

УДК 541.121

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. РОЗЕН, З. И. НИКОЛОВА, Н. А. КАРТАШЕВА,
К. С. ЮДИНА

АНОМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ КОМПЛЕКСОВ АМЕРИЦИЯ III И ДРУГИХ Me-III С ДИОКСИЯМИ ДИФОСФИНОВ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 4 II 1975)

При экстракции актинидных элементов нейтральными фосфорорганическими соединениями $S=R_1R_2R_3PO$ прочность комплексов $MeS_2(NO_3)_2$ уменьшается по мере усиления электроакцепторных свойств заместителей R (роста их электроотрицательности X_R): $\lg \bar{K}=A-B\Sigma X_R$, где K — константа равновесия реакции экстракции (пропорциональная константе комплексообразования ⁽²⁾), A и B — константы ⁽¹⁾. Данный вывод подтвержден во многих работах при экстракции различных элементов, например Na, Mn, Zr, Hf и др. (например, ⁽²⁾), а также при экстракции сульфоксидами ⁽³⁾ и другими соединениями с донорным функциональным атомом. Указанное явление объясняется уменьшением электронной плотности на донорном атоме — реакционном центре при росте X_R (см., например, квантовохимический расчет ⁽⁴⁾). Таким образом, снижение прочности комплексов, образующихся по акцепторно-донорному механизму при введении электроотрицательных заместителей в лиганд с донорным функциональным атомом, является весьма общей закономерностью.

В частности, прочность комплексов уменьшается при замене алкильных заместителей ($X=2,0$, $\sigma^+=-0,13$; $\sigma^{\Phi}=-1,22$) на более электроотрицательные фенильные ($X_{Ph}=2,34$, $\sigma^+=0,5$, $\sigma^{\Phi}=-0,481$), например, константа экстракции уранилнитрата соединениями $R_1R_2R_3PO$ снижается в 17 раз (на одну группу ⁽²⁾), америдия — в 5 раз (см., табл. 1).

Таблица 1

	Соединение	Т. пл., °C	K
I.	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2(O)P(C_6H_5)_2$	208—213*	$0,7 \cdot 10^7$
II.	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2(O)P(C_6H_5)_{1,7}$	53—55	$1,5 \cdot 10^7$
III.	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2(O)P(C_6H_5)_2$	80—82	$1 \cdot 10^8$
IV.	$(C_6H_5)_2P(O)CH_2(O)P(C_6H_5)_2$	181—182	$6,3 \cdot 10^8$
V.	$(C_6H_5)_2P(O)(CH_3)_2(O)P(C_6H_5)_2$	269	$5 \cdot 10^5$
VI.	$(C_6H_5)_2P(O)(CH_3)_2(O)P(C_6H_5)_2$		$5 \cdot 10^4$
VII.	$(C_6H_5)_3PO(TOFO)$	51—52	$1 \cdot 10^6$
VIII.	$(C_6H_5)_3PO(TFFO)$	157—158	$5,5 \cdot 10^3$

* Температура кипения при давлении 3 мм рт. ст.

Противоположный результат получен нами при экстракции нитрата AmIII диоксидами дифосфинов, приведенными в табл. 1 (подробнее см. ⁽¹³⁾).

Как видно из рис. 1, при последовательной замене алкильных радикалов (R) на более электроотрицательные фенильные (Ph), несмотря на существенный рост электроотрицательности заместителей и снижение основности диоксидов (о чем свидетельствует, в частности, уменьшение в 5 раз констант экстракции азотной кислоты), экстракция Am(III) в ряду I—IV возрастает. Это нельзя объяснить увеличением концентрации свободного экстрагента из-за ослабления экстракции азотной кислоты при введении Ph-групп, поскольку обсуждаемый эффект наблюдается и при низких кислотностях ($x_H=[HNO_3]<0,5 M$), когда кислота практически не экстрагируется, а также в опытах по разбавлению (рис. 2), когда использовался неэкстрагируемый высаливатель (0,5 M LiNO₃).

