

УДК 541.49; 546.185; 547.419.1

ДИОКСИ АЛКИЛЕНДИФОСФИНОВ — ЭКСТРАГЕНТЫ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ

*Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Л. Э. Бертина,
В. Г. Косых, К. С. Юдина, М. И. Кабачник*

Диоксиды алкилендифосфинов — новая группа высокоэффективных комплексообразователей, способных связывать ионы металлов с образованием хелатных циклов.

В обзоре обсуждаются методы синтеза бидентатных нейтральных фосфорорганических комплексообразователей на основе диоксидов дифосфинов, их экстракционные свойства и возможности модификации структурных и пространственных факторов, существенно влияющих на комплексообразующие свойства лигандов.

Библиография — 133 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1003
2. Методы синтеза	1004
3. Экстракционные свойства	1012
4. Комплексообразующие свойства	1017
5. Зависимость экстракционных и комплексообразующих свойств от строения лигандов	1020

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из характерных свойств органических соединений фосфора является их способность образовывать комплексы с ионами металлов. Изучение этих свойств фосфороорганических соединений представляет не только научный интерес, но и приводит к решению ряда важных практических задач.

Стимулом для широкого исследования комплексообразующих свойств органических соединений пятивалентного фосфора явилось развитие атомной промышленности, вызвавшее энергичные поиски способов разделения сложных смесей металлов. Высокоэффективными для этих целей оказались соединения, содержащие $P=O$ -связи. С этого времени фосфороорганические соединения, главным образом фосфаты, широко используются в технике в качестве экстрагентов для выделения и концентрирования металлов.

Дальнейшее развитие и усовершенствование этой области идет по линии создания комплексообразователей более эффективных по своему действию, более селективных по отношению к отдельным группам ионов металлов и более универсальных по методам применения. Все эти вопросы настоятельно выдвигаются быстрым развитием техники, а также аналитической химии.

Наибольшей комплексообразующей способностью, среди изученных в настоящее время нейтральных фосфорорганических комплексообразователей с пятивалентным фосфором обладают оксиды третичных фосфинов. Эффективность их действия резко превышает таковую для фосфа-

тов, фосфонатов и фосфинатов. Хотя способность окисей фосфинов к комплексообразованию изменяется в зависимости от структуры и характера заместителей при атоме фосфора, однако, эти изменения не выходят существенно за пределы одного порядка.

Принципиально иные возможности повышения эффективности и избирательности комплексообразования окисей фосфинов открываются при использовании эффекта хелатообразования. Для этого необходимо располагать веществами, содержащими в молекуле, по меньшей мере, две, а возможно и более, фосфиноксидные группировки, когда комплексообразующая способность может увеличиваться за счет образования с ионом металла циклов при участии в их построении двух или нескольких фосфорильных групп.

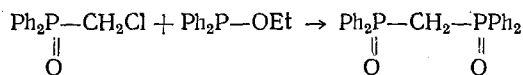
Одним из новых направлений в области фосфорорганических комплексообразователей и является создание веществ, обладающих структурой полидентатных лигандов. Эта группа соединений представляется интересной также и тем, что здесь проявляются широкие возможности модификации структурных и пространственных факторов, существенным образом влияющих на комплексообразующие свойства лигандов.

В 1968 г. Кабачник, Медведь, Дятлова, Архипова и Рудомино опубликовали обзор¹ по методам синтеза и комплексообразующим свойствам фосфорорганических комплексов. Настоящая статья посвящена бидентатным нейтральным фосфорорганическим комплексообразователям на основе диоксидов алкилендифосфинов* и состоит из двух частей: в первой рассматриваются методы синтеза соединений этого класса, вторая часть включает сведения об их экстракционных и комплексообразующих свойствах; в самостоятельный раздел выделены вопросы, посвященные установлению зависимости между экстракционными и комплексообразующими свойствами полидентатных лигандов и их структурой.

