

УДК 547.419.1

ХИМИЯ

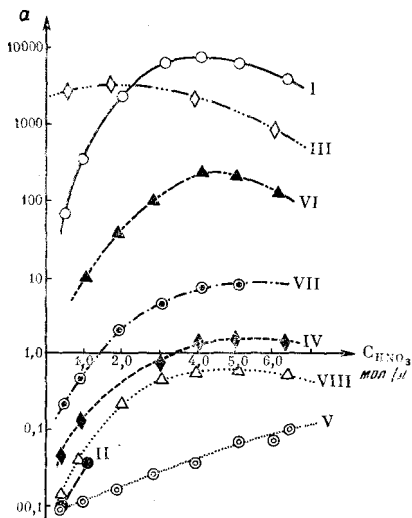
Л. П. АРХИПОВА, З. А. БЕРКМАН, Л. Э. БЕРТИНА, академик М. И. КАБАЧНИК,
В. Г. КОССЫХ, Т. Я. МЕДВЕДЬ, Н. П. НЕСТЕРОВА, Ю. М. ПОЛИКАРПОВ,
А. М. РОЗЕН, К. С. ЮДИНА

О ВЛИЯНИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДИОКСИЕЙ АЛКИЛЕНДИФОСФИНОВ

Изучению экстракционных свойств диоксидов третичных алкилендифосфинов $R_2P(O)(CH_2)_nP(O)R_2$ посвящены работы ряда авторов (например, (1, 2)). Найдено, что при переходе от монооксидов фосфинов к бидентатным лигандам — диоксидам алкилендифосфинов, способным за счет замыкания хелатного цикла образовывать более устойчивые комплексы с ионами металлов, экстракционная способность существенно повышается. В работе (3) выявлена корреляция экстракционной способности диоксидов тетраарилметилдифосфинов с константами σ и σ^+ заместителей в фенильных группах и при атоме фосфора; как и в случае монодентатных соединений (4, 5) с ростом электроотрицательности заместителей экстракция понижается.

В предыдущих работах основное внимание уделялось исследованию влияния электронных факторов на комплексообразующие свойства лигандов. Нам представлялось важным выявить значение пространственных

Рис. 1. Экстракция уранилнитрата из азотнокислых растворов (разбавитель — хлороформ). I, II — 0,025 M раствор цис-(I) и транс-(II) изомеров; III, IV — 0,025 M раствор аддукта цис-(III) и транс-(IV) изомеров с циклопентадиеном; V — 0,025 M раствор $(C_6H_5)_2P(O)C \equiv CP(O) \cdot (C_6H_5)_2$; VI — 0,025 M раствор $(C_6H_5)_2P(O)CH_2 \cdot P(O)(C_6H_5)_2$; VII — 0,025 M раствор $(C_6H_5)_2 \cdot P(O)CH_2CH_2P(O) \cdot (C_6H_5)_2$; VIII — 0,05 M раствор $(C_6H_5)_2P(O) \cdot CH=CH_2$.

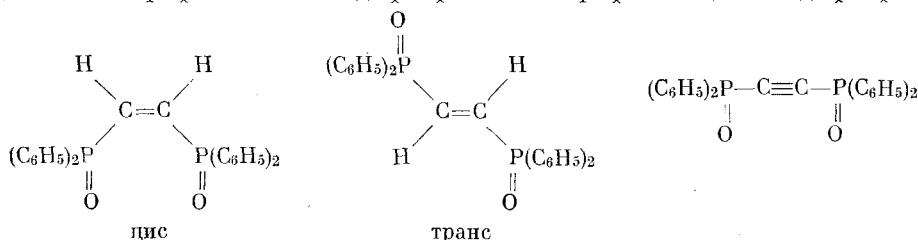


факторов — взаимного расположения реакционных центров (фосфорильных групп) на экстракционную способность диоксидов алкилендифосфинов. Для этого были изучены экстракционные свойства диоксидов, в которых атомы фосфора связаны мостиками, фиксирующими их пространственное расположение. Ограничение свободы взаимной ориентации фосфорильных групп в молекуле бидентатного лиганда может создавать условия, благоприятствующие или не благоприятствующие замыканию хелатного цикла с катионом данного металла. Такого рода эффекты хорошо известны при комплексообразовании катионов металлов с чисто органическими лигандами.

