

УДК 547.796.1:541

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ 2,3-бис(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)БУТА-1,3-ДИЕНА И 3,4-бис(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)-2,5-ДИМЕТИЛГЕКСА-2,4-ДИЕНА

© 2022 г. В. К. Брель¹*, О. И. Артюшин¹, В. П. Моргалюк¹, А. В. Вологжанина¹, А. Н. Туранов², В. К. Карандашев³

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

³Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Изучены экстракционные свойства 2,3-бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-диена (L^1) и 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2) по отношению к f -элементам на примере извлечения микроколичеств U(VI) и Th(IV) из растворов HNO_3 растворами экстрагентов в 1,2-дихлорэтаноле. Установлено, что введение метильных групп в 1,3-бутадиеновый углеродный скелет бисфосфиноксида приводит к увеличению эффективности экстракции U(VI). Координационные свойства бисфосфиноксидов L^1 и L^2 изучены на примере комплексов с нитратом уранила. Кристаллическое строение бисфосфиноксида $L^1 \cdot THF$ (CIF file CCDC № 2107403), его комплекса с нитратом уранила I (CIF file CCDC № 2107404) и комплекса II (CIF file CCDC № 2107405) подтверждено рентгенодифракционными данными.

Ключевые слова: фосфиноксиды, 1,3-бутадиены, комплексы, f -элементы, кристаллическая структура, экстракция

DOI: 10.31857/S0132344X22040016

Несмотря на достаточно длительную историю исследования оксидов фосфора, в последние десятилетия наблюдается возросший интерес к созданию эффективных и селективных фосфорорганических лигандов к ионам различных металлов. Бионеорганическая химия [1], катализ [2], создание новых материалов [3], процессы разделения и извлечения редких и рассеянных элементов [4], гидрометаллургия и очистка отходов ядерных электростанций от радиоактивных элементов [5] – вот краткое перечисление областей, где активно используют моно-, ди- и полидентатные фосфиноксиды. Наибольший интерес вызывают комплексы металлов с бисфосфиноксидами, демонстрирующие более богатую структурную топологию, чем монофосфиноксиды. Так, в литературе описаны координационные полимеры [6–9], макроциклические соединения [10] и комплексы клеточного строения [11] на основе бисфосфиноксидов.

Структура получаемых комплексов во многом зависит от строения используемого бисфосфиноксида. Например, метилен бисфосфиноксид, как правило, хелатирует ионы металлов с об-

разованием шестичленных комплексов [12, 13]. В случае удлинения мостика связывающего две фосфиноксидные группы $Ph_2P(O)(CH_2)_nP(O)Ph_2$ ($n = 2, 4$ или 6), как правило, происходит образование комплексов димерного или полимерного строения [14–16].

Продолжая изучение координационных свойств алкиленбисфосфиноксида [17] и его аналогов [18], нами выполнены исследования, связанные с попыткой выяснения влияния структурных изменений углеродного скелета бисфосфиноксидов на их координационные и экстракционные свойства. В качестве объектов исследования, выбраны бисфосфиноксидные лиганды на 1,3-алкадиеновой платформе: 2,3-бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-диен (L^1) [19] и 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диен (L^2) [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $CHCl_3$, CH_2Cl_2 и ацетонитрил марки “х. ч.”, которые перегоняли над P_2O_5 для обезвоживания и хранили над CaH_2 ;

ТГФ перегоняли и хранили над CaH_2 , отгоняя перед применением. Коммерческие 1,2-дихлорэтан и этанол, использовали без предварительной очистки.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P регистрировали в CDCl_3 на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13, 100.61 и 161.98 МГц соответственно). Спектры ЯМР ^1H , ^{31}P комплекса зарегистрированы в ДМФА- d_7 . ИК-спектры регистрировали на VERTEX 70v Fourier-transform ИК спектрометре (Германия). Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе Bruker micrOTOF II методом электрораспыления (ESI). Элементный анализ (С, Н, N) выполнен на автоматическом анализаторе CarloErba 1106.

Синтез 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2) выполняли в инертной атмосфере. К суспензии 0.31 г (12.8 ммоль) NaNH в 6 мл ТГФ при интенсивном перемешивании добавляли 0.9 г (6.4 ммоль) 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола и через 5 мин по каплям добавляли 3.12 г (14.1 ммоль) дифенилхлорфосфина, поддерживая температуру реакционной среды 20°C . После прекращения газовыделения перемешивали 4 ч при 20°C . Осадок отфильтровывали и промывали 2×3 мл ТГФ. К фильтрату добавляли 0.2 г $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (0.7 ммоль, 10 мол. %) и после образования желто-оранжевого раствора оставляли на 48 ч. Добавляли 20 мл CH_2Cl_2 , промывали 2×3 мл 25%-ного раствора NH_3 , 2×5 мл водой и сушили над Na_2SO_4 . Сушитель отфильтровывали, промывали 2×5 мл CH_2Cl_2 , фильтрат упаривали в вакууме. После хроматографирования на силикагеле в системе CHCl_3 –бензол–метанол 30 : 30 : 1 получили: 2.39 г (72%) 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2), 0.21 г (9%) (5-хлор-2,5-диметилгекс-3-ин-2-ил)дифенилфосфиноксида (L^3) и 0.14 г (7%) (2,5-диметилгекс-5-ен-3-ин-2-ил)дифенилфосфиноксида (L^4).