2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

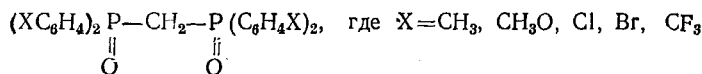
а. Реакция Арбузова

Этот классический метод фосфорорганического синтеза в последнее время широко используется для получения разнообразных диоксидов третичных алкилендифосфинов. При действии окиси фосфина, содержащей хлорметильную группу, на эфир вторичной фосфинистой кислоты образуется диоксид тетразамещенного метилдифосфина²:



Аналогично, из окиси α -хлорбензилдифенилфосфина и этилового эфира дифенилфосфинистой кислоты получена диоксид тетрафенилбензилидендифосфина⁴.

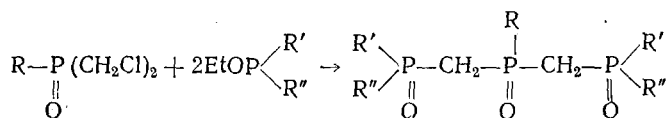
Этим же путем синтезированы производные диоксиды тетрафенилметилдифосфина с различными заместителями в мета- и пара-положении фенильных радикалов⁵:



* Алкилендифосфоновые эфиры нами не рассматриваются, так как этому классу веществ посвящен специальный обзор².

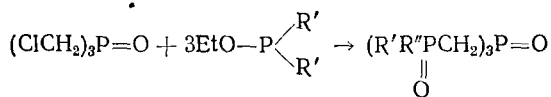
Метод синтеза дииоксией метиленидифосфинов был распространен на полиокси полиметилениполифосфинов, т. е. соединения, содержащие в молекуле несколько звеньев $-\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})-$ ⁶⁻¹¹. В реакцию с эфирами кислот трехвалентного фосфора были введены окиси третичных ди(хлорметил)фосфина и три(хлорметил)фосфина.

В первом случае реакция протекает по схеме:



Выделены также промежуточные продукты неполного взаимодействия исходных компонентов: $\text{R}'\text{R}''\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{R})\text{CH}_2\text{Cl}$.

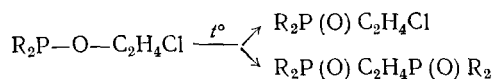
Аналогично проходит конденсация окиси три(хлорметил)фосфина с тремя молекулами эфира:



Получены соединения, где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, C_6H_5 , а также $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$; R' и $\text{R}''=\text{C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 .

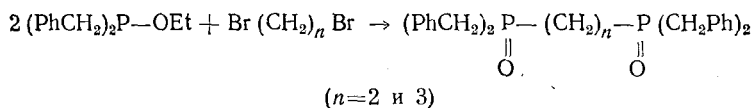
Таким образом, хлорметильная функция при атоме фосфора, обладающая относительно пассивным атомом галоида, проявляет достаточную реакционную способность для изомеризации кислот трехвалентного фосфора, что с успехом может быть использовано для синтеза разнообразных полиметилениполифосфиноксидов.

В синтезе дииоксией этилендифосфинов в качестве исходных могут быть взяты β -хлорэтиловые эфиры диалкил- или диарилфосфинистых кислот, которые при нагревании дают два продукта арбузовской перегруппировки: окись β -хлорэтилфосфина и дииоксией этилендифосфина^{12, 13}.

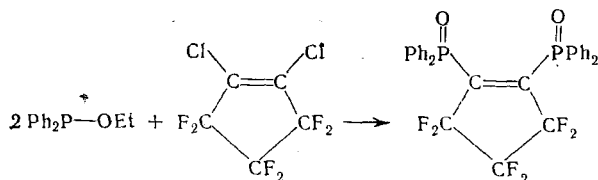


В зависимости от условий реакция проходит преимущественно в том или ином направлении. Так, проведение изомеризации в растворителе способствует получению моноокиси и затрудняет образование дииоксии дифосфина. Можно думать, что первоначально протекает внутри- или межмолекулярная изомеризация β -хлорэтилового эфира фосфинистой кислоты; образовавшаяся при этом окись β -хлорэтилфосфина реагирует как галоидный алкил со второй молекулой β -хлорэтилового эфира по схеме арбузовской перегруппировки.