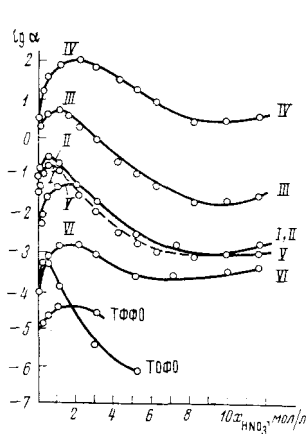


Рис. 1

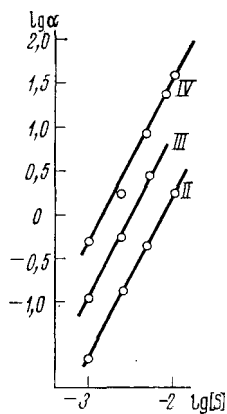


Рис. 2

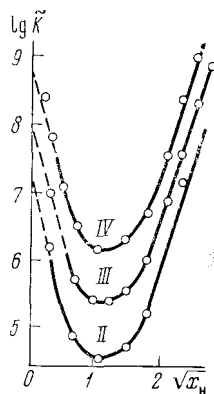


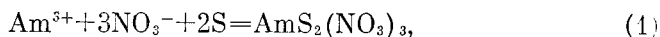
Рис. 3

Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения америция (α_{Am}) от концентрации HNO_3 в водной фазе (экстракция 0,01 M растворами диоксидов дифосфинов в дихлорэтане, 0,2 M для ТФФ0 и ТФФ0; номера кривых здесь и на рис. 2–4 соответствуют номерам экстрагентов в табл. 1)

Рис. 2. Зависимость α_{Am} от концентрации экстрагента (разбавитель — дихлорэтан, водная фаза содержит 0,05 M HNO_3 и 0,5 M $LiNO_3$)

Рис. 3. Зависимость концентрационных констант экстракции Am от x_H

Логарифмический наклон прямых на рис. 2 равен двум. Таким образом, диоксиды дифосфинов S образуют с нитратом Am дисольват $* AmS_2 \cdot (NO_3)_3$, т. е. экстракция описывается уравнением



а концентрационная константа экстракции (с учетом связывания экстрагента кислотой) будет

$$\bar{K}_{Am} = \alpha_{Am} / [NO_3^-]^2 [S]^2 = \alpha_{Am} (1 + k_{1H}a + k_{2H}a^2)^2 / x_H^3 [S_0]^2, \quad (2)$$

где α — коэффициент распределения, $x_H = [NO_3^-]$ — концентрация нитрат-ионов, $a = x_H^2 \cdot \gamma_{\pm H}^2$ — активность HNO_3 , k_H — константа экстракции HNO_3 , $[S]$ и $[S_0]$ — концентрации свободного и исходного экстрагента.

Как видно из рис. 3, кривые $\lg \bar{K}_{Am} = f(\sqrt{x_H})$ располагаются в том же порядке, что и изотермы и кривые на рис. 2 и идут эквидистантно**, что дополнительно подтверждает вывод об аномальном характере изменения экстракции в ряду I–IV и исключает объяснение данных рис. 1 влиянием экстракции азотной кислоты. Экстраполяцией значений $\bar{K}$ к нулевой ионной силе (в координатах рис. 3) найдены эффективные константы экстракции $\bar{K}$ для диоксидов I–IV; их высокие значения и большой хелатный эффект (см. ниже) свидетельствуют о бидентатной координации Am . Методом⁽⁵⁾ были определены также⁽¹³⁾ значения коэффициентов активности америция $\gamma_{\pm} = \sqrt[4]{\bar{K}/\bar{K}^0}$ и эффективные константы $\bar{K} = \bar{K}^0 / \gamma_{\pm}^4$ для остальных лигандов, приведенные в табл. 1.

Из рис. 2 и 3 табл. 1 следует, что замена 2 алкильных групп на 2 фенильные повышает экстракцию америция диоксидами I–IV в 6–8 раз. Логарифм константы возрастает по мере увеличения суммы электроотрицательностей заместителей (или констант Тафта, Кабачника) (рис. 4).

* Для II, возможно, также моносольтват.

** Эквидистантность кривых, рассчитанных по уравнению (2), т. е. для сольватного механизма, исключает объяснение эффекта наличием кислых примесей в экстрагентах. Это подтверждает эффективность мер, принятых при синтезе с целью не допустить образования кислых продуктов. Одновременно исключается объяснение эффекта таутомерным превращением диоксидов.