Эффективные константы экстракции уранилнитрата и азотной кислоты

Экстрагент	Уранилнитрат			Азотная кислота	
	K_1	K_2	K_3	K_1	K_2
цис-Изомер	$2,1 \cdot 10^4$	$0,83 \cdot 10^6$	$0,81 \cdot 10^9$	0,36	0,0057
транс-Изомер	4,7	$2,4 \cdot 10^3$	—	0,17	0,0014
$(C_6H_5)_2P(O)CH=CH_2$	1,7	20,8	—	0,14	—
$(C_6H_5)_2P(O)CH_2CH_2P(O)(C_6H_5)_2$	—	$1,25 \cdot 10^4$	—	0,42	0,011

Описанными методами (⁶⁻⁸) мы синтезировали цис- и транс-изомеры диоксида тетрафенилвиниленидифосфина и тетрафенилацетилендифосфина:



Реакцией Дильса — Альдера (нагревание в ампуле 3 часа при 180°) получены аддукты цис- и транс-диоксида с цикlopentadiеном ($C_{5.1}H_{2.8}O_2P_2$, т. пл. $257-260^\circ$ и т. разл. $>200^\circ$ соответственно).

Экстракционная способность изучалась на примере азотной кислоты и уранилнитрата. Полученные данные показаны на рис. 1 и 2. Для сравнения приведены данные по диоксидам тетрафенилметиленидифосфина и тетрафенилэтилендифосфина, а также окиси винилдифенилфосфина.

Как видно из рис. 1, пространственное фиксирование атомов фосфора в цис-положении (I) приводит к очень большому возрастанию экстракции. Коэффициент распределения уранилнитрата на три порядка выше, чем при использовании диоксида с этиленовым мостиком (VII) и на полтора порядка — по сравнению с диоксидом с метиленовым мостиком (VI). Наоборот, фиксирование $P=O$ -групп в транс-положении (II) вызывает снижение экстракции до уровня, характерного для монооксида (VIII). Аналогично ведут себя аддукты цис- и транс-диоксида с цикlopentadiеном (III) и (IV). Наиболее низкая экстракционная способность характерна для соединения с ацетиленовой связью (V). При экстракции HNO_3 (рис. 2) влияние структурных факторов проявляется слабо, что, вероятно, связано с отсутствием образования или непрочностью циклических структур.

Для определения состава образующихся комплексов цис- и транс-изомеров с уранилнитратом были применены метод разбавления экстрагента (рис. 3) и метод насыщения (рис. 4). Как видно из рис. 3, тангенс угла наклона касательных к кривым $\lg \alpha = f \lg S$, где α — коэффициент распределения, S — концентрация свободного экстрагента, по мере роста S возрастает от 1 до 3 для цис-изомера и от 1 до 2 для транс-изомера, что может указывать на образование комплексов состава $UO_2(NO_3)_2 \cdot qS$, где $q = 1, 2, 3$. При использовании метода насыщения в органической фазе было достигнуто отношение уранилнитрата к экстрагенту, равное 0,92, что подтверждает наличие комплекса состава 1:1.

Экстракция уранилнитрата описывается уравнениями: для цис-изомера

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = (\bar{K}_1 S + \bar{K}_2 S^2 + \bar{K}_3 S^3) [NO_3^-]^2 \gamma_{\pm}^3, \quad (1)$$

для транс-изомера

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 = (\bar{K}_1 S + \bar{K}_2 S^2) [\text{NO}_3^-]^2 \gamma_{\pm}^3, \quad (2)$$

где α_i — коэффициент распределения i -го комплекса, $\bar{K}_i$ — эффективная константа экстракции i -го комплекса, S — равновесная концентрация экстрагента, $\gamma_{\pm}$ — коэффициент активности уранилнитрата в водной фазе. Найденные значения констант приведены в табл. 1.