3,4-Бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диен (L^2). Бесцветные кристаллы. $T_{\text{пл}} = 186\text{--}188^\circ\text{C}$ [20]. ЯМР ^1H (δ , м.д.): 8.00–7.96 м. (4Н, *o*-Н, Ph), 7.48–7.44 м. (6Н, *o,n*-Н, Ph), 7.38–7.35 м. (2Н, *n*-Н, Ph), 7.20–7.16 м. (4Н, *m*-Н, Ph), 7.14–7.08 м. (4Н, *m*-Н, Ph), 1.76 с. (6Н, 2CH_3), 1.69 с. (6Н, 2CH_3). ЯМР ^{13}C (δ_{C} , м.д.): 153.88 д.д. ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$), $^2J_{\text{P,C}} = 8.02$ Гц, 134.75 д. (*ipso*-C, $^1J_{\text{P,C}} = 102.13$ Гц), 134.20 д. (*ipso*-C, $^1J_{\text{P,C}} = 99.21$ Гц), 132.15 д.д. (*n*-C, Ph, $^4J_{\text{P,C}} = 11.68$ Гц, $^4J_{\text{P,C}} = 10.21$ Гц), 131.20 уш.д. (*o*-C, Ph, $^2J_{\text{P,C}} = 31.36$ Гц), 129.02 д. ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$, $^1J_{\text{P,C}} = 8.02$ Гц), 128.38 д. (*m*-C, Ph, $^3J_{\text{P,C}} = 10.95$ Гц), 128.38 д. (*m*-C, Ph, $^3J_{\text{P,C}} = 11.68$ Гц), 25.30–25.23 м. ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$), 25.12–25.09 м. ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$). ЯМР ^{31}P (δ_{P} , м.д.): 27.60 с. ИК (ν , cm^{-1}): 3051 $\nu(\text{CH}, \text{Ph})$; 2910, 1436

$\nu(\text{CH}_3)$; 1608, 1589 $\nu(\text{Ph})$; 1628 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1162 $\nu(\text{P}=\text{O})$. Масс-спектр, m/z : 511.1950 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{P}_2$: 511.1961).

(5-Хлор-2,5-диметилгекс-3-ин-2-ил)дифенилфосфиноксида (L^3). Бесцветное масло. ЯМР ^1H (δ , м.д.): 7.72–7.68 м. (4Н, *o*-Н, Ph), 7.52–7.50 м. (2Н, *n*-Н, Ph), 7.48–7.43 м. (4Н, *m*-Н, Ph), 1.46 д. (6Н, 2CH_3 , $^3J_{\text{P,H}} = 6.0$ Гц), 1.44 с. (6Н, 2CH_3). ЯМР ^{13}C (δ_{C} , м.д.): 133.29 д. (*ipso*-C, Ph, $^1J_{\text{P,C}} = 104.32$ Гц), 131.74 д. (*n*-C, Ph, $^4J_{\text{P,C}} = 2.91$ Гц), 131.36 д. (*o*-C, Ph, $^2J_{\text{P,C}} = 9.48$ Гц), 128.25 д. (*m*-C, Ph, $^3J_{\text{P,C}} = 11.67$ Гц), 102.95 уш.с. ($\text{C}\equiv\text{C}$), 101.93 уш.с. ($\text{C}\equiv\text{C}$), 99.74 д. (C–P, $^1J_{\text{P,C}} = 13.86$ Гц), 73.57 д. (C–Cl, $^4J_{\text{P,C}} = 5.11$ Гц), 30.74 д. (2CH_3 , $^5J_{\text{P,C}} = 2.91$ Гц), 19.00 д. (2CH_3 , $^2J_{\text{P,C}} = 5.84$ Гц). ЯМР ^{31}P (δ_{P} , м.д.): 34.37 с. Масс-спектр, m/z : 345.1170 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ClOP}$: 345.1181).

(2,5-Диметилгекс-5-ен-3-ин-2-ил)-дифенилфосфиноксид (L^4). Бесцветные кристаллы. $T_{\text{пл}} = 152\text{--}154^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (δ , м.д.): 7.70–7.65 м. (4Н, *o*-Н, Ph), 7.47–7.39 м. (8Н, Ph), 5.46 с. (1Н, $=\text{C}(\text{H})\text{H}$), 5.02 с. (1Н, $=\text{C}(\text{H})\text{H}$), 1.84 с. (3Н, $\text{CH}_3(=\text{CH}_2)$), 1.36 д. (6Н, 2CH_3 , $^3J_{\text{P,H}} = 6.1$ Гц). ЯМР ^{13}C (δ_{C} , м.д.): 136.17 д. ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$, $^5J_{\text{P,C}} = 7.29$ Гц), 133.21 д. (*ipso*-C, Ph, $^1J_{\text{P,C}} = 105.04$ Гц), 131.18 с. (*o*-C, Ph, $^2J_{\text{P,C}} = 9.48$ Гц), 131.41 с 1 , Ph, 128.14 д. (Ph, $^3J_{\text{P,C}} = 12.41$ Гц), 117.12 д. ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$, $^4J_{\text{P,C}} = 3.65$ Гц), 101.09 уш.с. ($\text{C}\equiv\text{C}$), 100.08 уш.с. ($\text{C}\equiv\text{C}$), 99.45 д. (C–P, $^1J_{\text{P,C}} = 13.14$ Гц), 23.00 д. ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$, $^5J_{\text{P,C}} = 5.84$ Гц), 19.10 д. (2CH_3 , $^2J_{\text{P,C}} = 5.83$ Гц). ЯМР ^{31}P (δ_{P} , м.д.): 31.57 с. Масс-спектр, m/z : 309.1403 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{OP}$: 309.1414).

