

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

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

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМОЧЕВИН
С ω -(АЛКОКСИ/ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)АЛКИЛЬНЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ У ТЕРМИНАЛЬНОГО АТОМА АЗОТА

© 2022 г. А. М. Сафиулина^{a, *}, Н. Е. Борисова^b, А. В. Лизунов^a, Т. В. Баулина^c, Е. И. Горюнов^c,
А. С. Перегудов^c, В. К. Брель^c, И. Г. Тананаев^d

^aВысокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара,
Москва, ул. Рогова, 5а, 123098 Россия

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

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

^dДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: AMSafiulina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

На основе высокоэффективного технологичного каталитического “one-pot”-процесса синтезированы N-дифенилфосфорил-N'-[ω -(алкокси/тетрагидрофурил)алкил]мочевин и исследованы их экстракционные свойства по отношению к *f*-элементам в азотнокислых средах. Выявлено влияние на экстракционные характеристики наличия алкоксильной или тетрагидрофурильной группировки, находящейся в ω -положении нормального N'-алкильного радикала фосфорилмочевин. Показано, что наилучшими экстракционными свойствами по отношению к исследуемым *f*-элементам обладает N-(дифенилфосфорил)мочевина, содержащая N'-[2-(тетрагидрофури-2-ил)этильный] радикал, особенно этот эффект выражен для урана(VI). Данная зависимость получила теоретическое обоснование при моделировании комплексообразования методом теории функционала плотности (DFT, PBE, cc-pVDZ), поскольку координирование иона *f*-элемента к атому кислорода фурильного радикала, присоединенному к этиленовой углеродной цепочке, оказывается предпочтительным.

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

DOI: 10.31857/S0044457X22090100

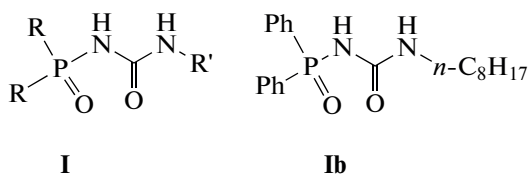
ВВЕДЕНИЕ

С развитием уровня современной техники потребление редких и редкоземельных металлов (РМ и РЗМ) имеет тенденцию к неуклонному росту. Это происходит из-за предпочтительного или безальтернативного применения РМ и РЗМ в качестве функциональных и конструкционных материалов в ряде технологий и технических устройств: в оптике, электронике, системах хранения энергии, реакторостроении различного назначения, средствах транспорта и т.п. [1–3].

Вследствие высокого потребления РМ и РЗМ, а также геополитического взаимодействия ряда стран возник дефицит редких металлов, что привело к росту цен на них [4, 5]. Эти обстоятельства

вызвали необходимость разработки новых подходов к производству редкометалльных концентратов из низкорентабельных руд и техногенных отходов [6–10]. Традиционно технологические схемы производства концентратов РМ и РЗМ включают экстракционные переделы из водных кислотных растворов. При переработке сырья с низким содержанием ценных компонентов важен выбор органического экстрагента с высокой координирующей способностью к *f*-элементам. Коммерчески доступные на рынке фосфорорганические экстрагенты обладают низкой эффективностью и селективностью в отношении к *f*-элементам [11, 12], поэтому остается актуальным поиск новых эффективных и селективных экстрагентов для извлечения и разделения РЗМ.

Ранее установлено, что N-(диорганилфосфорил)мочевина $R_2P(O)NHC(O)NHR'(I)$, преимущественно N-дифенилфосфорилмочевина (**Ia**, $R = Ph$), обладают высокой экстракционной способностью к *f*-элементам из азотнокислых растворов в широком диапазоне концентраций [13–15]. На экстракционную способность фосфорилмочевин оказывает влияние природа заместителей у терминального атома азота. Были исследованы N-(дифенилфосфорил)-N'-*n*-алкил(C_6 - C_{10})мочевина $Ph_2P(O)NHC(O)NHC_nH_{2n+1}$ ($n = 6-10$) и показано, что наибольшей экстракционной способностью к *f*-элементам обладает N'-*n*-октильное производное (**Ib**) [13].



Недавно исследовано влияние имидазолильного, диэтиламино, пирид-2-ильного и 2-оксопирролидинового радикалов у терминального углеродного атома пропильного фрагмента дифенилфосфорилмочевин [Ia, $R' = R_N(CH_2)_3$] на эффективность при экстракции *f*-элементов [16]. Показано, что наилучшими экстракционными свойствами обладает N-(дифенилфосфорил)мочевина, содержащая ω -(2-оксопирролидино)пропильный радикал в N'-положении. Этот эффект обусловлен наличием дополнительного центра координации амидного атома кислорода ω -(2-оксопирролидино)пропильного радикала. Следует предположить, что введение алкоксильной или тетрагидрофурильной группировки, также содержащих потенциальный дополнительный центр координации — атом кислорода, в ω -положение алкильного радикала у терминального атома азота N-дифенилфосфорилмочевина, будет способствовать увеличению эффективности и селективности соответствующих лигандов при экстракции *f*-элементов.

В настоящей работе исследовано влияние алкоксилалкильного и тетрагидрофуриалкильных радикалов у N'-атома азота дифенилфосфорилмочевин (Ia) на их экстракционную способность по отношению к *f*-элементам.