При извлечении азотной кислоты ее содержание в органической фазе превышает эквимольное количество экстрагента в 1,5 раза для цис-изомера и в 1,2 раза для транс-изомера. Следовательно, правомерно считать, что в органической фазе образуются комплексы HNO_3S и $(\text{HNO}_3)_2\text{S}$. Уравнение экстракции в этом случае имеет вид

$$y = y_1 + y_2 = (\bar{K}_1 a + 2\bar{K}_2 a^2) [S_0] / (1 + \bar{K}_1 a + \bar{K}_2 a^2), \quad (3)$$

где y — содержание кислоты в органической фазе, y_i — концентрация экстрагируемых комплексов, $[S_0]$ — исходная концентрация экстрагента, $\bar{K}_i$ — эффективные константы экстракции, $a = x^2 \gamma_{\pm}^2$ — активность азотной кислоты в водной фазе (x — концентрация азотной кислоты в водной фа-

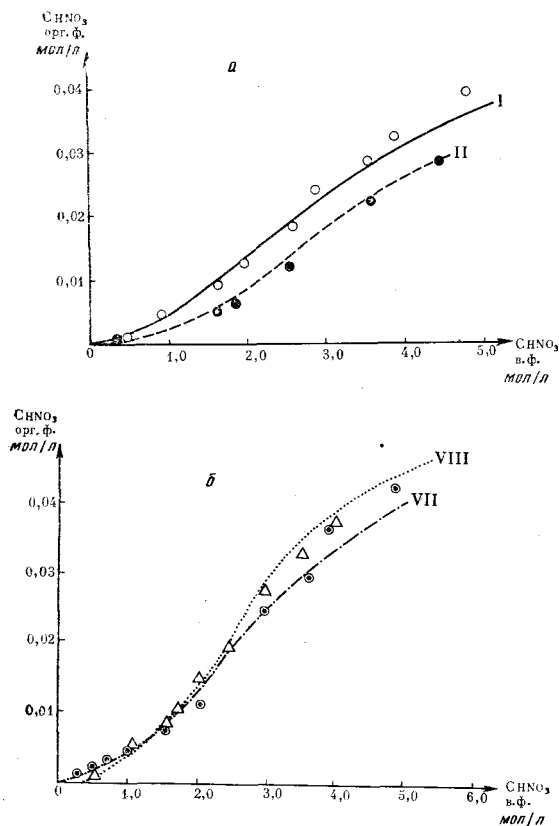


Рис. 2

Рис. 2. Экстракция азотной кислоты (разбавитель — хлороформ). Обозначения те же, что и на рис. 1

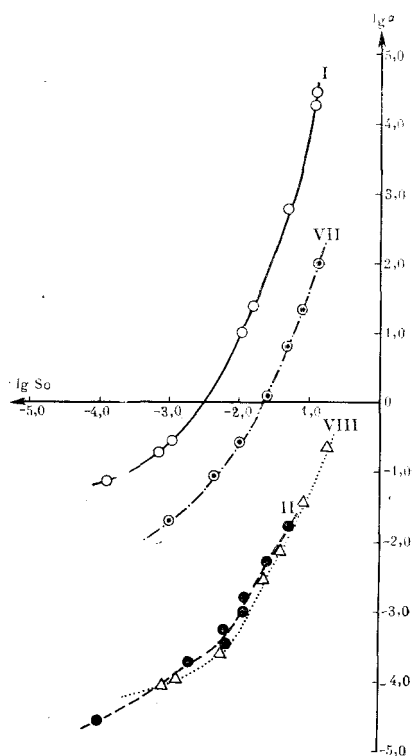


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость экстракции уранилнитрата от концентрации экстрагента (разбавитель — хлороформ). Обозначения те же, что и на рис. 1

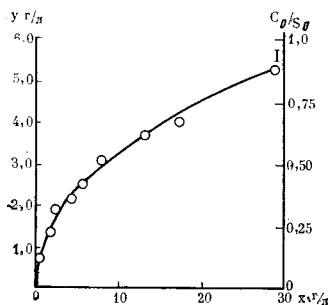


Рис. 4. Изотерма экстракции уранилнитрата дис-изомером (0,025 *M* экстрагент в хлороформе); *x* и *y* — концентрации урана в водной и органической фазах соответственно; *C*₀ и *S*₀ — концентрации уранилнитрата и экстрагента (мол/л)

