

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  $\omega$ -АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ РАДИКАЛАМИ

© 2021 г. А. М. Сафиулина<sup>a, \*</sup>, А. В. Лизунов<sup>a</sup>, Н. Е. Борисова<sup>b</sup>,  
Т. В. Баулина<sup>c</sup>, Е. И. Горюнов<sup>c</sup>, И. Б. Горюнова<sup>c</sup>, В. К. Брель<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Акционерное общество “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов  
им. академика А.А. Бочвара”, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Институт 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  $\omega$ -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  $\omega$ -(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

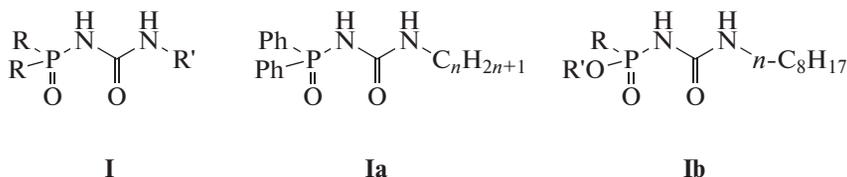
**DOI:** 10.31857/S0044457X21050159

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.



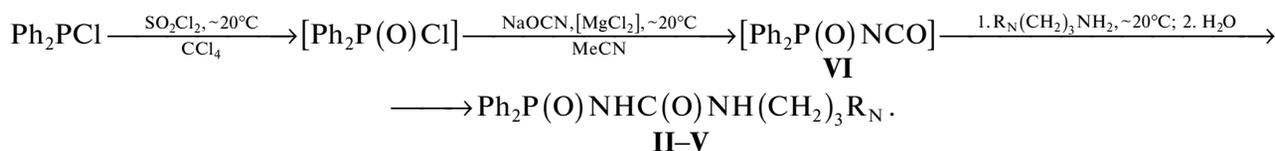
На экстракционную способность соединений класса фосфорилмочевин существенное влияние оказывает также природа заместителей у терминального атома азота. В работе [20] были исследованы N-(дифенилфосфорил)-N'-*n*-алкил(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)мочевины Ph<sub>2</sub>P(O)NHC(O)NHC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (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.

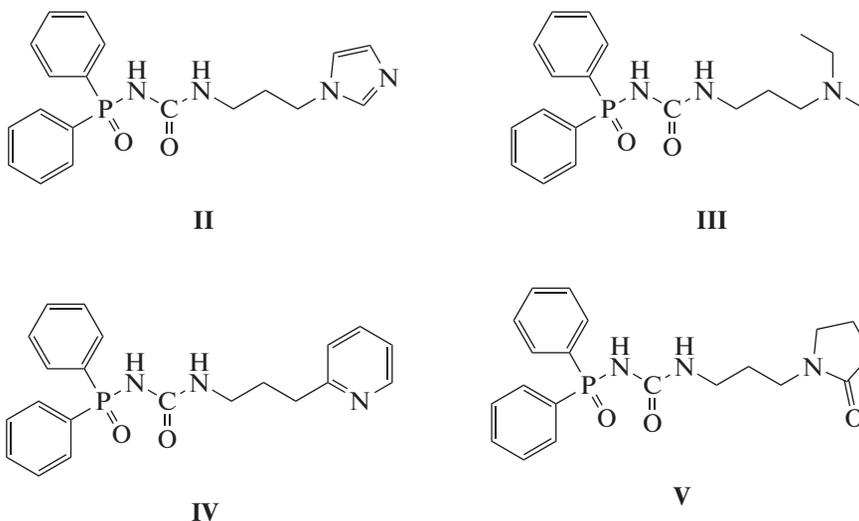
В настоящей работе исследовано влияние алифатических ω-азотсодержащих радикалов у атома азота N' дифенилфосфорилмочевин (Ia) на их экстракционную способность по отношению к лантанидам и актинидам.

### 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<sub>N</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (R<sub>N</sub> = 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  $\omega$ - $R_N$ -*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'-( $\omega$ - $R_N$ -*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 ( $2 \times 20$  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  $^1H$  ( $\delta_H$ , 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,  $NH(P(O))$ ].

Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $\delta_C$ , 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  $^{31}P\{^1H\}$  ( $\delta_P$ , 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  $^1H$  ( $\delta_H$ , 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,  $NH(P(O))$ ].

Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $\delta_C$ , 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  $^{31}P\{^1H\}$  ( $\delta_P$ , 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  $^1H$  ( $\delta_H$ , 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  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta_{\text{C}}$ , 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 ( $\text{NHCH}_2$ ); 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- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 15.24 с.

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

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

	С	Н	Н	Р
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  $^1\text{H}$  ( $\delta_{\text{H}}$ , 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,  $^4\text{H}$ -пирролидино,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Гц); 2.21 т (2H,  $^3\text{H}$ -пирролидино,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Гц); 2.95 дт (2H,  $\text{NHCH}_2$ ,  $^3J_{\text{H-CH}} = 6.4$  Гц,  $^3J_{\text{H-NH}} = 6.1$  Гц); 3.15 т (2H,  $\text{CH}_2$ -пирролидино,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Гц); 3.28 т (2H,  $^5\text{H}$ -пирролидино,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Гц); 6.59 т (1H,  $\text{NHCH}_2$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$  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  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 17.96 с ( $^4\text{C}$ -пирролидино); 27.69 с ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 30.90 с ( $^3\text{C}$ -пирролидино); 37.21 с ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ); 39.71 с ( $\text{CH}_2$ -пирролидино); 46.73 с ( $^5\text{C}$ -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 ( $^2\text{C}$ -пирролидино).

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

**Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  мочевины II-V регистрировали на приборе Bruker AV-600 (рабочая частота 600.22 МГц ( $^1\text{H}$ ) 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  $^1\text{H}$  – 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  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.),  $\text{HNO}_3$  (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  $\text{HNO}_3$ . Концентрацию растворов нитратов металлов (0.1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [26] с использованием спектрофотометра Cary 5000 Scan (Varian). Концентрацию растворов  $\text{HNO}_3$  определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л  $\text{NaOH}$  с использованием рН-метра/кондуктометра S470 SevenExcellence™ (Mettler Toledo) с точностью  $\pm 0.01$  ед. рН. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам с рН 1.68, 4.01 и 9.21 (Mettler Toledo) (значения при  $20^\circ\text{C}$ ). Концентрацию раствора  $\text{NaOH}$  уточняли потенциометрическим титрованием с 0.1 моль/л  $\text{HCl}$  (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 PBE [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 фосфорилмочевинны 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  $\text{HNO}_3$ . 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  $\text{HNO}_3$  уран(VI) и лантан(III) извлекаются почти одина-

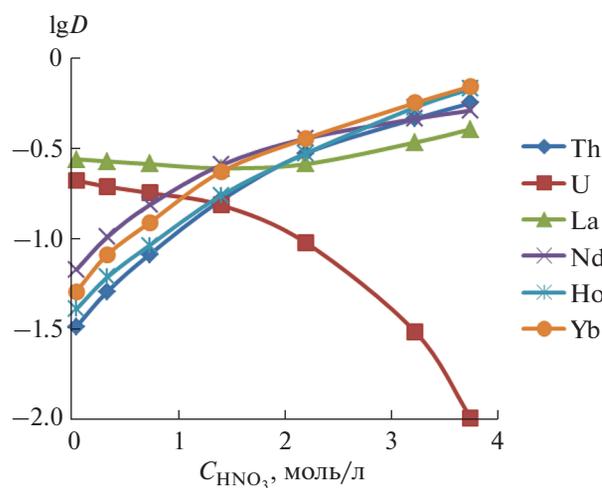


Рис. 1. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда II в хлороформе.

ково (на ~15%), с ростом концентрации азотной кислоты уран(VI) практически не извлекается в хлороформ, а зависимость  $D_{\text{La}}$  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  $\omega$ -диэтиламинной группировкой, при экстракции U(VI), Th(IV) и лантанидов проявляет свойства нейтрального соединения.