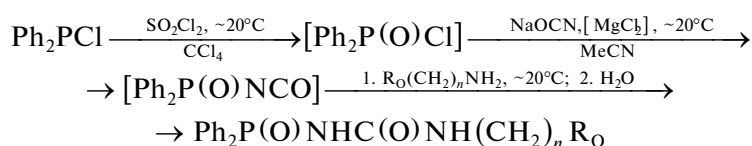
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-(Дифенилфосфорил)-N'-алкилмочевина, содержащие в ω -положении алкильного радикала алкоксильные или тетрагидрофур-2-ильные заместители (II–V), синтезировали с использованием оригинальных “one-pot”-процессов, в которых в

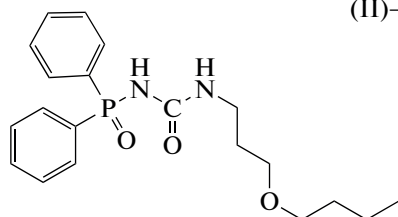
качестве исходного фосфорорганического реагента применяли коммерчески доступный дифенилхлорфосфин (схема). Эти процессы включают в себя три стадии: окисление дифенилхлорфосфина до дифенилхлорфосфината, каталитическое превращение последнего в дифенилфосфорилизоцианат и взаимодействие этого изоцианата с кислородсодержащими первичными аминами $R_O(CH_2)_nNH_2$ ($R_O = n$ -BuO, 2-метилтетрагидрофур-2-ил, тетрагидрофур-2-ил; $n = 1, 2$). Все три стадии могут быть проведены при комнатной температуре, общее время процесса не превышает 6 ч, а выход аналитически и спектрально чистых целевых продуктов находится на уровне 90%.

Дифенилхлорфосфин (Aldrich, 98%) непосредственно перед реакцией перегоняли в вакууме. Безводный $MgCl_2$ (Aldrich, $\geq 98\%$) использовали без дополнительной очистки. Циановокислый натрий (Aldrich, 96%) сушили 4 ч при $120^\circ C$ 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.

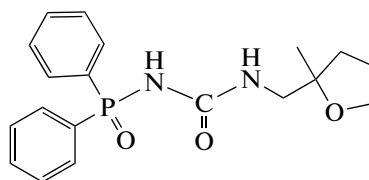
Общая методика синтеза N-дифенилфосфорил-N'-(ω - R_O -алкил)мочевин (II–V). К раствору 1.82 г (8.25 ммоль) дифенилхлорфосфина в 4 мл абсолютированного CCl_4 при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 20 мин добавляли по каплям раствор 1.35 г (10 ммоль) SO_2Cl_2 в 4 мл абсолютированного CCl_4 , перемешивали еще 1 ч при этой температуре, растворитель и другие летучие компоненты реакционной смеси удаляли в вакууме. Остаток растворяли в 20 мл абсолютированного MeCN; к полученному раствору добавляли 20 мг (0.21 ммоль) мелко растертого безводного $MgCl_2$, перемешивали до полного растворения последнего, прибавляли 1.08 г (16.5 ммоль) NaOCN и перемешивали 1 ч при комнатной температуре; к полученной суспензии в течение 15 мин добавляли по каплям раствор 8.25 ммоль $R_O(CH_2)_nNH_2$ в 5 мл абсолютированного MeCN, перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Удаляли растворитель, и к сухому остатку добавляли 30 мл дистиллированной воды, перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, последовательно промывали смесью 8 мл дистиллированной воды и 2 мл MeCN, дистиллированной водой (2×10 мл); сушили на воздухе.



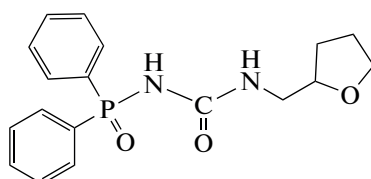
(II)–(V)



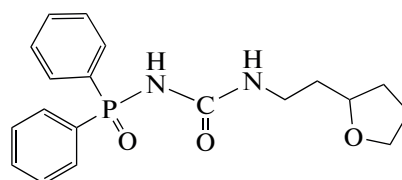
II



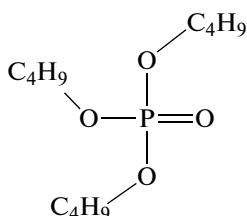
III



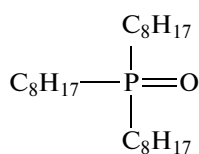
IV



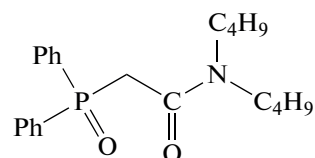
V



Три-*n*-бутилфосфат (ТБФ)



Три-*n*-октилфосфиноксид (ТОФО)



Карбамоилметилфосфин оксид (КМФО)

N-Дифенилфосфорил-*N'*-(3-*n*-бутоксипропил)мочевина (II). Выход 91.8%. $t_{\text{пл}} = 159.5\text{--}160.5^\circ\text{C}$ (хлороформ-гексан).

	C	H	N	P
Найдено, %:	64.13;	7.38;	7.51;	8.29.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$				
вычислено, %:	64.16;	7.27;	7.48;	8.27.