мостики. Это может быть связано с жесткостью пространственного фиксации атомов фосфора за счет двойной связи мостика, в связи с чем, с одной стороны, меняется энтропийная составляющая свободной энергии (так как из-за потери степени свободы меняется «вращательная» статистическая сумма), а с другой, — уменьшается расстояние между атомами кислорода. Возможно, что в результате оно становится оптимальным для образования замкнутых циклов с уранилнитратом.

Были измерены химические сдвиги я.м.р. по P^{31} (табл. 2), поскольку известно, что сольватные химические сдвиги коррелируются с экстракционной способностью (^{9, 10}). При экстракции из азотнокислых сред наблюдаются два сигнала. Один из них с $\Delta\delta$ 4,4 м.д. соответствует комплексу с азотной кислотой, второй с $\Delta\delta$ 16,4 м.д. — комплексу с уранилнитратом (по-видимому, дисольвату). Отсутствие обмена, наблюдавшегося у комплексов с моноокисями (¹⁰) и приводившего к появлению только одного сигнала, в случае диоксидов можно объяснить высокой прочностью цикла.

Таким образом, данные, полученные при исследовании экстракционной способности диоксидов алкилендифосфинов с фиксированным расположением атомов фосфора, показывают, что пространственные факторы весьма существенно влияют на экстракционные свойства лиганда.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. R. Parker, C. V. Banks, J. Inorg. and Nucl. Chem., 27, 631 (1965). ² J. E. Mrochek, J. W. O'Laughlin, C. V. Banks, J. Inorg. and Nucl. Chem., 27, 605 (1965). ³ М. И. Кабачник, Б. Н. Ласкорин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 65. ⁴ А. М. Розен, Радиохимия, 10, 273 (1968). ⁵ А. М. Розен, З. И. Николотова и др., Сборн. Химия процессов экстракции, М., 1972, стр. 65. ⁶ J. P. Mitchener, A. M. Aquilar, Organic Preparation and Procedures, 4 (4), 1969, p. 259. ⁷ М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 591. ⁸ H. Hartmann, C. Veermann, H. Czernik, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 287, 281 (1956). ⁹ А. М. Розен, П. М. Бородин и др., ДАН, 181, 644 (1968); Радиохимия, 12, 69 (1970). ¹⁰ А. М. Розен, П. М. Бородин и др., Радиохимия, 12, 510 (1970).

зе). Значения констант экстракции также приведены в табл. 1.

Перейдем к обсуждению полученных данных. Наиболее простым является объяснение низкой экстракционной способности транс-изомера по отношению к уранилнитрату. Здесь образование циклов, по-видимому, невозможно, и экстракционная способность близка к значениям, наблюдаемым для монодентатного соединения. Аналогично может быть объяснена и низкая экстракционная способность диоксидов с ацетиленовым мостиком вследствие линейного расположения атомов $P-C\equiv C-P$ расстояние между атомами фосфорильного кислорода очень велико ($> 5 \text{ \AA}$), что, по-видимому, исключает возможность образования циклов с $UO_2(NO_3)_2$.

Весьма интересным является значительное повышение экстракции диоксидом дис-тетрафенилвинилдифосфина по сравнению с диоксидом, содержащими метиленовый и этиленовый

Таблица 2

Химические сдвиги я.м.р. по P^{31} для комплексов дис-изомера диоксидов тетрафенилвинилдифосфина (L) с уранилнитратом

δ относительно H_3PO_4 , м. д.	Молярное соотношение реагентов $L : UO_2(NO_3)_2$	$\Delta\delta$, м. д.
20,3	6	—4,4
—24,7		—15,0
—35,3		—4,8
—25,1	3	—16,4
—36,7		—16,4
—36,7	2	—16,4
—36,7		—16,4
—36,7	1	—16,4

Поступило
24 XI 1972