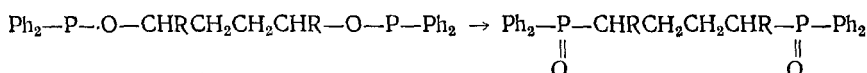
Дииокси дифосфинов с этиленовым и пропиленовым мостиками между атомами фосфора получены из эфиров фосфинистых кислот и соответствующих дигалоидалканов¹⁴:



Аналогично протекает реакция¹⁵.

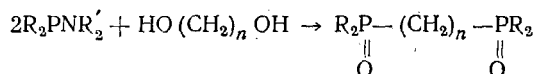


В рассмотренных примерах арбузовская изомеризация используется для связывания двух фосфорсодержащих остатков в молекулы алкилендифосфиновых оксидов. Последние образуются также при изомеризации эфиров дифосфинистых кислот. Например, арбузовская перегруппировка 1,4-диалкилзамещенного тетраметилебис(дифенилфосфинита), протекающая в присутствии иодистого этила, приводит к образованию диоксида тетрафенилалкилендифосфина:



При перегонке продукта реакции этиленгликоля с дифенилхлорфосфином сразу же образуется диоксид тетрафенилэтилен дифосфина¹⁶. Легко перегруппировывается и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2-\text{CHPhOPPh}_2$ ¹⁷.

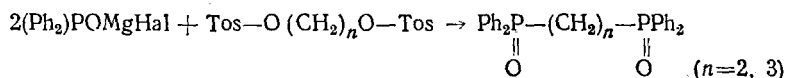
Диоксиды алкилендифосфинов образуются также при взаимодействии фосфинамидов с диолами и последующей изомеризации при нагревании в присутствии каталитических количеств дибромэтана¹⁸:



где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_4H_9 , C_6H_5 ; $n=2, 3, 4, 12$.

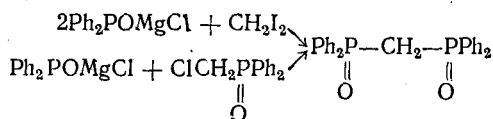
б. Реакция Михаэлиса — Беккера

Применение магниевых солей трехвалентного фосфора для синтеза оксидов алкилендифосфинов исследовал Косолапов¹⁹. Диоксиды третичных алкилендифосфинов могут быть получены с небольшими выходами взаимодействием галогидмагниевых солей фосфинистых кислот с алкилендитозилатами²⁰:



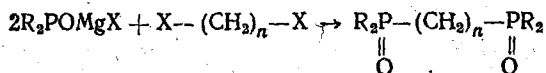
При получении диоксидов тетрагексилэтилендифосфина и тетрагексилпропилендифосфина Мрочек и Бенкс несколько видоизменили способ выделения продукта и повысили выход диоксидов; или получена также диоксид тетрагексилбутилендифосфина²¹.

Диоксид тетрафенилметилдифосфина была синтезирована Косолаповым и Страком действием иодистого метилена или окиси хлорметилдифенилфосфина на галогидмагний фосфинит²⁰:



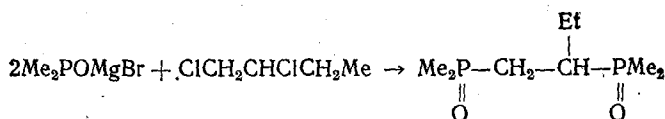
Струнин, Охлобыстин и Захаркин²², а также Кабачник, Мазюкова и Шипов²³ показали, что галогидмагний соли фосфинистых кислот,

получаемые взаимодействием магниорганических соединений с диалкилфосфитами, вступают в реакцию с алкилендигалогенидами, давая диокиси алкилендифосфинов:



где $R = C_2H_5, C_4H_9, C_7H_{15}$; $X = Cl, Br$; $n = 3, 4$.