Спектр ЯМР ^1H (δ_{H} , м.д.): 0.87 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Гц); 1.30 секстет (2H, CH_3CH_2 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Гц); 1.46 квинт (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Гц); 1.58 квинт (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Гц); 3.04 дт (2H, CH_2NH , $^3J_{\text{H-CH}} = 6.4$ Гц, $^3J_{\text{H-NH}} = 6.2$ Гц); 3.32 т (4H, CH_2O , $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Гц); 6.52 т (1H, CH_2NH , $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$ Гц); 7.47–7.62 м (6H, *m*- + *p*-

C_6H_5); 7.75 дд (4H, *o*- C_6H_5 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Гц, $^3J_{\text{H-P}} = 12.4$ Гц); 8.34 д [1H, $\text{NHP}(\text{O})$, $^2J_{\text{H-P}} = 10.5$ Гц].

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ_{P} , м.д.): 16.80 с.

N-Дифенилфосфорил-*N'*-[(2-метилтетрагидрофур-2-ил)метил]мочевина (III). Выход 92.9%. $t_{\text{пл}} = 161.5\text{--}162.0^\circ\text{C}$.

	C	H	N	P
Найдено, %:	63.58;	6.33;	7.24;	8.62.
Для $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$				
вычислено, %:	63.68;	6.50;	7.82;	8.64.

Спектр ЯМР ^1H (δ_{H} , м.д.): 1.06 с (3H, CH_3); 1.48–1.56 м (1H, $^3\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ -тетрагидрофур-2-ил); 1.61–1.70 м (1H, $^3\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ -тетрагидрофур-2-ил); 1.76–1.89 м (2H, $^4\text{CH}_2$ -тетрагидрофур-2-ил);

3.01 дд (1H, NHCH_AH_B, ³J_{H-H} = 5.5 Гц, ²J_{HA-HB} = 13.3 Гц); 3.07 дд (1H, NHCH_AH_B, ³J_{H-H} = 6.0 Гц, ²J_{HB-HA} = 13.3 Гц); 3.66–3.75 м (2H, ⁵CH₂-тетрагидрофуру-2-ил); 6.66 т (1H, NHCH₂, ³J_{H-H} = 5.5 Гц); 7.51 дт (4H, *m*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.3 Гц, ⁴J_{H-P} = 2.6 Гц); 7.57 т (2H, *p*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.3 Гц); 7.75 дд (4H, *o*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.8 Гц, ³J_{H-P} = 12.4 Гц); 8.43 д [1H, NHR(O), ²J_{H-P} = 11.0 Гц].

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ_C, м.д.): 24.64 с (CH₃); 26.24 с (⁴C-тетрагидрофуру-2-ил); 34.50 с (³C-тетрагидрофуру-2-ил); 47.50 с (NHCH₂); 67.41 с (⁵C-тетрагидрофуру-2-ил); 82.15 с (²C-тетрагидрофуру-2-ил); 128.99 д (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 12.2 Гц); 131.52 д (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 9.9 Гц); 132.26 д (*p*-C₆H₅, ⁴J_{C-P} = 1.7 Гц); 133.41 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 128.8 Гц); 133.43 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 129.4 Гц); 155.60 с (C=O).

Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (δ_P, м.д.): 15.37 с.

N-Дифенилфосфорил-*N'*-[2-(тетрагидрофуру-2-ил)метил]мочевина (IV). Выход 91.2%. *t*_{пл} = 196–197°C.

	С	Н	Н	Р
Найдено, %:	62.59;	6.19;	8.07;	8.98.
Для C ₁₈ H ₂₁ N ₂ O ₃ P				
вычислено, %:	62.78;	6.15;	8.14;	8.99.

Спектр ЯМР ¹H (δ_H, м.д.): 1.39–1.48 м (1H, ³CH_AH_B-тетрагидрофуру-2-ил); 1.72–1.88 м (3H, ³CH_AH_B- + ⁴CH₂-тетрагидрофуру-2-ил); 3.02 дт (1H, NHCH_AH_B, ³J_{H-H} = 6.0 Гц, ²J_{HA-HB} = 13.5 Гц); 3.15 ддд (1H, NHCH_AH_B, ³J_{H-CH} = 4.5 Гц, ³J_{H-NH} = 5.6 Гц, ²J_{HB-HA} = 13.5 Гц); 3.58–3.65 м (1H, ⁵CH_AH_B-тетрагидрофуру-2-ил); 3.71–3.77 м (1H, ⁵CH_AH_B-тетрагидрофуру-2-ил); 3.77–3.83 м (1H, ²CH-тетрагидрофуру-2-ил); 6.67 т (1H, NHCH₂, ³J_{H-H} = 5.7 Гц); 7.51 дт (4H, *m*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.3 Гц, ⁴J_{H-P} = 3.2 Гц); 7.57 дт (2H, *p*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.4 Гц, ⁵J_{H-P} = 1.2 Гц); 7.75 дд (4H, *o*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.2 Гц, ³J_{H-P} = 12.4 Гц); 8.41 шс [1H, NHR(O)].

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ_C, м.д.): 25.81 с (⁴C-тетрагидрофуру-2-ил); 28.49 с (³C-тетрагидрофуру-2-ил); 43.47 с (NHCH₂); 67.73 с (⁵C-тетрагидрофуру-2-ил); 77.73 с (²C-тетрагидрофуру-2-ил); 128.99 д (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 12.7 Гц); 131.53 д (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 10.0 Гц); 132.24 с (*p*-C₆H₅); 133.41 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 129.0 Гц); 133.46 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 128.1 Гц); 155.47 с (C=O).

Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (δ_P, м.д.): 15.32 с.

