ было проведено с использованием корреляций COSY, HMQC и HMBC.

Исследование экстракции металлов. В работе использовали хлороформ (х. ч.), арсеназо III (ч. д. а.), HNO_3 (ос. ч.), ГСО 8363-2003 закись-окись урана (аттестовано на содержание урана $84.784 \pm 0.016\%$), $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (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.), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.). Растворы готовили объемно-весовым методом, водные растворы – в бидистиллированной воде. Растворы нитратов исследуемых элементов 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 [26] с использованием спектрофотометра Cary 5000 Scan (Varian). Концентрацию растворов HNO_3 определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л NaOH с использованием pH-метра/кондуктометра S470 SevenExcellence™ (Mettler Toledo) с точностью ± 0.01 ед. pH. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам с pH 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 0.052 до 5.0 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. 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 катионов металлов в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [26]. Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Погрешность результатов составила $\sim 20\%$, учитывая не исключенную и случайную составляющие. Соответственно доверительный интервал определяемых концентраций металлов в эксперименте составляет 0.002 ммоль/л.

Все эксперименты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

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

Расчеты выполняли на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jssc.ru). Все расчеты проводили с использованием программы Природа-9 [27, 28] (функционал РВЕ [29, 30]). Комплексы с f -элементами изучали с использованием ссрVDZ-подобных базисов [27], для тяжелых атомов использовали скалярно-релятивистские базисные наборы, описанные в той же работе. Используемые одноэлектронные базисные наборы, представляющие собой сжатые наборы гауссовых функций с угловой частью, представленной действительными сферическими гармониками, являются орбитальными базисными наборами, которые применяли для решения уравнений Кона–Шэма. Вспомогательные базисные наборы использовали для расчета электронной плотности для быстрой оценки обменно-корреляционного вклада. Такой подход ускоряет вычисления без заметной потери точности [28]. Геометрию лиганда и его комплексов с f -элементами оптимизировали без ограничений по симметрии системы. Анализ колебательных спектров использовали для идентификации стационарных точек. Применение этой методики ранее позволило удовлетворительно объяснить исчезновение экстракционной способности в тетраалкилзамещенных диамидах 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения II–V входят в состав элементоорганических лигандов класса фосфорилмочевин. Способность лигандов II–V к комплексообразованию с актинидами и лантанидами определяется не только природой заместителей у фосфорильной группы, но и у терминального атома азота. Представляло интерес изучить влияние этого фактора на экстракционные свойства лигандов II–V по отношению к ряду актинидов и лантанидов.

Введение в структуру фосфорилмочевины алкилимидазольного фрагмента приводит к выявлению кислотного характера взаимодействия при экстракции урана(VI) лигандом II. Как следует из рис. 1, при экстракции урана(VI) 0.01 моль/л раствором лиганда II в хлороформ значения коэффициентов распределения (D_U) уменьшаются с ростом концентрации HNO_3 . В диапазоне концентраций азотной кислоты от 0.01 до 2 моль/л экстракционная способность лиганда II к лантану(III), так же как и к урану(VI), снижается. Однако в области концентраций до 1 моль/л HNO_3 уран(VI) и лантан(III) извлекаются почти одина-

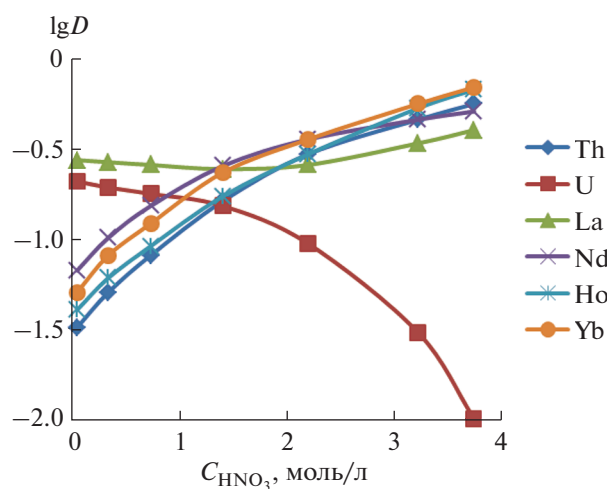


Рис. 1. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда II в хлороформе.