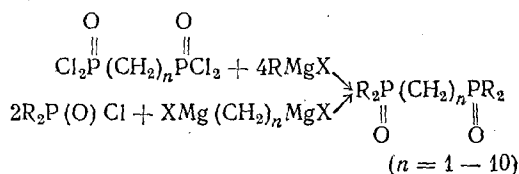
Хейс осуществил алкилирование галоидмагниевого соли диметилфосфинистой кислоты 1,2-дихлорбутаном²⁴:



Взаимодействием натриевой соли дициклогексилфосфинистой кислоты с дихлорэтаном получена диокись тетрациклогексилэтилендифосфина²⁵.

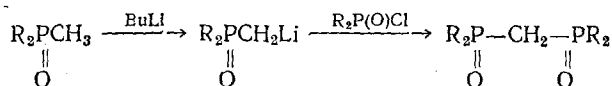
в. Синтезы с использованием металлоорганических соединений

Диокиси алкилендифосфинов могут быть получены взаимодействием тетрахлорангидридов алкилендифосфиновых кислот с избытком монореактивом Гриньяра²⁶⁻²⁹ или же реакцией хлорангидрида фосфиновой кислоты с диреактивом Гриньяра^{30, 31}.

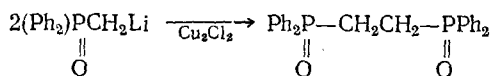


Так, в частности, получены диокиси с гетероатомами (O, S, N) в алкиленовом мостике между атомами фосфора²⁶.

Ричард и Бенкс описали синтез диоксидов метилдифосфинов симметричного и несимметричного строения, исходя из литиевых производных оксидов фосфинов и хлорангидридов фосфиновых кислот³²:



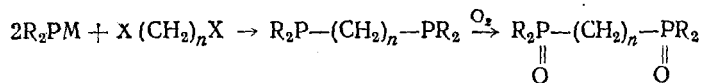
Диокись тетрафенилэтилендифосфина образуется при сдвигании молекул литиевого производного оксид метилдифенилфосфина под действием однохлористой меди и тетрагидрофуране с последующей обработкой реакционной смеси кислородом³³.



г. Синтезы на основе фосфидов щелочных металлов

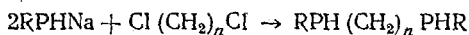
Некоторые синтезы диоксидов алкилендифосфинов связаны с применением фосфидов щелочных металлов, свойства и превращения которых широко изучены Исслийбом³⁴. На основе их реакций с дигалоидал-

канами могут быть получены алкилендифосфины, окисление которых приводит к диоксидам алкилендифосфинов³⁵⁻³⁷ (при $n=1$ или 2 диоксиды образуются лишь из дифенилфосфида в остальных случаях получены дифосфиды³⁸):

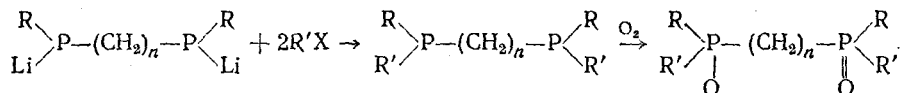


где $R=C_2H_5$, C_6H_{11} , C_6H_5 ; $n=1-6$; $M=Na$, K

Аналогично реагируют первичные фосфиды:

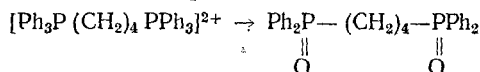


Полученные таким образом вторичные алкилендифосфины металлизированием превращены в дилитийалкилендифосфиды, взаимодействие которых с алкилгалогенидами с последующим окислением приводит к диоксидам смешанных третичных алкилендифосфинов^{39, 40}:

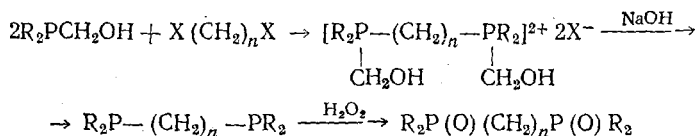


д. Расщепление фосфониевых солей

Описано получение диоксида бутилендифосфина из дифосфониевой соли при действии бутилата натрия⁴¹:



Петров, Паршина и Мануйлов синтезировали диоксиды третичных дифосфинов алкилированием диалкил(арил)метилфосфинов дигалогидалканами с последующим деоксиметилированием полученных дифосфониевых солей едким натром и окислением образующихся алкилендифосфинов⁴²:



В качестве исходных применялись дигептил-, дибутил- и дифенилметилфосфины, иодистый метилен и 1,2-дибромэтан; выходы диоксидов алкилендифосфинов высокие.