N-Дифенилфосфорил-*N'*-[2-(тетрагидрофуру-2-ил)этил]мочевина (V). Выход 89.6%. *t*_{пл} = 187–188°C.

	С	Н	Н	Р
Найдено, %:	63.78;	6.50;	7.80;	8.57.
Для C ₁₉ H ₂₃ N ₂ O ₃ P				
вычислено, %:	63.68;	6.47;	7.82;	8.64.

Спектр ЯМР ¹H (δ_H, м.д.): 1.32–1.42 м (1H, ³CH_AH_B-тетрагидрофуру-2-ил); 1.48–1.59 м (2H, NHCH₂CH₂); 1.71–1.85 м (2H, ⁴CH₂-тетрагидрофуру-2-ил); 1.86–1.95 м (1H, ³CH_AH_B-тетрагидрофуру-2-ил); 3.00–3.13 м (2H, NHCH₂); 3.53–3.60 м (1H, ⁵CH_AH_B-тетрагидрофуру-2-ил); 3.65–3.76 м (2H, ²CH- + ⁵CH_AH_B-тетрагидрофуру-2-ил); 6.58 т (1H, NHCH₂, ³J_{H-H} = 5.5 Гц); 7.51 дт (4H, *m*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.4 Гц, ⁴J_{H-P} = 2.9 Гц); 7.57 т (2H, *p*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.3 Гц); 7.75 дд (4H, *o*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.6 Гц, ³J_{H-P} = 12.1 Гц); 8.41 шс [1H, NHR(O)].

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ_C, м.д.): 25.64 с (⁴C-тетрагидрофуру-2-ил); 31.39 с (³C-тетрагидрофуру-2-ил); 35.70 с (NHCH₂CH₂); 37.34 с (NHCH₂); 67.27 с (⁵C-тетрагидрофуру-2-ил); 76.98 с (²C-тетрагидрофуру-2-ил); 128.97 д (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 12.7 Гц); 131.55 д (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 10.0 Гц); 132.21 д (*p*-C₆H₅, ⁴J_{C-P} = 1.8 Гц); 133.48 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 129.0 Гц); 155.33 с (C=O).

Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (δ_P, м.д.): 15.36 с.

Спектры ЯМР ¹H и ³¹P{¹H} мочевины (II–V), а также спектры ЯМР ¹³C{¹H} мочевины (III–V) регистрировали на приборе Bruker AV-500, рабочая частота 500.13 МГц (¹H), 125.77 МГц (¹³C{¹H}) и 202.46 МГц (³¹P{¹H}), в растворе (CD₃)₂SO (*c* = 0.1 М). Внутренний эталон для спектров ЯМР ¹H-сигналы остаточных протонов дейтерированного растворителя, а для спектров ЯМР ¹³C{¹H} – сигналы ядер атомов углерода дейтерированного растворителя; внешний эталон для спектров ЯМР-³¹P{¹H} – 85%-ная H₃PO₄. В случае мочевины (III–V), содержащих тетрагидрофурильный фрагмент, включающий асимметрический атом углерода в 2-положении гетероциклической матрицы, корректное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C{¹H} проводили с использованием корреляций COSY, HMQC и HMBC.

Исследование экстракции металлов. В работе использовали хлороформ (х. ч.), арсеназо III (ч. д. а.), HNO₃ (ос. ч.), ГСО 8363-2003 закись-окись урана (содержание урана 84.784 ± 0.016%), La(NO₃)₃·6H₂O (х. ч.), Nd(NO₃)₃·6H₂O (х. ч.), Ho(NO₃)₃·6H₂O (х. ч.). Растворы готовили объемно-весовым методом. Водные растворы готовили

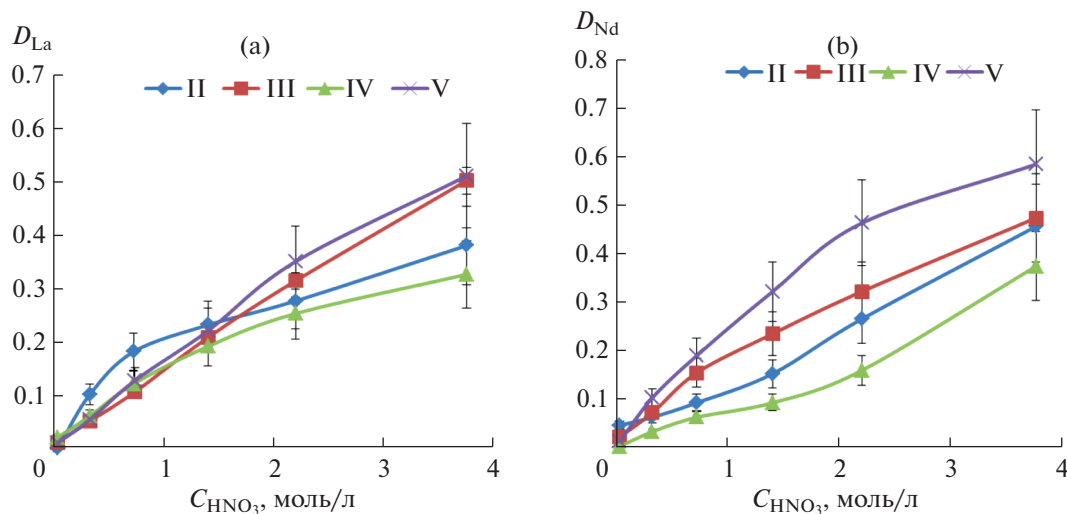


Рис. 1. Экстракция лантана(III) (а) и неодима(III) (б) растворами лигандов II–V (0.01 моль/л в хлороформе).