Синтез 2,3-бис(дифенилфосфинил)-бут-1,3-диендинитратуранила (I). Раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (104 мг, 0.2 ммоль) в 5 мл ацетонитрила медленно добавили к раствору фосфиноксида L^1 (90.8 мг, 0.2 ммоль) в 5 мл хлороформа и перемешивали 1 ч. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровывали, промывали 2×5 мл ацетонитрила, перекристаллизовывали из смеси ДМФА–диэтиловый эфир (1 : 1) и высушивали в вакууме 0.1 мм рт. ст. до постоянного веса. Выход комплекса I 160 мг (80%), $T_{\text{разл}} = 255\text{--}257^\circ\text{C}$. ИК (КВг; ν , cm^{-1}): 539, 582, 692, 730, 929 (UO_2), 1122, 1145, 1161, 1273 (UO_2), 1292, 1385, 1487 (NO_3), 1516. ЯМР ^1H (400 МГц; ДМФА- d_7 ; δ , м.д.): 8.4–7.6 м. (20Н, $4\text{C}_6\text{H}_5$), 6.87 д. (2Н, $^2J_{\text{H,H}} = 42$ Гц, $\text{CH}_2=$), 6.18 уш.с. (2Н, $\text{CH}_2=$). ЯМР ^{13}C (100 МГц; ДМФА- d_7 ; δ , м.д.): 138.94 д.д. ($^1J_{\text{P,C}} = 95.0$ Гц, $^2J_{\text{P,C}} = 8.0$, P–C=), 136.38 уш.с. ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$),

¹ Сигнал левой половины дублета *n*-C коалесцирует с левой половиной дублета *o*-C.

134.04 уш.с. (C_6H_5), 132.57 д. ($^3J_{PC} = 9.7$ Гц, C_6H_5), 129.68 д. ($^2J_{PC} = 12.0$ Гц, C_6H_5). ЯМР ^{31}P (162 МГц; ДМФА- d_7 ; δ , м.д.): 46.44 уш.с.

Найдено, %: С 39.40; Н 2.89; N 3.44.

Для $C_{28}H_{24}N_2O_{10}P_2U$

вычислено, %: С 39.64; Н 2.85; N 3.30.

Синтез 2,3-бис(дифенилфосфинил)-1,1,4,4-тетраметилбут-1,3-диендинитратуранила (II). Раствор $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (104 мг, 0.2 ммоль) в 5 мл этанола осторожно добавляли на поверхность раствора фосфиноксида L^2 (102 мг, 0.2 ммоль) в 5 мл ДМФА. На следующий день выпавшие светло-зеленые кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме 0.1 мм рт. ст. до постоянного веса. Выход комплекса II 150 мг (73%), $T_{разл} = 320-322^\circ C$. ИК (КВг; ν , cm^{-1}): 545, 575, 699, 748, 932 (UO_2), 1097, 1121, 1144, 1278 (UO_2), 1296, 1385, 1439, 1484 (NO_3), 1512, 1529.

Найдено, %: С 42.00; Н 3.54; N 3.10.

Для $C_{32}H_{32}N_2O_{10}P_2U$

вычислено, %: С 42.21; Н 3.54; N 3.08.

Изучение экстракционных свойств для соединений L^1 , L^2 , L^5 . В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки “х. ч.” Растворы экстрагентов готовили по точной навеске. Исходные водные растворы U(VI) и Th(IV) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 до требуемой концентрации. Исходная концентрация ионов металлов составляла 2×10^{-6} моль/л. Равные объемы органической и водной фаз перемешивали при комнатной температуре на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об./мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Концентрацию U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ICP-MS) с использованием масс-спектрометра XSeriesII (Thermo Scientific, США) при следующих параметрах работы: выходная мощность генератора 1300 Вт; комплект стандартных никелевых конусов; концентрический распылитель PolyCon; кварцевая коническая распылительная камера, охлаждаемая до $3^\circ C$; расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин; расход вспомогательного потока аргона 0.9 л/мин; расход потока аргона в распыли-

теле 0.95 л/мин; расход анализируемого образца 0.8 мл/мин. Градуировку спектрометра проводили с использованием одно- и многоэлементных стандартов производства High-Purity Standards (США). Концентрацию U(VI) и Th(IV) в равновесной органической фазе определяли как разницу между концентрациями в исходных и равновесных водных растворах. Коэффициенты распределения элементов (D) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HNO_3 в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором NaOH.

РСА. Монокристаллы соединения $L^1 \cdot THF$ получали перекристаллизацией из ТГФ, а комплексы I и II брали из реакционной смеси. Интенсивности отражений измерены с помощью дифрактометров Bruker Apex II ($L^1 \cdot THF$ и I при 120 K) и Bruker Quest (II, 100 K) с использованием MoK_α -излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Структуры решены с помощью алгоритма SHELXT [21] и уточнены в полноматричном приближении по $F^2(hkl)$. Неводородные атомы уточнены анизотропно. Положения атомов водорода найдены из геометрических соображений и уточнены в изотропном приближении в модели “наездника” с $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(X)$. Монокристаллы $L^1 \cdot THF$ являются двойниками, которые удалось разделить с помощью программы PLATON [22] и уточнить с применением инструкций BASF/НKLК 5. Все расчеты проведены с использованием программ SHELXL2014 [23] и OLEX2 [24]. Параметры кристаллов и результаты уточнения приведены в табл. 1.