ково (на ~15%), с ростом концентрации азотной кислоты уран(VI) практически не извлекается в хлороформ, а зависимость D_{La} проходит через минимум в области ~2 моль/л азотной кислоты. В аналогичных условиях эксперимента экстракционная способность лиганда II по отношению к Th(IV), Nd(III), Ho(III) и Yb(III), напротив, растет. Причем эти металлы по сравнению с U(VI) и La(III) экстрагируются значительно лучше. Так, Th(IV) и Nd(III) извлекаются в органическую фазу на ~35%, а Ho(III), Yb(III) — на ~40%.

Следует отметить, что поведение урана(VI) кардинально отличается от поведения тория или лантанидов при извлечении лигандом II. При общем сохранении координации иона уранила с атомами кислорода фосфинооксида наблюдается ряд различий в типе связывания лиганда с образованием более энергетически выгодного гидратированного комплекса $\text{UO}_2(\text{III})_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15]. Что касается тория и лантанидов, то они экстрагируются с образованием в органической фазе комплексов типа $\text{M}(\text{III})_2(\text{NO}_3)_x$ [15].

При экстракции ряда исследуемых актинидов и лантанидов 0.01 моль/л раствором соединения III в хлороформе коэффициенты распределения растут уже во всем диапазоне концентраций азотной кислоты (рис. 2). Соединение III, в молекуле которого у терминального атома азота содержится радикал с ω -диэтиламинной группировкой, при экстракции U(VI), Th(IV) и лантанидов проявляет свойства нейтрального соединения.

В области концентраций HNO_3 от 2 до 4 моль/л исследуемые лантаниды экстрагируются в раствор лиганда III в хлороформе немного лучше, чем U(VI), Th(IV) (рис. 2). Так, степень извлече-

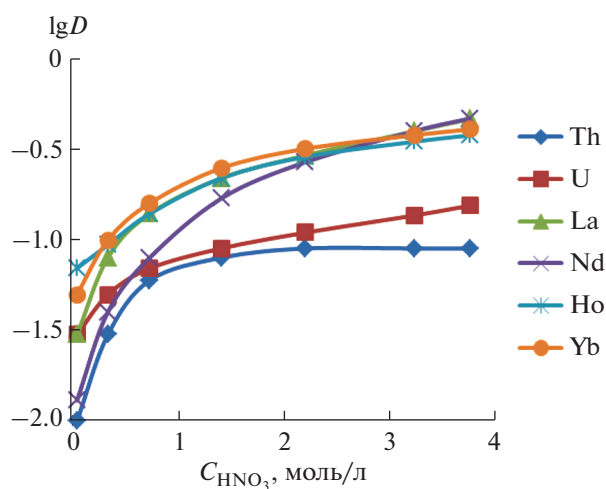


Рис. 2. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда III в хлороформе.

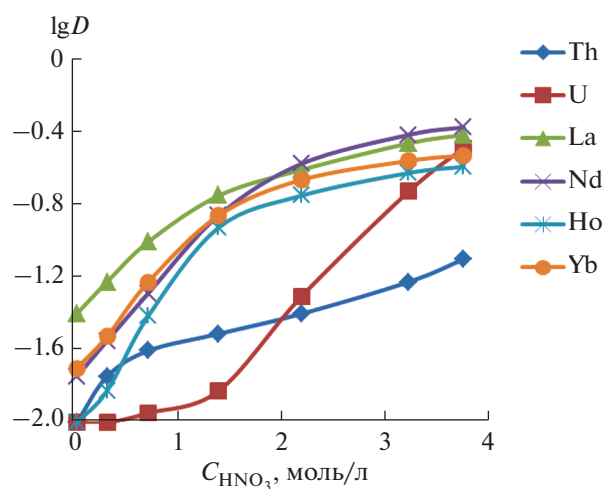


Рис. 3. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда IV в хлороформе.

ния лантанидов в области 4 моль/л HNO_3 в одну стадию составляет $\sim 30\%$, в то время как экстракционная способность лиганда III по отношению к U(VI), Th(IV) — $\sim 15\%$.