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 [17] с использованием спектрофотометра Cary 5000 Scan (Varian). Концентрацию растворов HNO_3 определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л NaOH с использованием pH-метр/кондуктометра S470 Seven-Excellence™ (MettlerToledo) с точностью ± 0.01 ед. pH. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам с pH 1.68, 4.01 и 9.21 (MettlerToledo) (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, концентрация которой варьировалась 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 [17]. Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Суммарная погрешность результатов составила $\sim 20\%$, учитывая неисключенную и случайную составляющие. 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 ($D = [M]_{\text{орг}}/[M]_{\text{aq}}$) 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 вели с использованием программы Природа [18, 19] (функционал PBE0 [20, 21]). Для всех систем проводили разложение электронной плотности во вспомогательном базисе. Геометрии всех соединений оптимизировали без ограничения на симметрию. Анализ колебательных спектров использовали для идентификации стационарных точек.

Комплексы с *f*-элементами изучали с использованием базиса cc-pVDZ [18]. Геометрии лиганда и его комплексов с *f*-элементами оптимизировали без ограничений по спине системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что экстракционная способность органического лиганда во многом зависит от прочности образуемого комплекса в соответствии с донорноакцепторными свойствами координирующих центров, а также и от гидрофобно-липофильного баланса соединения [11, 22, 23]. Варьирование строения углеводородных радикалов у терминального атома азота фосфорилмочевины, а именно введение алкоксиалкильного и тетрагидрофурилалкильного радикалов, значительно меняет липофильность как самого лиганда, так и экстрагируемых комплексов.

Результаты жидкостной экстракции *f*-элементов при концентрации 0.01 моль/л в хлороформе и

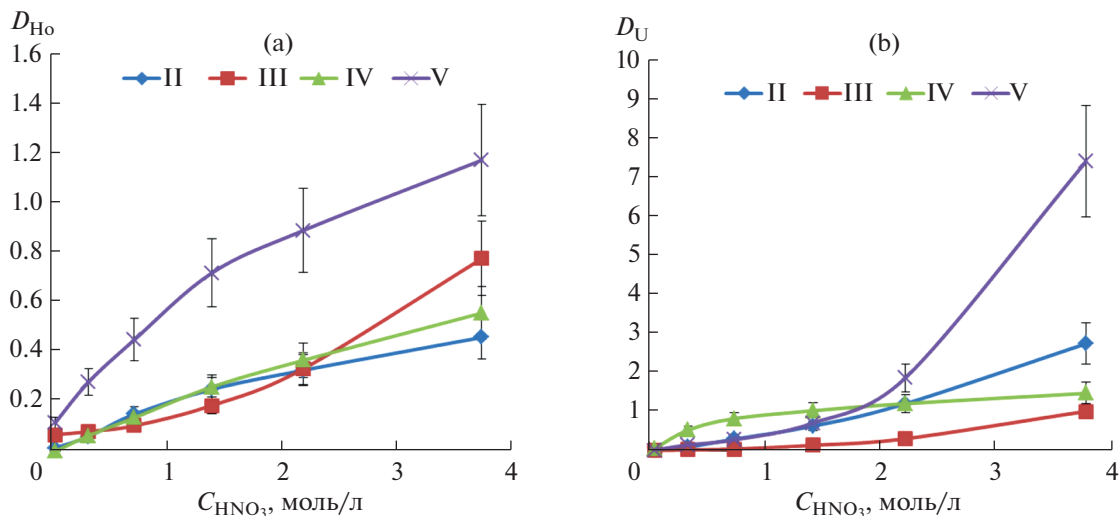


Рис. 2. Экстракция гольмия(III) (а) и урана(VI) (б) растворами лигандов II–V (0.01 моль/л в хлороформе).