Дополнительная кристаллографическая информация для $L^1 \cdot THF$, I, II представлена в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2107403 ($L^1 \cdot THF$), 2107404 (I), 2107405 (II)); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

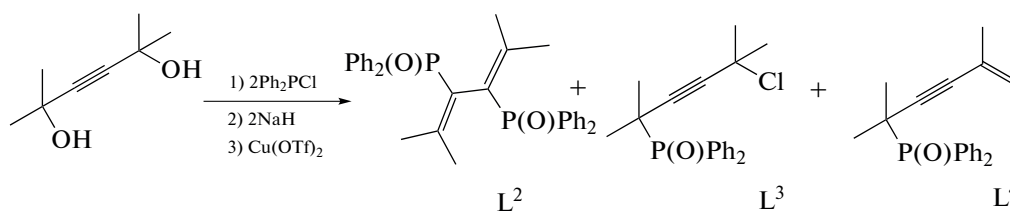
Поверхности полиэдров Вороного построены и проанализированы в комплексе структурно-топологических программ ToposPro [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I получено по ранее описанной методике [19]. Для синтеза 1,3-алкадиена II за основу была взята методика [20], которая после модификации была применена в данном исследовании. 2,5-Диметил-3-гексин-2,5-диол был введен в реакцию с дифенилхлорфосфином в присутствии NaN и 10 мол. % $Cu(OTf)_2$ в ТГФ при $20^\circ C$ (схема 1).

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для соединений $L^1 \cdot \text{THF}$, I и II

Параметр	Значение		
	$L^1 \cdot \text{THF}$	I	II
Формула	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{P}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{U}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{U}$
Mw	526.51	848.46	904.56
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая
Пр. гр.	$P2_1$	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
Z	2	4	4
a, Å	8.3734(8)	12.1672(13)	9.5958(2)
b, Å	16.2032(15)	19.666(2)	16.4917(3)
c, Å	11.1046(10)	12.8628(14)	20.7474(4)
β , град	112.1243(18)	105.899(4)	90
V, Å ³	1395.7(2)	2960.1(6)	3283.30(11)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.253	1.904	1.830
μ , см ⁻¹	0.187	5.651	5.101
F(000)	556	1632	1760
Измеренных отражений	12645	39731	106772
Независимых отражений (R_{int})	12645 (0.080)	9080 (0.048)	10047 (0.045)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	11567	7023	9671
Число параметров	333	388	429
R_1	0.0442	0.0273	0.0173
wR_2	0.0907	0.0544	0.0385
GOOF	0.996	1.020	1.005
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e Å ⁻³	0.54/−0.33	0.55/−1.39	1.29/−0.42
Параметр Флека	−0.01(3)		0.040(3)

**Схема 1.**

Целевой продукт, алкадиен L^2 , получен и выделен с помощью колоночной хроматографии с выходом 72%. В качестве побочных продуктов образуются (5-хлор-2,5-диметилгекс-3-ин-2-ил)дифенилфосфиноксид (L^3) и (2,5-диметилгекс-5-ен-3-ин-2-ил)-дифенилфосфиноксид (L^4) с выходами 9 и 7% соответственно. Строение соединений L^2 – L^4 установлено методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P , ИК-спектроскопии, а состав – с помощью элементного анализа и масс-спектрометрии.

Экстракционные свойства соединений L^1 , L^2 по отношению к f -элементам изучены на примере извлечения микроколичеств U(VI) и Th(IV) из растворов HNO_3 растворами экстрагентов в 1,2-дихлорэтано. В качестве соединения сравнения был

использован 1,2-бис(дифенилфосфинил)этан $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (L^5).

Было рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения U(VI) (рис. 1) и Th(IV) (рис. 2) при экстракции растворами 0.001 моль/л соединений L^1 , L^2 , L^5 в дихлорэтано. Увеличение до 1–2 М HNO_3 сопровождается ростом D_{U} и D_{Th} , что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и соответствует экстракции этих ионов в виде координационно-сольватированных нитратов [26]. Дальнейший рост концентрации HNO_3 приводит к некоторому снижению D_{U} и D_{Th} , что вызвано соэкстракцией азотной кислоты, приводящей к

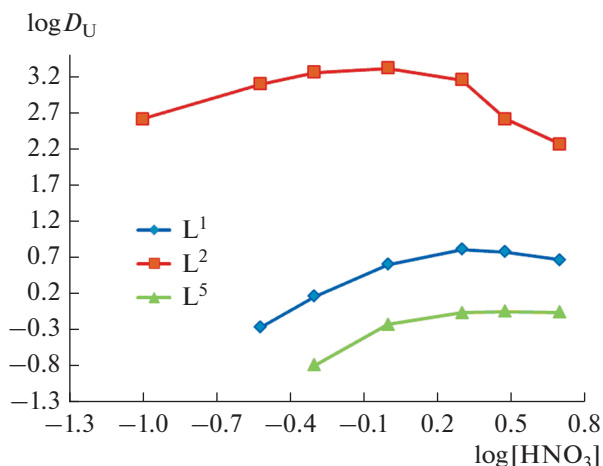


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) от равновесной концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.001 моль/л соединений L¹, L², L⁵ в дихлорэтано.

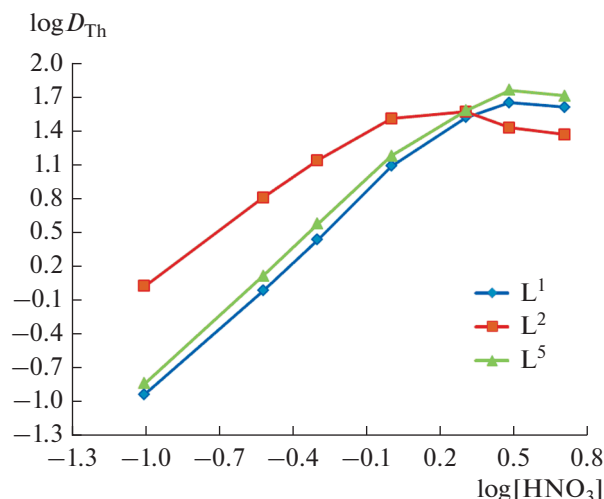


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) от равновесной концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.001 моль/л соединений L¹, L², L⁵ в дихлорэтано.