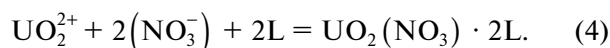
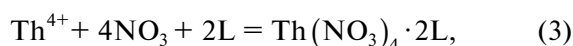
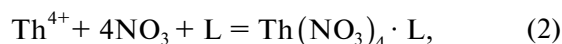
Соединение IV, в терминальную часть молекулы которого встроен ω -(пирид-2-ил)пропильный радикал, проявляет основные свойства. При экстракции трехвалентных лантанидов 0.01 моль/л раствором лиганда IV в хлороформе коэффициенты распределения растут с повышением кислотности среды более резко по сравнению с лигандом III. При этом, как и в случае с лигандом III, экстракционная способность фосфорилмочевины IV по отношению к лантанидам несколько выше, чем к актинидам (рис. 3). La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) в области концентраций от 2 до 4 моль/л HNO_3 извлекаются в одну стадию на $\sim 30\%$; Th(IV) в этих условиях экстрагируется лишь незначительно. Коэффициенты распределения урана (U(VI)) (D_U) растут с увеличением кислотности среды с разной скоростью. Так, до 1.5 моль/л HNO_3 рост D_U незначителен, но с дальнейшим повышением концентрации HNO_3 коэффициенты распределения урана сравнимы с D лантанидов.

Иная картина наблюдается при экстракции актинилов и лантанидов 0.01 моль/л раствором соединения V в CHCl_3 (рис. 4). Экстракционная способность лиганда V, содержащего у терминального атома азота ω -(2-оксопирролидино)пропильный фрагмент, по отношению и к актинидам, и к лантанидам оказалась значительно выше, чем у других описанных в данной работе производных N-(дифенилфосфорил)мочевин, причем U(VI) и Th(IV) извлекаются эффективнее

лантанидов. Лантаниды, входящие в иттриевую подгруппу (Ho(III) и Yb(III)), экстрагируются значительно лучше ($\sim 60\%$ извлечения в раствор соединения V в одну стадию), чем La(III) и Nd(III), принадлежащие цериевой подгруппе ($\sim 45\%$ извлечения). Торий(IV) и уран(VI) извлекаются в органическую фазу с коэффициентами распределения 4.5 и 3.9 соответственно, что составляет $\sim 80\%$ экстракции в одну стадию. Наблюдается также симбатный рост коэффициентов распределения и актинилов, и лантанидов при повышении концентрации азотной кислоты.

Методом сдвига равновесия (рис. 5) был определен состав экстрагируемых комплексов урана(VI), тория(IV) и неодима(III) с лигандом V, содержащим ω -(2-оксопирролидино)пропильный радикал.

Сольватное число для урана(VI) близко к 2, для тория — 1.5, а для неодима — 1. Следовательно, в указанных условиях неодим(III) экстрагируется в виде моносольвата, торий(IV) — в виде моно- и дисольватов, а уран(VI) — в виде дисольвата:



Для объяснения разницы в экстракционной способности в серии лигандов проведено квантово-химическое моделирование строения и энергии координации ионов f -элементов с лигандом V методом теории функционала плотности. Предварительное исследование лиганда показало, что

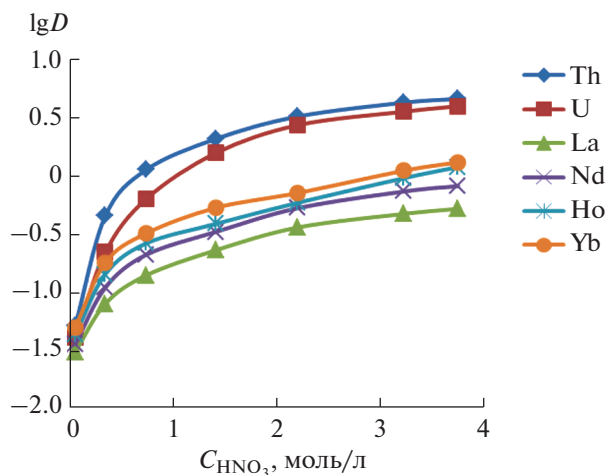


Рис. 4. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда V в хлороформе.

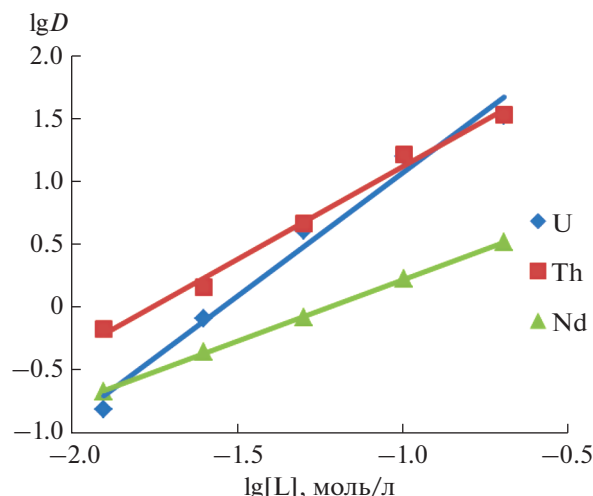


Рис. 5. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения урана(VI), тория(IV) и неодима(III) от логарифма концентрации лиганда V.