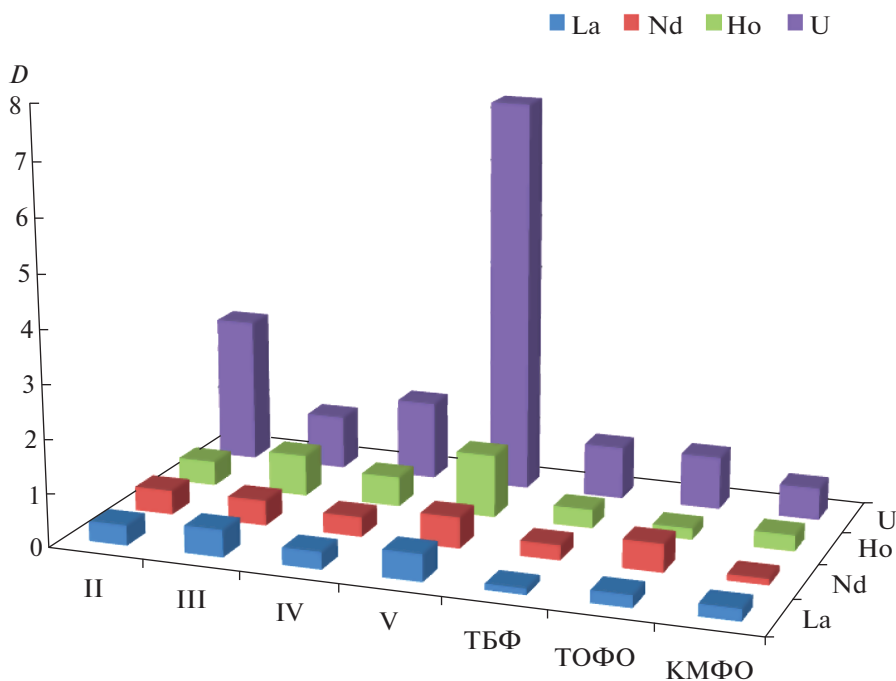


Рис. 3. Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III) и U(VI) при экстракции лигандами II–V, а также коммерчески доступными фосфорорганическими экстрагентами – ТБФ, ТОФО и КМФО (0.01 моль/л растворы в хлороформе) из 3.8 моль/л HNO_3 .

нитрата соответствующего лантанида в водной фазе (2.5×10^{-4} моль/л) представлены на рис. 1а, 1б.

При экстракции лантана(III) и неодима(III) экстракционные зависимости для фосфорилмочевин II–V имеют практически одинаковый вид, возрастая с увеличением концентрации азотной кислоты в водной фазе (рис. 1а, 1б). Согласно исследованиям комплексообразования с родственными бидентатными фосфи-

ноксидами $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ [24–27], $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ [28–30], а также фосфорилмочевинами $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}$ [31, 32], можно допустить, что лантаниды экстрагируются в виде катионных и нейтральных комплексов $[\text{Ln}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_2]^+(\text{NO}_3)^-$ и $[\text{Ln}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_3]^0$ ($n \geq 3$). Поскольку с ростом концентрации азотной кислоты содержание нейтральных комплексов должно увеличиваться, соответственно возрастают и ко-

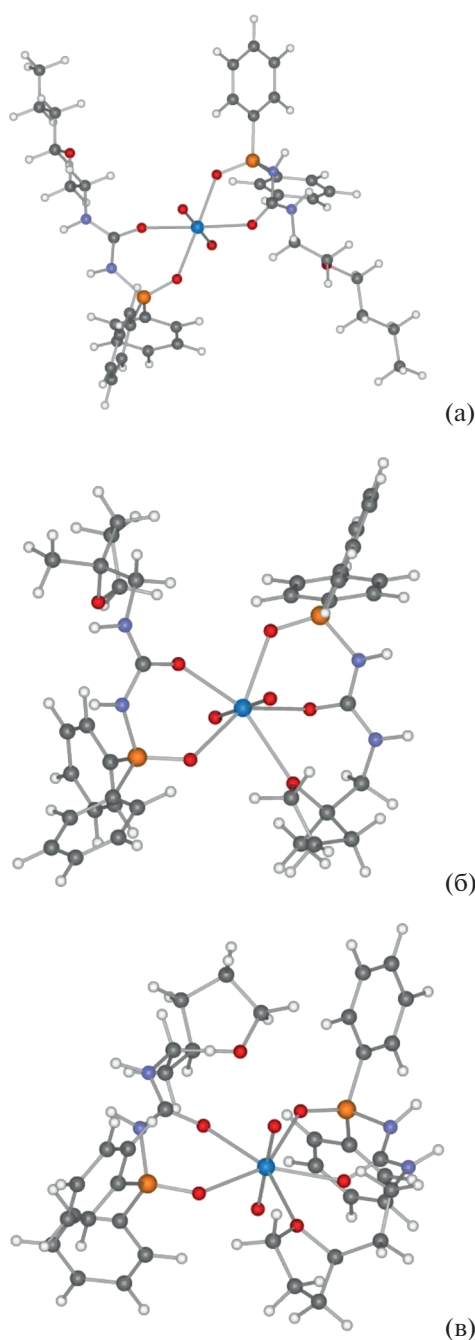


Рис. 4. Структура комплексов стехиометрии $UO_2(L)_2$ для трех типов реагентов линейного эфира II (а), тетрагидрофуранового лиганда с короткой цепью III (б) и тетрагидрофуранового лиганда с длинной цепью V (в).

эффиенты распределения при экстракции, как лантана, так и неодима. Коэффициенты распределения лантана(III) и неодима(III) при 3.8 моль/л HNO_3 находятся в диапазоне от 0.32 до 0.58. Необходимо отметить, что наилучшие экстракционные свойства для лантана(III) и неодима(III) выявлены при использовании фосфорилмочевины V, содержащей [2-(тетрагидрофуру-2-ил)этильный] радикал в N'-положении. При использовании N-(дифе-

нилфосфорил)-N'-[2-(тетрагидрофуру-2-ил)этил]мочевины в качестве экстрагента лантана(III) и неодима(III) степени извлечения достигают 34 и 37% соответственно в одну стадию.