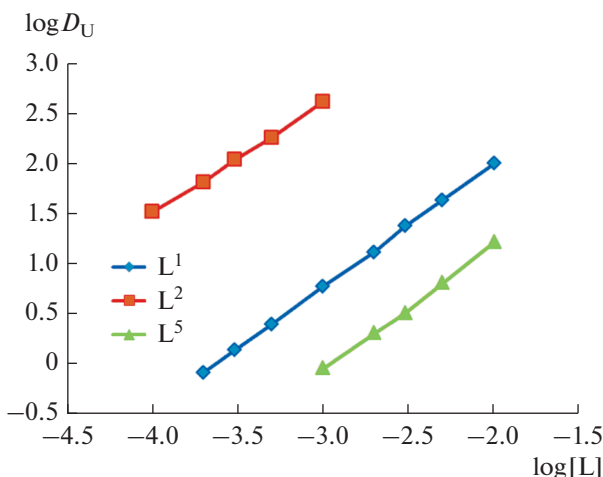


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) от концентрации соединений L¹, L², L⁵ в дихлорэтано при экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃.

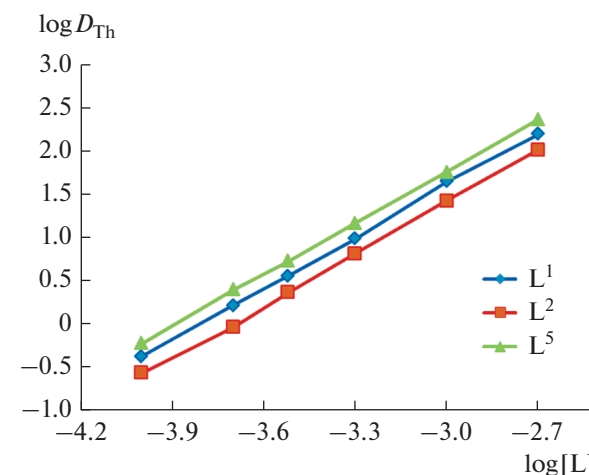


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) от концентрации соединений L¹, L², L⁵ в дихлорэтано при экстракции из раствора 3 М HNO₃.

снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе.

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 3, 4) показали, что соединения L¹, L², L⁵ в дихлорэтано экстрагируют Th(IV) из азотнокислых растворов в форме дисольватов, а U(VI) преимущественно в форме моносольтватов.

Для сравнения экстракционной способности соединений L¹, L², L⁵ по отношению к U(VI) и Th(IV), а также фактора разделения тория и урана ($\beta_{Th/U} = D_{Th}/D_U$) в табл. 2 представлены данные по экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых рас-

творов в сопоставимых условиях. Можно видеть, что введение аллильных и особенно метильных заместителей в алкиленовый мостик молекулы Ph₂P(O)CH₂CH₂P(O)Ph₂ (L⁵) приводит к увеличению эффективности экстракции U(VI) и некоторому снижению экстракционной способности соединений L¹ и L² по отношению к Th(IV).

Селективность экстракции Th(IV) снижается в ряду соединений L⁵ > L¹ > L² и соединение L² экстрагирует U(VI) значительно более эффективно, чем Th(IV). Для этого соединения величина фактора разделения урана и тория ($\beta_{U/Th}$) уменьшается от 200 до 16 с ростом концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе от 0.3 до 3 моль/л. Раз-

Таблица 2. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при их экстракции из раствора 3 М HNO₃ 0.001 М растворами L¹, L², L⁵ в дихлорэтано

Экстрагент	lg D _{Th}	lg D _U	β _{Th/U}
L ¹	1.64	0.78	7.2
L ²	1.42	2.62	0.06
L ⁵	1.75	-0.04	61.6

личие в стехиометрии экстрагируемых комплексов U(VI) и Th(IV) приводит к снижению β_{U/Th} с ростом концентрации соединения L² в органической фазе.

С целью установления причин, влияющих на экстракционные свойства бисфосфиноксидов L¹ и L², были проведены их структурные исследования. Структура и состав лигандов L¹ и L² были установлены с помощью рентгеновской дифракции. Бисфосфиноксид L² кристаллизуется в виде моногидрата аналогично ранее представленным данным [20], в то время как соединение L¹ кристаллизуется с молекулой ТГФ. Данные рентгеновской дифракции показали, что молекула L¹ в кристалле L¹ · THF реализует плоскую *s-транс*-конформацию (с углом C=C–C=C, равным 162.6(3)°) (рис. 5), в то время как L² в L² · H₂O [20] имеет скошенную *s-цис*-конформацию с углом поворота между непердельными фрагментами –C=C(CH₃)₂ 86.5(2)°.