наибольший отрицательный заряд (табл. 1) наблюдается для атома кислорода фосфиноксидной группы, тогда как для атомов азота заряды систематически ниже. Атомы кислорода двух карбонильных групп, хотя и несут близкие отрицательные заряды, неравноценны. Атом кислорода карбоксамидной группы по сравнению с атомом кислорода карбамидного фрагмента несет немного больший по величине отрицательный заряд, также являясь привлекательной позицией для дополнительной координации иона металла.

Координация лиганда V с ионом уранила может проходить по монодентатному, бидентатному и тридентатному типу. Все три типа координации могут быть реализованы при образовании комплексов с ионом уранила (табл. 2). Энергия взаимодействия лиганда V с ионом уранила, катионом $UO_2(NO_3)^+$ и молекулой $UO_2(NO_3)_2$ сильно зависит от типа координации лиганда. Координация атома кислорода карбоксамидной группы энергетически менее выгодна, чем фосфиноксидного атома кислорода, но существенно выигрышнее по энергии по сравнению с координацией атома кислорода карбамидного фрагмента. При сравнении энергетического выигрыша (уравнение (7)) бидентатной координации лиганда с карбамидным и фосфиноксидным атомами кислорода и

монодентатной координации с амидным и фосфиноксидным атомами кислорода монодентатная координация оказывается даже более выигрышной, но всего на 0.88 ккал/моль. В случае стерически не нагруженного катионного комплекса выигрыш в энергии при монодентатной координации минимален, однако включение в координацию амидного атома кислорода незначительно проигрывает включению в координацию атома кислорода фосфиноксидной группы (уравнение (6)). Для свободного уранил-катиона глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) отвечает структура, в которой в координацию включены амидные атомы кислорода обоих лигандов.

В отличие от стерически не нагруженного свободного иона уранила, на ППЭ комплекса нитрата тория с реагентом V не наблюдается тридентатной координации лиганда (табл. 3); для указанной системы наблюдается только моно- и бидентатная координация. Для комплексов, содержащих два лиганда, наблюдается только монодентатная координация последнего, и на ППЭ не существует комплексов с координацией по атому кислорода карбамидного фрагмента. Хотя координация амидного атома кислорода приводит к меньшему выигрышу в энергии, чем фосфи-

Таблица 1. Заряды по Хиршфелду и Малликену на некоторых гетероатомах (q)

| Способ | P=O | Карбамидный CO | Амидный CO* | Амидный N | Карбамидный NHR | Карбамидный NHP |
|----------|---------|----------------|-------------|-----------|-----------------|-----------------|
| Хиршфелд | -0.3346 | -0.2610 | -0.2694 | -0.0204 | -0.0819 | -0.1318 |
| Малликен | -0.4818 | -0.3837 | -0.3848 | -0.3032 | -0.4514 | -0.3405 |

* Здесь и далее CO* – группа C=O амидного фрагмента молекулы.

Таблица 2. Электронные энергии взаимодействия лиганда V с катионом уранила, моно- и динитратами уранила, ккал/моль

| Номер | Реакция | Энергия взаимодействия, ккал/моль | | | |
|-------|---|-----------------------------------|--------------|--------------|------------|
| | | CO*CO CO*COPO | COPO COPO | CO* CO* | |
| 5 | $UO_2^{2+} + 2L \rightarrow UO_2(L)_2^{2+}$ | -368.21 | -349.60 | -276.00 | |
| 6 | $UO_2(NO_3)^+ + 2L \rightarrow UO_2(L)_2(NO_3)^+$ | CO*PO CO* | CO* CO* | COPO COPO | COPO PO |
| | | -158.70 | -129.44 | -151.67 | -160.34 |
| 7 | $UO_2(NO_3)_2 + 2L \rightarrow UO_2(L)_2(NO_3)_2$ | COPO PO | | CO* CO* | |
| | | -54.00 | | -54.88 | |