Экстракционная способность фосфорилмочевин II–V по отношению к гольмью(III) возрастает (рис. 2а) по сравнению с данными по экстракции, полученными в одних экспериментальных условиях для лантана(III) и неодима(III). Коэффициенты распределения гольмия(III) при экстракции из 3.8 моль/л HNO_3 находятся в пределах от 0.46 до 1.2. Можно предположить, что экстрагируемые комплексы, как и в случае с лантаном и неодимом, будут представлять нейтральные частицы $[Ho(L)_n(NO_3)_3]^0$, а также ионные пары $[Ho(L)_n(NO_3)_2]^+(NO_3)^-$. Степень извлечения при экстракции Ho(III) раствором V в хлороформе из 3.8 моль/л HNO_3 составляет 54% в одну стадию. Увеличение экстракционной способности у лиганда V связано, возможно, с дополнительным вкладом в координирование металла [2-(тетрагидрофуру-2-ил)этильной] группировки у N'-атома азота фосфорилмочевины. Введение этиленового фрагмента, связывающего тетрагидрофуруильную группировку с остовом фосфорилмочевины увеличивает не только липофильность лиганда и комплексов, но и создает благоприятные условия для образования полости тридентатной координации к металлу. В то время как лиганды III и IV, также содержащие тетрагидрофуруильный фрагмент, который соединен с остовом фосфорилмочевины более коротким метиленовым радикалом, по-видимому, не обладают дополнительными координирующими возможностями, что наглядно демонстрируют рис. 2а и 2б.

В случае извлечения урана(VI) коэффициенты распределения в целом выше по сравнению с экстракцией лантанидов и находятся в диапазоне от 1.5 до 7.5 при 3.8 моль/л HNO_3 (рис. 2б). При этом степени извлечения U(VI) варьируются в интервале от ~60 до ~90% в одну стадию. Экстракционное поведение лигандов II–V по отношению к урану(VI) схоже с лантанидами(III), за исключением более высоких значений коэффициентов распределения. Необходимо заметить, что значения количественных характеристик (D_U) экстракции урана(VI) при использовании лиганда V значительно больше по сравнению с другими лигандами, а тем более при экстракции лантанидов(III). Возможно причиной этому эффекту стали благоприятные условия возникновения тридентатной координации к иону уранила фосфорилмочевины, содержащей в структуре [2-(тетрагидрофуру-2-ил)этильную] группировку в N'-положении, которые наиболее выражены в случае с ураном(VI) (рис. 2б).

Для объяснения причин значительного различия в экстракционной способности реагентов II–V по отношению к урану провели квантовомеханическое моделирование строения возможных комплексов, образующихся в процессе экстракции, в предположении образовании комплексов

Таблица 1. Важнейшие межатомные расстояния (Å) и углы (град) в ближайшей координационной сфере иона уранила для комплексов состава $UO_2(L)_2$ с лигандами II–V и в свободных молекулах (L) и свободные энергии Гиббса по реакции (1)

Лиганд	ΔG^0 , ккал/моль	U–O(P)	U–O(C)	U–O(CH ₂)	Угол O–CHR–CH ₂	
					L	$UO_2(L)_2$
II	–103.8	2.332/2.338	2.346/2.356	–	107.899	108.028/106.162
III	–104.3	2.424*/2.373	2.371*/2.367	2.676	106.117	111.899/108.033
IV	–104.9	2.413*/2.366	2.354*/2.368	2.794	107.570	113.457*/109.101
V	–110.3	2.424*/2.386	2.342*/2.374	2.579	108.814	112.848*/108.557

* Отмечены параметры для тридентатно координированного лиганда.

стехиометрии $UO_2(L)_2$. Все исследованные реагенты образуют хелатные комплексы с ионом уранила. Для всех лигандов характерна координация UO_2 с атомами кислорода фосфорильной и карбонильной группы обоих координированных лигандов (рис. 4). Формирующий при такой координации шестичленный хелатный металлоцикл находится в конформации ванны для всех исследуемых лигандов. Важнейшие межатомные расстояния и углы в координационной сфере иона металла приведены в табл. 1.

Производные тетрагидрофурана III–V, в которых положение атома кислорода вблизи карбамидного фрагмента закреплено, образуют дополнительную координационную связь между атомом кислорода бокового заместителя и ионом урана, в то время как линейный эфир II не способен к этому из-за большей гибкости линейного алифатического фрагмента. Расстояния U–O сокращаются при переходе от незамещенного тетрагидрофуранового кольца (IV) к 2-метилированному (III) и далее при увеличении расстояния до фрагмента мочевины (V), свидетельствуя в пользу повышения устойчивости этой связи. При этом координация с ионом уранила приводит к увеличению угла O–CHR–CH₂ в мостике, связывающем тетрагидрофурильный фрагмент с карбамидной группой (112°–113°), по сравнению с геометрией свободного лиганда (106°–109°), что свидетельствует о стерическом напряжении в sp^3 -гибризованном мостиковом атоме углерода. Максимального значения искажение достигает в комплексах лиганда IV. Такие напряжения объясняются формированием вокруг иона урана пентагональнобипирамидального окружения, требующего расположения всех донорных атомов кислорода в одной плоскости. Дополнительная координация атома кислорода бокового заместителя приводит к разрыхлению связи иона уранила с атомами кислорода фосфорильной и карбамидной групп обоих органических фрагментов, причем максимально этот эффект сказывается на тридентатно координированном лиганде.

Свободные энергии Гиббса реакций комплексобразования по модельному уравнению (1) приведены в табл. 1. Все рассчитанные величины отрицательны, а их значения находятся в соответ-

ствии с наблюдаемой экстракционной эффективностью для извлечения тетрагидрофурильными производными фосфорилмочевин (III–V). Наибольший энергетический выигрыш наблюдается для реакции реагента V, а наименьший – для реагента III, что и подтверждается экспериментально.