Нарушение компланарности алкадиенового фрагмента для соединения L², вероятно, вызвано стерическими взаимодействиями между терминальными метильными группами с бисфосфиноксидными фрагментами. Компланарность фрагмента 1,3-алкадиена в L¹ способствует делокализации

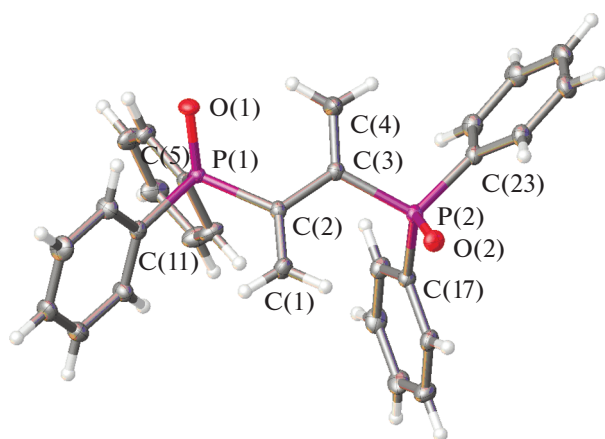


Рис. 5. Молекулярное строение лиганда L¹ в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (p = 50%).

плотности заряда вдоль этой цепи, что приводит к некоторому удлинению связей C=C (табл. 2). Кроме того, в L¹ по сравнению с L² удлинены связи фосфорильной группы P=O и связи фосфора с 1,3-алкадиеновым скелетом P–C.

Для установления конформационного состава соединений L¹ и L² в жидкой фазе, была привлечена УФ-спектроскопия. Известно, что для определения конформационного состава гибких молекул типа 1,3-алкадиенов широко используется электронная спектроскопия [27]. В частности, было установлено, что при нарушении сопряжения между винильными фрагментами углеродного скелета и реализации скошенной *s-цис*-конформации, происходит заметное снижение интенсивности полосы поглощения в УФ-спектрах. Данный эффект был ранее продемонстрирован при исследовании фосфорорганических 1,3-алкадиенов [28]. Используя данный прием, нам удалось показать, что УФ-спектры соединений L¹ и L², зарегистрированные в растворе, сильно отличаются. Интенсивность полосы в области 220 нм для соединения L¹ почти в полтора больше, чем для соединения L² (рис. 6). Таким образом, с большой долей вероятности можно утверждать, что конформационный состав бисфосфиноксидов L¹ и L² в твердой фазе и в растворе идентичен.

Координационные свойства бисфосфиноксидов L¹ и L² исследованы на примере их реакций с UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O (схема 2). Уранильные комплексы I и II получены с использованием в качестве растворителя CH₃CN для лиганда L¹ и ДМФА для лиганда L².

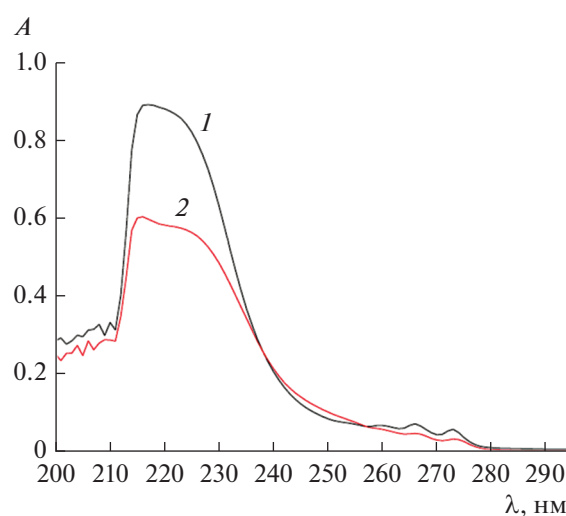


Рис. 6. УФ-спектры L¹ (1) и L² (2).

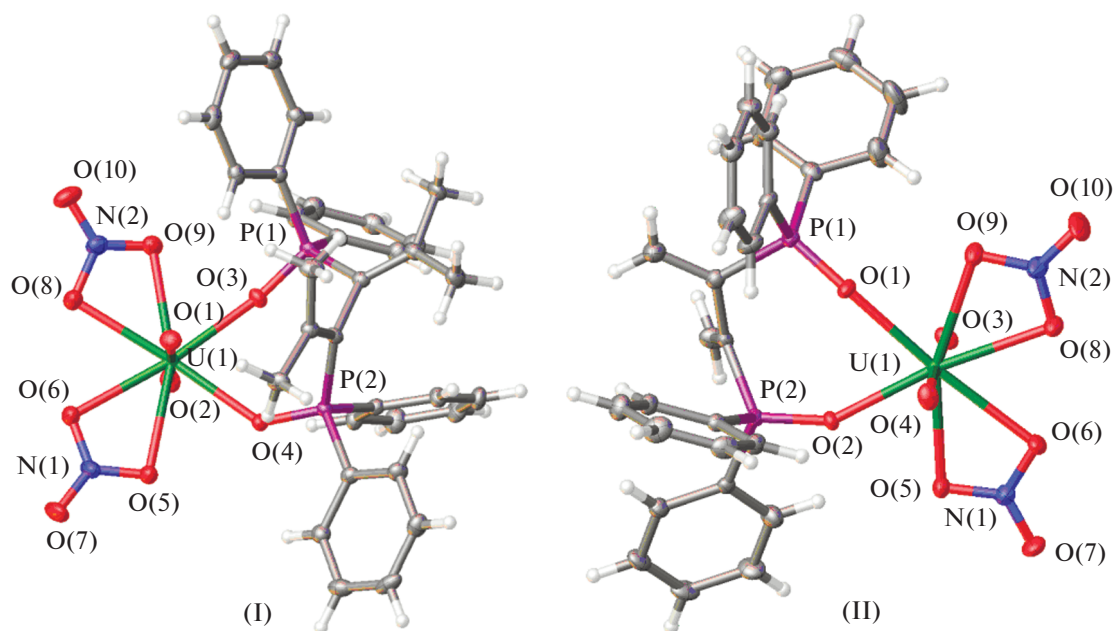


Рис. 7. Молекулярное строение I и II в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ($p = 50\%$).