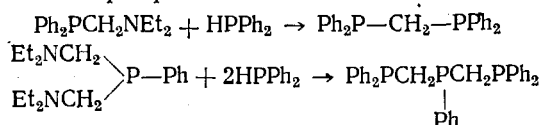
Хорнер и Хофманн получили диоксиды тетрафенилалкилендифосфинов нагреванием дифенилхлорфосфина с $Bg(CH_2)_nBg$, где $n=2, 3, 4, 6$, или с $ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$ с последующим гидролизом промежуточных алкиленбис(дигалогидфосфоранов)⁴³.

Аналогичные синтезы осуществили Цивунин и Камай с соотр., исходя из диэтилхлорфосфина; кроме дибромалканов в реакцию вводили дихлорметилэфир⁴⁴. Диоксид тетраметилметилендифосфина получен из диметилхлорфосфина и дибромметана с последующим разложением бутиловым спиртом⁴⁵.

При пиролизе (2-оксиэтил)дифенилфосфина образуется диоксид тетрафенилэтилендифосфина, по-видимому, через промежуточное димерное дифосфониевое основание⁴⁶:

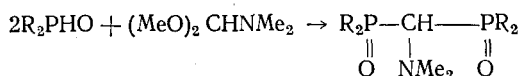
ж. Другие методы

Интересный способ создания Р—С—Р системы связей предложен Майером на основе реакции фосфинов, содержащих аминотильную группу, со вторичными фосфинами⁵²:



Окисление полученных веществ приводит к соответствующим ди- и триоксидам.

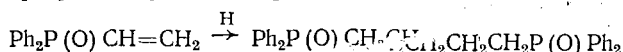
Гросс и Костиселла осуществили синтез диоксидов аминозамещенных метилendifосфинов реакцией ацетала или тиоацетала диметилформамида с окисями вторичных фосфинов⁵³⁻⁵⁶:



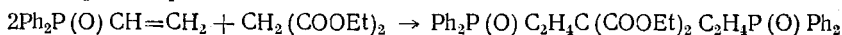
где $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 .

Описаны некоторые синтезы диоксидов третичных алкилендифосфинов, имеющие частное значение.

Восстановительной димеризацией окиси винилдифенилфосфина (в водном ацетонитриле с платиновым анодом и ртутным катодом) получена диоксид тетрафенилбутилендифосфина⁵⁷:

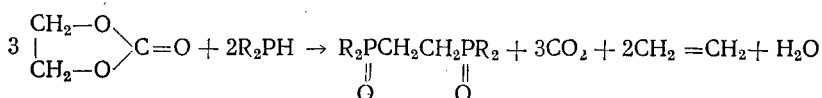


Взаимодействие малонового эфира с двумя молями окиси винилдифенилфосфина протекает по схеме⁴⁷:



Диоксид тетрафенилметилendifосфина получена при щелочном гидролизе метиленис(дифенилфосфин-N-фенилимида)⁵⁸.

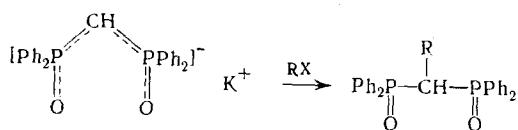
Наблюдалось образование диоксидов этилендифосфинов при реакции диалкил- и диарилфосфинов с циклическими эфирами угольной кислоты⁵⁹:



з. Превращения диоксидов алкилендифосфинов

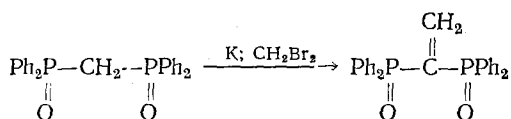
Известны реакции диоксидов дифосфинов, приводящие к изменениям в углеводородных радикалах при атомах фосфора и протекающие без разрыва С—Р-связей, т. е. с сохранением исходной структуры молекулы диоксид третичного алкилендифосфина.