Для реагента II модельная реакция должна выглядеть сложнее, в связи с координационной ненасыщенностью модельного комплекса $UO_2(II)_2$, который, скорее всего, существует в виде гидрата с дополнительной координацией молекулы воды или сольвата с дополнительной координацией еще одной молекулы реагента II. Этим объясняется его большая экстракционная способность по сравнению с реагентами III и IV.

Проведено сравнение в одинаковых экспериментальных условиях с коммерчески доступными нейтральными фосфорилсодержащими экстрагентами. Как видно из рис. 3, экстракционные способности фосфорилмочевин II–V в отношении к лантанидам несколько больше по сравнению с ТБФ, ТОФО и КМФО. При этом экстракционная способность исследуемых фосфорилмочевин II–V в отношении урана также больше, особенно для лигандов II и V. Показано, что N-дифенилфосфорил-N'-[2-(тетрагидрофур-2-ил)этил]мочевина обладает более высокой экстракционной способностью по отношению к f-элементам в сравнении с ТБФ, ТОФО и КМФО.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Расчеты выполнены на суперкомпьютере MVS-50К Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jscs.ru).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (20-13-00329). Выполнение расчетов было поддержано грантом РНФ (21-73-20138).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zepf V.* Rare Earth Elements. Springer Theses. 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35458-8>
2. *Moss R., Tzimas E., Willis P. et al.* Critical metals in the path towards the decarbonisation of the EU energy sector: assessing rare metals as supply-chain bottlenecks in low-carbon energy technologies. Luxembourg: Publication Office of the European Union, 2013. 242 p.
3. *Schulz K.J., De Young J.H. Jr., Seal R.R. II, Bradly D.C.* Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply. 2017. 797 p. <https://doi.org/10.3133/pp1802>
4. *Romanova O.A., Sirotin D.V.* // KnE Materials Sci. 2019. V. 5. № 1. P. 15. <https://doi.org/10.18502/kms.v5i1.3949>
5. *Samsonov N.Yu.* // Prostranstvennaya Ekonomika — Spatial Economics. 2018. № 3. P. 43. <https://doi.org/10.14530/se.2018.3.043-066>
6. *Крюков В.А., Яценко В.А., Крюков Я.В.* // Горная промышленность. 2020. № 5. С. 68. <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2020-5-68-84>
7. *Yahorava V., Lakay E., Clark W., Strauss J.* // Extraction. 2018. P. 2415. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_204
8. *Genkin M., Evtushenko A., Komkov A. et al.* // Pat. US 9657371 B2. 5 March 2013.
9. *Moalla R., Gargouri M., Khmiri F. et al.* // Environ. Engin. Res. 2018. V. 23. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.4491/eer.2017.055>
10. *Soukeur A., Szymczyk A., Berbar Y., Amara M.* // Separat. Purificat. Technol. 2021. V. 256. 117857. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117857>
11. *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>
12. *Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 2. С. 95. [Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 2. P. 95.] <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004384>
13. *Тананаев И.Г., Летюшов 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. V. 422. № 2. P. 260.] <https://doi.org/10.1134/S0012500808100054>
14. *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>
15. *Safiulina A.M., Goryunov E.I., Letyushov A.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. № 5. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.09.010>
16. *Сафиулина А.М., Лизунов А.В., Борисова Н.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5 С. 731. [Safiulina A.M., Lizunov A.V., Borisova N.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 731.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621050156>
17. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
18. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
19. *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)
20. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
21. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
22. *Рейхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 763.
23. *Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Дятлова Н.М. и др.* // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1161. [Kabachnik M.I., Medved' T.Ya., Dyatlova N.M. et al. // Russ. Chem. Rev. 1968. V. 37. № 7. P. 503.] <https://doi.org/10.1070/RC1968v037n07ABEH001662>
24. *Bowen S.M., Duesler E.N., Paine R.T.* // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 61. P. 155. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)89134-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89134-3)
25. *Babecki R., Platt A.W.G., Russell D.R.* // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 171. № 1. P. 25. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84658-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84658-7)
26. *Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Дворянчикова Т.К. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 390. [Safiulina A.M., Matveeva A.G., Dvoryanchikova T.K. et al. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 2. P. 392.] <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0055-0>
27. *Матвеева А.Г., Григорьев М.С., Дворянчикова Т.К. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 397. [Matveeva A.G., Grigoriev M.S., Dvoryanchikova T.K. et al. // Russ. Chem. Bull. V. 61. № 2. P. 399.] <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0056-z>
28. *McCabe D.J., Duesler E.N., Paine R.T.* // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 147. № 2. P. 265. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83383-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83383-6)
29. *Шарова Е.В., Артюшин О.И., Нелюбина Ю.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 9. С. 1856. [Sharova E.V., Artyushin O.I., Nelyubina Yu.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. № 9. P. 1890.] <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0255-9>
30. *Wang C.-Zhi, Shi W.-Q., Lan J.-H. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 19. P. 10904. <https://doi.org/10.1021/ic400895d>
31. *Матросов Е.И., Горюнов Е.И., Баулина Т.В. и др.* // Докл. АН. 2010. Т. 432. № 2. С. 191. [Matrosov E.I., Goryunov E.I., Baulina T.V. et al. // Dokl. Chem. 2010. V. 432. № 1. P. 136.] <https://doi.org/10.1134/S0012500810050058>
32. *Матросов Е.И., Горюнова И.Б., Лысенко К.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 579. [Matrosov E.I., Goryunova I.B., Lysenko K.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 4. P. 539.] <https://doi.org/10.1134/S003602361104019X>