Таблица 3. Энергии взаимодействия лиганда V с нитратом тория в стехиометрических соотношениях 1 : 1 и 2 : 1, ккал/моль

| Номер | Реакция | Энергия взаимодействия, ккал/моль | | |
|-------|---|-----------------------------------|----------|--------|
| | | CO* | COPO | CO*PO |
| 8 | $Th(NO_3)_4 + L \rightarrow Th(L)(NO_3)_4$ | -32.41 | -40.67 | -52.99 |
| | | | | |
| 9 | $Th(NO_3)_4 + 2L \rightarrow Th(L)_2(NO_3)_4$ | CO* CO* | PO PO | |
| | | -62.28 | -68.84 | |

ноксидного атома кислорода, эта разница невелика (уравнение (9)). Для бидентатной координации также наблюдается существенно больший выигрыш при включении в координацию амидного атома кислорода (рис. 6а), а не атома кислорода карбамидной группы, несмотря на возникающий в последнем случае устойчивый шестичленный хелатный металлоцикл (рис. 6б).

На ППЭ комплекса реагента V с нитратом неодима наблюдаются три минимума, которые отвечают тридентатной и бидентатной координации лиганда (табл. 4). Глобальному минимуму отвечает тридентатный тип координации, при котором все три донорных атома включены в координацию с металлом. В отличие от комплекса тория, образование шестичленного хелатного металло-

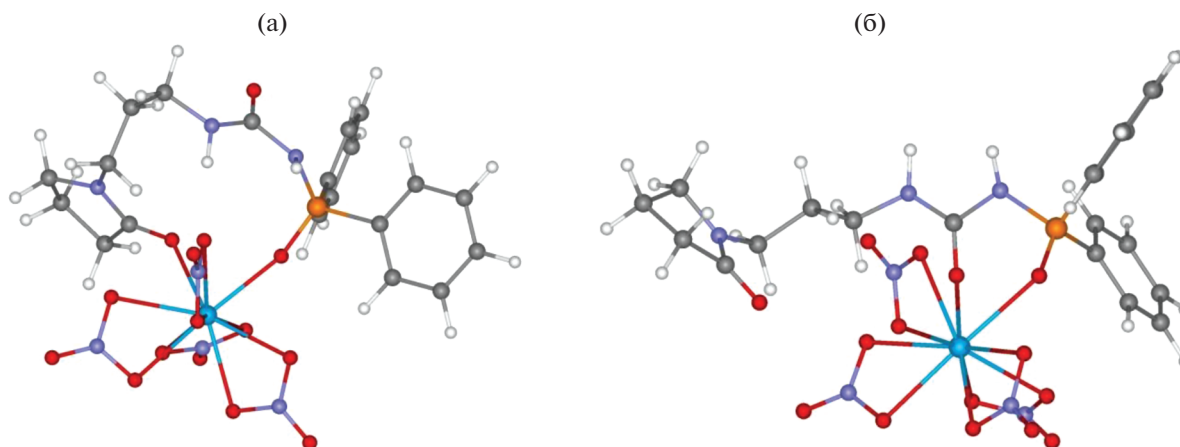
**Рис. 6.** Строение комплексов нитрата тория с лигандом V, содержащих координированную с металлом амидную (а) и карбамидную (б) группы.

Таблица 4. Энергии взаимодействия лиганда V с нитратом неодима, ккал/моль

| Номер | Реакция | Энергия взаимодействия, ккал/моль | | |
|-------|--|-----------------------------------|---------|--------|
| | | CO*CO | CO*COPO | COPO |
| 10 | $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{+L} \text{Nd}(\text{L})(\text{NO}_3)_3$ | -39.54 | -51.75 | -43.36 |

цикла при бидентатной координации неодима с атомами кислорода карбамидной и фосфиноксидной групп энергетически более выгодно, чем бидентатная координация металла с двумя атомами кислорода карбонильных групп. Вероятно, это вызвано меньшими стерическими затруднениями вокруг иона металла, окруженного тремя противоионами.