Экстракция нитратов Me-III 0,01 M растворами диоксидов в дихлорэтано
из 0,5 M HNO₃, а Am-III — также из 1,43 M HCl

Ди- оксид	Коэффициент распределения α					Концентрационная константа экстракции $\bar{K} \cdot 10^{-3}$					
	Am	Cm	Pm	Pr	Am/HCl	Am	Cm	Pm	Pr	Eu	Am/HCl
II	0,36	0,3	0,29	0,32	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,7	0,59	0,57	0,63	0,57	$0,2 \cdot 10^{-4}$
III	5	3,7	2,43	1,80	$2,3 \cdot 10^{-3}$	7,2	4,5	3,5	2,6	3,95	$1,15 \cdot 10^{-4}$
IV	76	29	13,5	7,7	$8,7 \cdot 10^{-3}$	4,4	26	12	6,8	22	$4,3 \cdot 10^{-4}$

Аномальная зависимость прочности комплексов от строения алкилендифосфинов была обнаружена и для других трехвалентных металлов-актиноидов и лантаноидов, что видно из данных табл. 2 и рис. 4. Из табл. 2 видно также, что аномалия наблюдается и при замене аниона-нитрата группы на хлорид-ион. Для урана VI аномалия, на первый взгляд, отсутствует — в ряду II—IV константы экстракции несколько уменьшаются (рис. 4), но это уменьшение аномально мало: при замене двух алкильных групп на две фенильные $\bar{K}_U$ уменьшается всего в 2 раза, вместо ~300 раз для монодентатных соединений; если заменить дихлорэтан хлороформом, образующим водородные связи с кислородом диоксидов (более прочные — с более реакционноспособным лигандом II), то наблюдается аномалия и для урана VI (пунктир на рис. 4).

Таким образом, аномалия носит достаточно общий характер *.

Аномалии сопутствует и значительное усиление хелатного эффекта (х.э.) — повышение коэффициента распределения по сравнению с наблюдаемым при экстракции монодентатными соединениями (при равной концентрации реакционных центров). Так, анализируя данные (6) и (7), можно заметить, что при комплексообразовании нитрата уранила с тетраалкильными диоксидными х.э. невелик (близок к 10), слабо зависит от длины мостика, максимален для (CH₂)₂, тогда как для комплексов с тетрафенильной диоксидом достигает ~10³. Из наших данных следует, что при экстракции америция тетрафенильной диоксидом (IV) х.э. составляет даже 10⁶; при удлинении мостика до (CH₂)₂ повышенный х.э. и аномалия исчезают.

Аномалия отсутствует: а) при комплексообразовании с монодентатными соединениями (при переходе от ТОФО к ТФФО K_{Am} снижается в ~180 раз, табл. 1); б) при удлинении мостика; в) при экстракции азотной кислоты диоксидными I—IV, когда молекулы кислоты присоединяются к каждому из реакционных центров в отдельности.

Можно констатировать, что введение фенильных заместителей в диоксиды алкилендифосфинов приводит к аномалии лишь при бидентатной координации и лишь для лигандов с метиленовым мостиком, т. е. при образовании 6-членного цикла **.

* Еще одна аномалия указана в (13): в определенных условиях $\alpha_{Am-III} > \alpha_{U-VI}$.

** Как следует из (6), для уранилнитрата еще большее упрочнение достигается при замене алкиленового мостика виниленовым, т. е. при образовании 7-членного цикла, но с укороченным расстоянием C=C. Наши измерения показали, что для Am-III такая замена дает более слабый эффект (K_{Am} — на уровне диоксидов III; подробные сведения будут приведены в журнале «Радиохимия»).

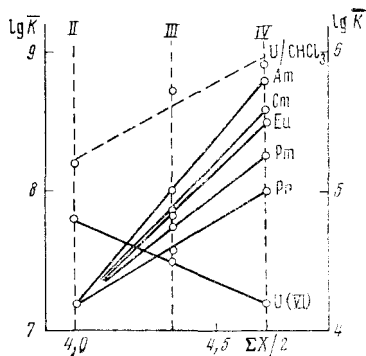


Рис. 4. Зависимость эффективных констант экстракции металлов III и U-VI 0,01 M растворами диоксидов метилдифосфинов в дихлорэтано от характеристик строения экстрагентов

Возможно объяснение аномалии влиянием пространственных факторов на энергию или энтропию комплексообразования. (В пользу представлений о роли стереохимического фактора говорит и увеличение избирательности в ряду II—IV (рис. 4). Для IV имеем $\beta_{Am/Cm}=1,7$, т. е. такой же, как и при экстракции тетрациклогексильной диоксидом⁽¹²⁾, тогда как для II $\beta \leq 1,2$.) Один из энергетических вариантов заключается в предположении об усилении резонансного взаимодействия фенил — фосфор при образовании 6-членного цикла (если мостик виниленовый, то 7-членного). Напомним, что σ^{Φ} имеют индукционную и резонансную составляющую $\sigma^{\Phi} =$