В области концентраций  $\text{HNO}_3$  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-

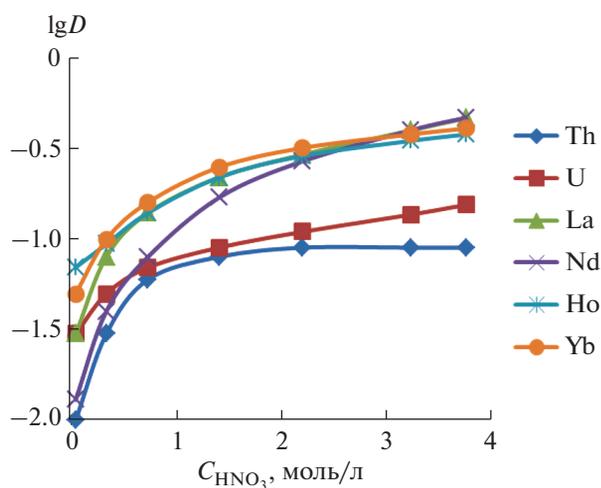


Рис. 2. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда III в хлороформе.

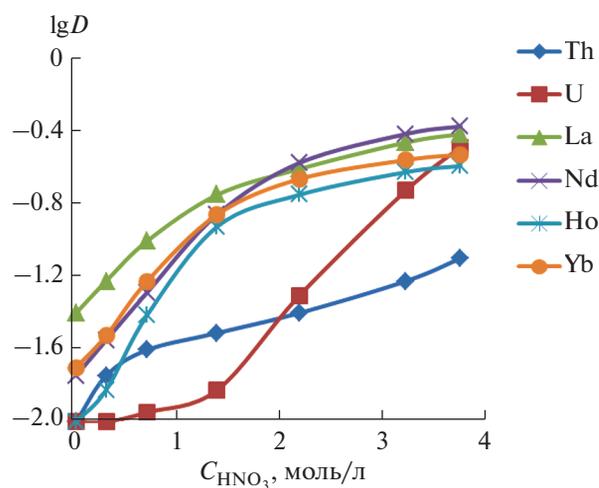


Рис. 3. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда IV в хлороформе.

ния лантанидов в области 4 моль/л  $\text{HNO}_3$  в одну стадию составляет  $\sim 30\%$ , в то время как экстракционная способность лиганда III по отношению к U(VI), Th(IV) —  $\sim 15\%$ .

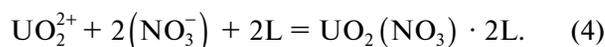
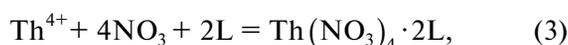
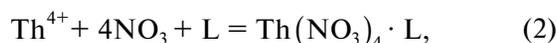
Соединение IV, в терминальную часть молекулы которого встроен  $\omega$ -(пирид-2-ил)пропильный радикал, проявляет основные свойства. При экстракции трехвалентных лантанидов 0.01 моль/л раствором лиганда IV в хлороформе коэффициенты распределения растут с повышением кислотности среды более резко по сравнению 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  $\text{HNO}_3$  извлекаются в одну стадию на  $\sim 30\%$ ; Th(IV) в этих условиях экстрагируется лишь незначительно. Коэффициенты распределения урана (U(VI)) растут с увеличением кислотности среды с разной скоростью. Так, до 1.5 моль/л  $\text{HNO}_3$  рост  $D_U$  незначителен, но с дальнейшим повышением концентрации  $\text{HNO}_3$  коэффициенты распределения урана сравнимы с  $D$  лантанидов.

Иная картина наблюдается при экстракции актинилов и лантанидов 0.01 моль/л раствором соединения V в  $\text{CHCl}_3$  (рис. 4). Экстракционная способность лиганда V, содержащего у терминального атома азота  $\omega$ -(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

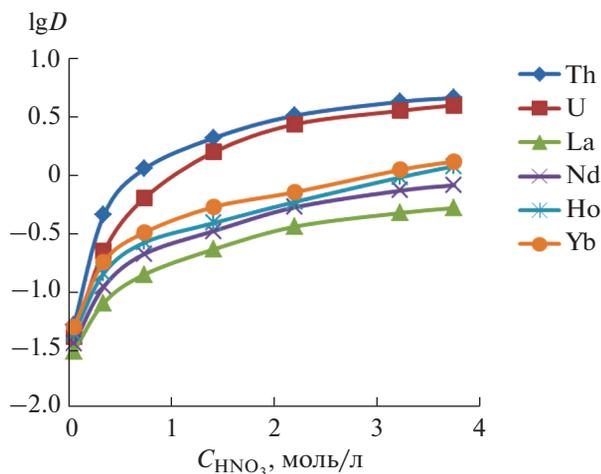
лантанидов. Лантаниды, входящие в иттриевую подгруппу (Ho(III) и Yb(III)), экстрагируются значительно лучше ( $\sim 60\%$  извлечения в раствор соединения V в одну стадию), чем La(III) и Nd(III), принадлежащие цериевой подгруппе ( $\sim 45\%$  извлечения). Торий(IV) и уран(VI) извлекаются в органическую 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  $\omega$ -(2-оксопирролидино)пропильный радикал.