Таким образом, можно однозначно установить, что именно присутствие в молекуле экстрагента амидной группы приводит к значительному повышению экстракционных характеристик за счет энергетически выгодной координации иона металла с атомом кислорода карбоксамидной группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ряду исследованных соединений наилучшими экстракционными свойствами обладает N-(дифенилфосфорил)мочевина V, содержащая ω-(2-оксопирролидино)пропильный радикал у терминального атома азота, что может быть предпосылкой для создания технологии переработки техногенных отходов различного происхождения на базе этого лиганда.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Выполнение расчетов поддержано грантом РФФ (№ 16-13-10451). Расчеты выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jscc.ru).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052. [*Rozen A.M., Krupnov B.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 11. P. 973. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>]
2. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 23. <https://doi.org/10.1039/c7cs00574a>
3. *Horwitz E.P., Kalina D.G., Kaplan L. et al.* // Separation Sci. Technol. 1982. V. 17. № 10. P. 1261. <https://doi.org/10.1080/01496398208060649>
4. *Jensen M., Chiarizia R., Ulicki J.S. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. V. 33. № 4. P. 329. <https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1046292>
5. *Ta A.T., Hegde G.A., Etz B.D. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 22. P. 5999. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03165>
6. *Mahanty B., Mohapatra P.K., Leoncini A. et al.* // Separ. Purif. Technol. 2019. V. 229. № 15. P. 115846. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115846>
7. *Mohapatra P.K., Kandwal P., Iqbal M. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 4343. <https://doi.org/10.1039/c3dt32967d>
8. *Sengupta A., Mohapatra P.K., Pathak P. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 836. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03102A>
9. *Braley J.C., Lumetta G.J., Carter J.C. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. V. 31. № 6. P. 567. <https://doi.org/10.1080/07366299.2013.785912>
10. *Sasaki Y., Umetani S.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2006. V. 43. № 7. P. 794. <https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711161>
11. *Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 2. P. 95. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004384>
12. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Матвеева А.Г. и др.* // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 5. С. 430. [*Turanov A.N., Kadandashev V.K., Matveeva A.G. et al.* // Radiochemistry. 2017. V. 59. № 5. P. 490.] <https://doi.org/10.1134/S1066362217050083>
13. *Dam H.H., Reinhoudt D.N., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 367. <https://doi.org/10.1039/B603847F>
14. *Tatarinov D.A., Mironov V.F., Kostin A.A. et al.* // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 2011. V. 186. P. 694. <https://doi.org/10.1080/10426507.2010.515955>
15. *Борисова Н.Е., Сафиуллина А.М., Лизунов А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 330. [*Borisova N.E., Safiullina A.M., Lizunov A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 414.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619030057>
16. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. V. 27. № 4. P. 551. <https://doi.org/10.1080/07366290903044683>
17. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1099. [*Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1226. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080185>]
18. *Демин С.В., Жилов В.И., Неведов С.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 970. [*Demin S.V., Nefedov S.E., Zhilov V.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem.

2012. V. 57. № 6. P. 897.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023612060095>
19. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 837. [Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 905.]
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20060240>
20. Тананаев И.Г., Летушов А.А., Сафиулина А.М. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 422. № 6. С. 762. [Tananaev I.G., Letyushov A.A., Safiulina A.M. et al. // Dokl. Chem. 2008. T. 422. № 2. P. 260.]
<https://doi.org/10.1134/S0012500808100054>
21. Горюнов Е.И., Шипов А.Э., Горюнова И.Б. и др. // Докл. АН. 2011. Т. 438. № 4. С. 480. [Goryunov E.I., Shipov A.E., Goryunova I.B. et al. // Dokl. Chem. 2011. V. 438. № 2. P. 151.]
<https://doi.org/10.1134/S0012500811060012>
22. Safiulina A.M., Goryunov E.I., Letyushov A.A. et al. // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.09.010>
23. Горюнов Е.И., Баулина Т.В., Горюнова И.Б. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2014. № 1. С. 141. [Goryunov E.I., Baulina T.V., Goryunova I.B. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 1. P. 141.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0408-y>
24. Лемпорт П.С., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б. и др. // Докл. АН. 2009. Т. 425. № 6. С. 773. [Lemport P.S., Goryunov E.I., Goryunova I.B. et al. // Dokl. Chem. 2009. V. 425. № 2. P. 84.]
<https://doi.org/10.1134/S0012500809040053>
25. Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Матвеева А.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 1. С. 115. [Safiulina A.M., Grigoriev M.S., Nifant'ev E.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 1. P. 108.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023612010196>
26. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
27. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
28. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–2. P. 151.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2)
29. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
30. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
31. Borisova N.E., Kostin A.A., Eroshkina E.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. P. 2219.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201301271>