Диоксид метилendifосфинов легко образуют металлические соли при действии щелочных металлов или их гидридов. Эти соли высоко реакционноспособны и используются для получения различных производных, замещенных в метиленовом мостике. Алкилированием калиевой соли диоксид тетрафенилметилendifосфина галоидными алкилами получены С-алкилированные продукты с заместителями в метиленовой группе⁶⁰:

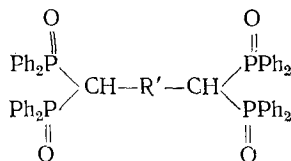


где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{CH}\equiv\text{CCH}_2$

Аналогичная реакция диокиси тетрафенилметиленидифосфина с бромистым метилом приводит к диокиси винилиденидифосфина, которая образуется, по-видимому, в результате дегидробромирования бромметилзамещенной диокиси исходной калиевой солью:



При алкилировании калиевой соли диокиси тетрафенилметиленидифосфина четыреххлористым углеродом получена диокись тетрафенилди-хлорвинилиденидифосфина. При взаимодействии этой соли с 1,6-дибромгексаном и *p*-ксилилендибромидом образуются соответствующие тетраокиси октафенилалкилентетрафосфинов⁶⁰:

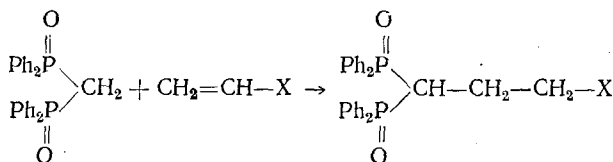


где $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6, n = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$

В случае 1,5-дибромпентата в этих условиях образуется диокись тетрафенилциклогексилиденидифосфина.

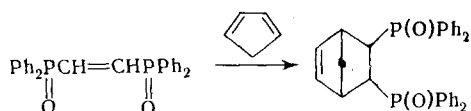
Галоидированием диокиси тетрафенилметиленидифосфина бромсукцимидом и хлористым тионилем в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты получены соответствующие моногалоидные производные; при действии иода на калиевую соль диокиси образуется иодзамещенный продукт⁶¹.

Диокись тетрафенилметиленидифосфина вступает в реакцию Михаэля в присутствии щелочных агентов: осуществлено присоединение к этиллакрилату, окиси винилдифенилфосфина и диэтилвинилфосфонату⁶¹:

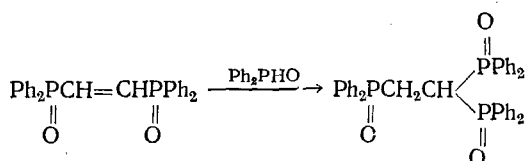


где $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-, (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})-$

Цис- и *транс*-изомеры диокиси тетрафенилвинилиденидифосфина, вступая в реакцию Дильса — Альдера с цикlopentadiеном, превращаются в соответствующие стереоизомеры диокиси норборнениденидифосфина⁶²:



Присоединение окиси дифенилфосфина к диокиси фенилвинилендифосфина приводит к триокиси гексафенилэтилен-1,1,2-трифосфина (образующийся также при взаимодействии $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ с трихлорэтиленом в присутствии триэтиламина) ⁴:



Гидрированием диокиси тетрафенилметилендифосфина над платиновым катализатором получена диокись тетрациклогексилметилендифосфина ⁶³.

3. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Первые сообщения об исследовании полидентатных нейтральных фосфорорганических комплексообразователей относятся к тетраалкиловым эфирам алкилендифосфоновых кислот ⁶⁴. Хотя соединения этого типа и не рассматриваются в данном обзоре, все же целесообразно кратко упомянуть о некоторых работах по исследованию их экстракционных свойств, так как здесь проявляются закономерности, общие с диокисями алкилендифосфинов.

Изучение экстракции циркония, иттрия и некоторых лантанидов тетра-*n*-бутиловым эфиром этилендифосфоновой кислоты, выявило его высокую экстракционную способность ⁶⁵. Аналогичные результаты были получены при экстракции нитратов тория и урана ⁶⁶. Сиддал ⁶⁷, исследуя свойства тетрабутилалкилендифосфонатов $(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{O})(\text{OBu})_2$, где $n=1, 2, 3$ и 4 , на примере экстракции церия, прометия и америция, пришел к выводу, что бидентатные соединения, способные образовать хелаты с металлами (шести и семичленные циклы) являются эффективными экстрагентами.

Ряд дальнейших работ был посвящен изучению состава и строения комплексов, образующихся при экстракции солей различных металлов эфирами алкилендифосфоновых кислот ⁶⁸⁻⁷³. Общим для всех цитированных выше работ является вывод о существенно более высоких экстракционных свойствах бидентатных фосфорорганических экстрагентов (повышение коэффициента распределения в 10—100 раз ⁶⁷), по сравнению с монодентатными.

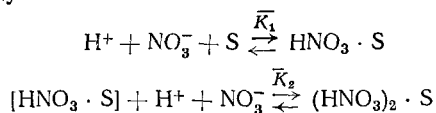
В дальнейших поисках новых высокоэффективных нейтральных экстрагентов большой интерес представляли диокиси тетраалкил(арил)алкилендифосфинов. Эти соединения привлекают все большее внимание: изучается, главным образом, экстракция урана из нитратных, хлоридных и перхлоратных растворов, а также экстракция редкоземельных и некоторых других элементов. Одновременно выясняется механизм экстракции с помощью различных физико-химических методов.

а. Экстракция кислот и воды

Изучению экстракции кислот посвящен ряд работ ⁷⁴⁻⁷⁷, в которых выяснялась зависимость экстракционной способности диоксидов тетра-*n*-гексилалкилендифосфинов общей формулы $(C_6H_{13})_2P(O)-(CH_2)_n-P(O)(C_6H_{13})_2$, где $n=1, 2, 3$ и 4 , от длины углеводородного мостика между фосфорильными группами.

Мрочек и Бенкс ⁷⁵, исследуя экстракцию азотной, соляной и хлорной кислот различной концентрации $0,05\text{ M}$ растворами диоксидов тетра-*n*-гексилалкилендифосфинов в 1,2-дихлорбензоле, показали, что с увеличением длины углеводородного мостика экстракционная способность диоксидов во всех случаях возрастает. Экстракция кислот, в зависимости от природы аниона, уменьшается в следующем порядке: $NO_3^- > ClO_4^- > Cl^-$.

Наиболее полно изучен механизм экстракции азотной кислоты растворами диокситетра-*n*-гексилметилдифосфина в бензоле ^{76, 77} и в CCl_4 с образованием аддуктов:



где S — молекула экстрагента. Определены эффективные константы экстракции ($\bar{K}_1=4,9$ в CCl_4 , $9,8$ в C_6H_6 , \bar{K}_2 — соответственно, $0,18$ и $0,35$); при удлинении мостика до $n=5$ константы значительно возрастают: $\bar{K}_1=51$, $\bar{K}_2=6,2$ ⁷⁶. Однако как показано в работе ⁷⁷, эти уравнения не полностью описывают процесс: константа \bar{K}_1 возрастает при увеличении концентрации экстрагентов выше $0,05\text{ M}$, а также при уменьшении концентрации кислоты. Высказано предположение, что это объясняется образованием сольватов $HNO_3 \cdot mS$, где $m > 2$.