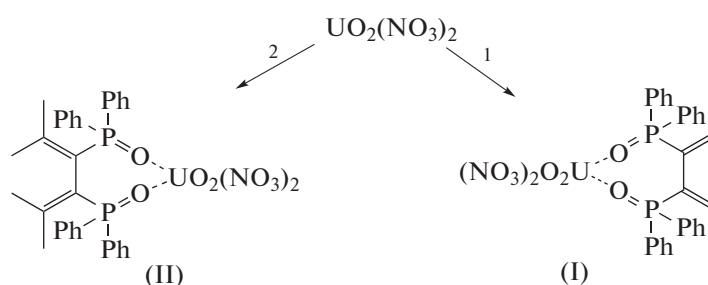


Схема 2.

С помощью рентгеновской дифракции монокристаллов комплексов I и II установлено, что лиганды L^1 и L^2 образуют уранильные комплексы в соотношении $UO_2 : L = 1 : 1$. Молекулярный вид комплексов представлен на рис. 7. Координационные полиэдры $U(VI)O_8$ имеют формы гексагональных бипирамид с атомами кислорода уранила в осевых положениях и шестью атомами кислорода в экваториальных. Уранильные группы в I и II практически линейны ($177.2(1)^\circ$ и $178.2(1)^\circ$; табл. 3).

Связи $U(VI)-OP=O$ короче, чем связи $U(VI)-ON$. Длины связей в бисфосфиноксидах L^3 и L^4 близки к связям в исходном лиганде $L^2 \cdot H_2O$ [20]. Сходство конформаций лигандов для L^2 , I и II по сравнению с L^1 представлено на рис. 8.

Как следует из рис. 8, конфигурации лиганда в комплексах I и II очень близки друг к другу из-за жесткости семичленного металлоцикла, который

допускает вращение только вдоль связей $P-CPh$. Конформации фосфиноксида $L^2 \cdot H_2O$ [20] и его в комплексе II в целом также близки друг к другу за исключением поворота одного фрагмента $Ph_2P=O$ вдоль связи $P-C_{днен}$ на угол около 120° . В то же время конфигурация молекулы L^1 в $L^1 \cdot THF$ значительно отличается от конфигурации в L^3 из-за необычных торсионных углов $C=C-P=O$. Таким образом, *s-транс*-конформация лиганда L^1 , может быть причиной сниженной его экстракционной способности к *f*-элементам по сравнению с его алкилзамещенными аналогами, в частности лиганда L^2 .

Другая возможность различного поведения лигандов L^1 и L^2 при экстракции может быть связана с различным составом атомов, формирующей молекулярную поверхность и, как следствие, влияющих на растворимость вещества в гидрофобных растворителях. Удобным приближением, позволяющим оценить вклад различных атомов в

Таблица 3. Некоторые межатомные расстояния (Å) в структурах L¹, L², I и II

Параметр	L ¹	L ² [20]	I	II	[Mn(L ¹) ₃][MBr ₄] [29]	[Mn(L ¹) ₃][M(SCN) ₄] [30]
	U(VI)				Mn(II)	
U(VI)=O			1.750(2)–1.768(2)	1.768(2)–1.769(2)		
M–O _{P=O}			2.356(2)–2.371(2)	2.334(2)–2.367(2)	2.140(3)–2.154(3)	2.131(2)–2.168(2)
M–O _{NO₃}			2.515(2)–2.540(2)	2.513(2)–2.546(2)		
P=O	1.489(2)–1.494(2)	1.475(1)–1.479(1)	1.503(2)–1.505(2)	1.509(2)–1.517(2)	1.486(3)–1.493(3)	1.483(2)–1.488(2)
P–C _{диен}	1.828(2)–1.834(2)	1.803(2)–1.806(2)	1.810(3)–1.812(3)	1.812(3)–1.814(3)	1.804(3)–1.811(4)	1.801(3)–1.818(4)
P–C _{Ph}	1.801(3)–1.812(2)	1.788(2)–1.796(2)	1.787(3)–1.796(3)	1.792(3)–1.808(3)	1.794(4)–1.811(5)	1.785(3)–1.803(3)
C=C	1.341(3)–1.350(3)	1.333(2)–1.338(2)	1.333(4)–1.336(4)	1.344(4)–1.347(4)	1.307(5)–1.326(6)	1.309(5)–1.323(5)
C _{диен} –C _{диен}	1.489(3)	1.494(3)	1.490(4)	1.515(4)	1.499(6)–1.511(6)	1.496(5)–1.500(6)

площадь молекулярной поверхности и их участие в различных межмолекулярных контактах, являются поверхности молекулярных полиэдров Вороного, образованных всеми областями кристалла, которые ближе к данной молекуле, чем молекулам (или ионам) окружения [31]. Данное представление молекул в кристалле позволяет успешно анализировать особенности упаковки и межмолекулярных взаимодействий в полиморфах [31–33], конформационно-гибких молекулах [33, 34] и гомологических рядах соединений [35]. В частности, ранее было установлено, что рост вклада гидрофобных контактов Н...Н и контактов С...Н в общую площадь молекулярной поверхности монокарбоновых кислот сопровождается увеличением их склонности образовывать с двойными солями урана(VI) полиядерные комплексы [35]. В случае

L¹ · THF и L² · H₂O площадь поверхности молекулы Вороного, которая переходит в гидрофобные взаимодействия С...С, С–Н...С и С–Н...Н–С, равна 460 и 506 Å² (или 87.5 и 91.7% от общей площади молекулы). В комплексах I и II частичный вклад гидрофобных взаимодействий в площадь молекулы равен 52.9 и 59.6% (327 и 387 Å²). Таким образом, как и следовало ожидать, алкилзамещенные диены и их комплексы должны иметь большую молекулярную поверхность, способную образовывать гидрофобные взаимодействия.