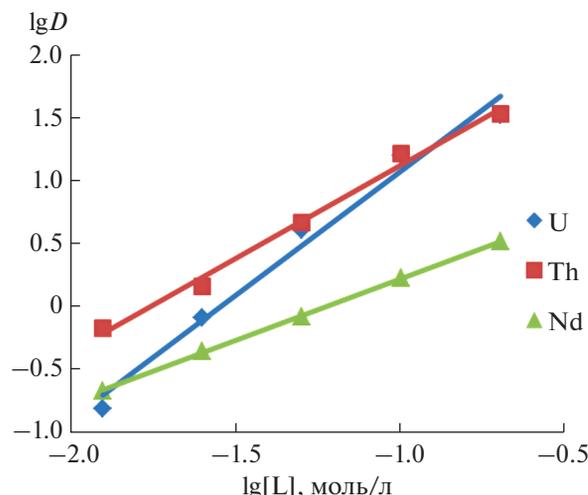
Сольватное число для урана(VI) близко к 2, для тория — 1.5, а для неодима — 1. Следовательно, в указанных условиях неодим(III) экстрагируется в виде моносольвата, торий(IV) — в виде моно- и дисольватов, а уран(VI) — в виде дисольвата:



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 карбоновых 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 фосфиноксидными 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

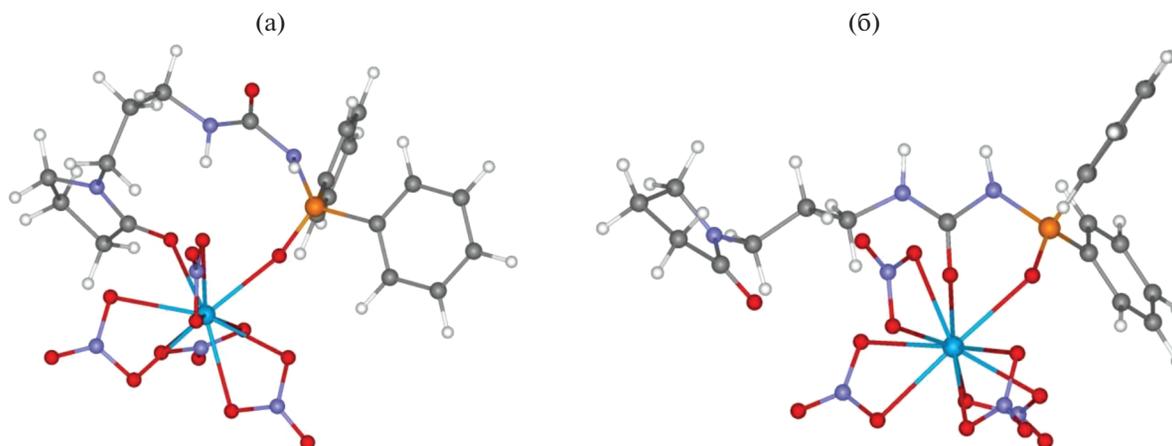
Номер	Реакция	Энергия взаимодействия, ккал/моль			
		CO*CO CO*COPO	COPO COPO	CO* CO*	
5	$UO_2^{2+} \xrightarrow{+2L} UO_2(L)_2^{2+}$	-368.21	-349.60	-276.00	
6	$UO_2(NO_3)^+ \xrightarrow{+2L} UO_2(L)_2(NO_3)^+$	CO*PO CO*	CO* CO*	COPO COPO	COPO PO
		-158.70	-129.44	-151.67	-160.34
7	$UO_2(NO_3)_2 \xrightarrow{+2L} UO_2(L)_2(NO_3)_2$	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	$Th(NO_3)_4 \xrightarrow{+L} Th(L)(NO_3)_4$	-32.41	-40.67	-52.99
9	$Th(NO_3)_4 \xrightarrow{+2L} Th(L)_2(NO_3)_4$	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  $\omega$ -(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 РФФИ (№ 16-13-10451). Расчеты выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jscs.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>