Таблица 3

Диоксид	α_{Am}			$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S_{298}$, кал/моль	ΔS_{298} , а. е.
	0°	22°	50°			
II	2,16	0,36	0,023	15,0	10	-18
III	28	5	0,43	14,2	11	-12
IV	260	50	5,0	13,6	12,1	-5,5
V	—	0,0325	0,0042	11,6	7,8	-14

$=\sigma^{\Phi}_I + \alpha^{\kappa}\sigma^{\Phi}_R$ ⁽⁸⁾; табличные значения σ^{Φ} соответствуют $\alpha^{\kappa}=1$, однако для отдельных реакционных серий наблюдалось $\alpha^{\kappa} \geq 2$, т. е. усиление роли резонансного взаимодействия⁽⁸⁾. Для алкила $\sigma^{\Phi}=\sigma^{\Phi}_I=-1,2$, для фенила $\sigma^{\Phi}=0,27-\alpha^{\kappa} 0,76$, и если $\alpha^{\kappa} \geq 2$, то и в нашем случае $\sigma_{Ph}^{\Phi} < \sigma_{Alk}^{\Phi}$, ряд обращается. Исследование и.к. спектров

комплексов показало, что паряду с полосой ковалентно-связанного пирата при 1500 см^{-1} (диоксиды III, IV) — 1520 см^{-1} (II) вместо 1290 см^{-1} наблюдается полоса 1325 см^{-1} (III, IV). Это свидетельствует о частичном вытеснении одной (или двух) групп во внешнюю сферу комплекса. Перераспределение электронной плотности может привести к усилению связи металл — диоксид. Кроме того, не исключено и взаимодействие вытесненной группы с фенильными радикалами⁽⁹⁾ аналогично известному взаимодействию анионов с бензолом (и другими разбавителями) при экстракции аминами⁽¹⁰⁾.

Наконец, упрочнение комплексов может быть результатом действия не только энергетических, но и энтропийных факторов. Для оценки роли последних мы измерили коэффициенты распределения америция при 0 и 50° , определили K и $\Delta H = -2,3R\Delta \lg K/\Delta(1/T)$.

Как видно из данных табл. 3, теплоты экстракции велики, но изменяются они мало и в соответствии с рядом основностей диоксидов. Иными словами, аномалия обусловлена, главным образом, действием энтропийного, а не энергетического фактора. Учитывая недостаточную надежность определения ΔH по температурной зависимости кажущихся констант экстракции⁽¹¹⁾, этот вывод нуждается в подтверждении калориметрическими измерениями.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. М. И. Кабачнику за ценное обсуждение.

Поступило
7 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Розен, З. И. Николотова, ЖНХ, т. 9, 7, 1725 (1964); докл. № 346 на III Женевск. конфер. по мирному использованию атомной энергии, 1964. ² А. М. Розен, Радиохимия, т. 10, 3, 27 (1968). ³ А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, Радиохимия, т. 16, № 1 (1974). ⁴ E. Wagner, J. Am. Chem. Soc., v. 85, 161 (1963). ⁵ А. М. Розен, Э. И. Моисеенко, ЖНХ, т. 4, 1209 (1959); Радиохимия, т. 2, 274 (1960). ⁶ C. V. Banks et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 27, 583 (1965). ⁷ Л. И. Архипова, З. А. Беркман и др., ДАН, т. 209, № 5 (1973). ⁸ Т. А. Мастрюкова, М. И. Кабачник, Усп. хим., т. 38, 10, 1 (1969). ⁹ А. М. Розен, З. И. Николотова, Н. А. Карташева, В сб.: Первая Всесоюзн. конфер. по химии урана, тез. докл., М., 1974, стр. 66.

¹⁰ В. С. Шмидт, Экстракция аминами, М., 1968. ¹¹ А. М. Розен, З. И. Николотова, Н. А. Карташева, Радиохимия, т. 13, 5, 700 (1971). ¹² J. Goffart, G. Duyschaerts, Anal. chim. acta, v. 48, 1, 99 (1969). ¹³ А. М. Розен, З. И. Николотова и др., Радиохимия, т. 17, № 2 (1975).