В результате выполненного исследования были изучены экстракционные и координационные свойства 2,3-бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-диена (L¹) и 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена (L²). С использованием рентгеноструктурного анализа и электронной спектроскопии установлено, что соединение L¹ имеет преимущественно плоскую *s-цис*-конформацию. Введение в 1,3-бутадиеновый фрагмент дополнительных заместителей в виде метильных групп (соединение L²) приводит к реализации скошенной *s-цис*-конформации с углом поворота между неопредельными фрагментами –C=C(CH₃)₂ 86.5(2)°. Схожая конформация лигандов была определена и для их уранильных комплексов I и II. При исследовании экстракционных свойств бисфосфиноксидов L¹ и L² была выявлена значительная эффективность экстрагента L² по сравнению с соединением L¹ при извлечении микроколичеств U(VI) из растворов HNO₃. Вероятно, это можно объяснить повышенной гидрофобностью бисфосфиноксида L² и уранильного комплекса II, а также более выгодной конформацией лиганда L² для формирования комплекса с U(VI).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

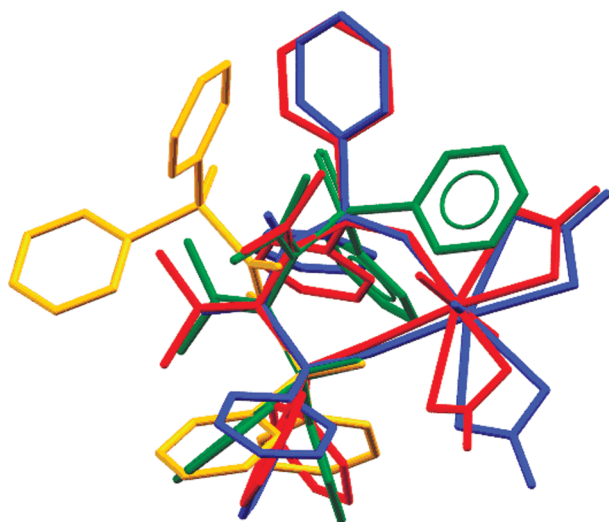


Рис. 8. Сравнение конформаций лигандов в кристаллах L¹ · THF (оранжевый), L² · H₂O [20] (зеленый), I (синий) и II (красный). Наложены атомы групп P=O. Атомы водорода не изображены.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и регистрация спектров ЯМР, ИК и КР проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00329).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demkowicz S., Rachon J., Das'ko M., Kozak W. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 7101.
2. Ni H., Chan W.-L., Lu Y. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9344.
3. Baumgartner T., Réau R. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 4681.
4. Rozen A.M., Krupnov B.V. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 973.
5. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. № 5. P. 319.
6. Mathew M., Palenik G.J. // Inorg. Chim. Acta. 1971. V. 5. P. 573.
7. Harrison P.G., Sharpe N.W., Pelizzi C. et al. // Dalton Trans. 1983. P. 921.
8. Pettinari C., Marchetti F., Cingolani A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 312. P. 125.
9. Spichal Z., Necas M., Pinkas J. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 2074.
10. Al-Resayes S.I., Hitchcock P.B., Nixon J.F. // Chem. Commun. 1991. P. 78.
11. Beagley B., Dyer G., McAuliffe C.A. et al. // Chem. Commun. 1991. P. 965.
12. Jin Q.-H., Wu J.-Q., Zhang Y.-Y. et al. // NCS. 2009. V. 224. P. 428.
13. Lees A.M.J., Platt A.W.G. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 4673.
14. Spichal Z., Necas M., Pinkas J. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 2070.
15. Spichal Z., Petricek V., Pinkas J., Necas M. // Polyhedron. 2008. V. 27. P. 283.
16. Spichal Z., Necas M., Pinkas J., Zdrahal Z. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2006.
17. Berezin A.S., Davydova M.P., Bagryanskaya I.Yu. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 107. 107473.
18. Artem'ev A.V., Davydova M.P. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 43. P. 16448.
19. Pollok T., Schmidbaur H. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 1085.
20. Chen F., Xia Y., Lin R. et al. // Org. Lett. 2019. V. 21. P. 579.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallog. A. 2015. V. 71. P. 3.
22. Spek A.L. // Acta Crystallog. C. 2015. V. 71. P. 9.
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallog. C. 2015. V. 71. P. 3.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
25. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
26. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.V. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2000. V. 18. P. 1109.
27. Штерн Э., Тиммонс Е. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
28. Ратовский Г.В., Сергиенко Л.М., Брель В.К. et al. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1186.
29. Berezin A.S., Samsonenko D.G., Brel V., Artem'ev A.V. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 7306.
30. Davydova, M.P., Bauer I.A., Brel V.K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 695.
31. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. // Acta Crystallogr. B. 2012. V. 68. P. 305.
32. Zerezhkin A.N., Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. P. 2878.
33. Zerezhkin V.N., Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 1997.
34. Vologzhanin A.V., Ushakov I.E., Korlyukov A.A. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 21. P. 8970.
35. Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.B. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 740.