Как и в случае три-*n*-бутилфосфата ^{78, 79} и окиси три-*n*-бутилфосфина ⁸⁰, при экстракции из концентрированных растворов наблюдается превышение содержания HNO_3 в органической фазе сверх стехиометрического состава $(HNO_3)_2 \cdot S$. Авторы, следуя Кертесу ⁸¹, объясняют это экстракцией недиссоциированной кислоты.

Изучению экстракции воды растворами диоксидов тетра-*n*-гексил, тетра-(2-этилгексил)- и тетра-(3,3-диметилбутил)-алкилендифосфинов в хлороформе посвящены работы ^{82, 83}, в которых показано образование комплексов с водой (моно- и дигидратов) в зависимости от длины алкиленового мостика лиганда. Этот процесс конкурирует с экстракцией солей и кислот рассматриваемых соединений. На основании данных по распределению воды, полученных с помощью изучения ИК- и ЯМР-спектров, изменения давления пара над растворами было установлено, что в области концентрации диоксида тетра-*n*-гексилметилдифосфина меньшей $0,02\text{ M}$ в органической фазе образуется моногидрат. При увеличении концентрации экстрагента в органической фазе образуются ассоциаты с большим числом молекул воды.

б. Экстракция урана (VI)

К первым работам в этом направлении относятся исследования тетрабутилметилдифосфоната и тетрабутилэтилдифосфоната ⁶⁴.

Серия работ Бэнкса с сотр. ^{74, 75, 82, 84, 85} посвящена исследованию ряда диоксидов тетра-*n*-алкилалкилендифосфинов общей формулы $(Alk)_2 \cdot P(O)(CH_2)_n(O)P(Alk)_2$, где $n=1, 2, 3, 4$. В качестве радикалов у атомов фосфора исследованы *n*-гексильный, циклогексильный и 2-этилбутильный. Результаты экстракции U^{VI} и некоторых редкоземельных эле-

ментов из растворов солей в минеральных кислотах показали, что эти соединения являются высокоэффективными экстрагентами, превосходящими аналогичные моноокиси фосфинов.

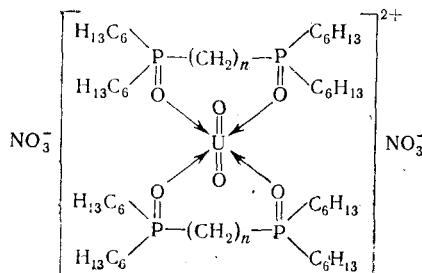
Экстракционные свойства диоксида тетраоктилэтилендифосфина на примере уранилнитрата исследовали Ласкорин с сотр.^{86, 87}. Они нашли, что экстракционные свойства этого реагента находятся в сложной зависимости от состава водной фазы.

В работе⁷⁴ на основе зависимости коэффициентов распределения урана от концентрации диоксида тетра-*n*-гексилметилдифосфина (S) было определено число молекул экстрагента в комплексе с уранилнитратом. Оказалось, что это число является переменным и зависит от соотношения концентраций экстрагента и соли. Так, при равновесной концентрации свободного экстрагента, существенно превосходящей аналогичную величину для экстрагируемой соли, в органической фазе образуется комплекс состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{S}$. В условиях, близких к насыщению экстрагента, когда равновесная концентрация соли в водной фазе превосходит равновесную концентрацию свободного экстрагента, в органической фазе существует комплекс состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{S}$.

Аналогичные выводы сделаны в работе⁸⁵, в которой методом разбавления экстрагента получены данные о составе комплексов уранилнитрата с рядом диоксидов алкилендифосфинов в растворах 1,2-дихлорбензола. Исследовались диоксиды тетра-*n*-гексилалкилендифосфина $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ с $n=1$ (ДОГМ), $n=2$ (ДОГЭ), $n=3$ (ДОГП) и $n=4$ (ДОГБ).

Рассмотрение данных по насыщению, электропроводности и ИК-спектрам растворов диоксидов алкилендифосфинов в 1,2-дихлорбензоле при различных соотношениях экстрагента и уранилнитрата позволило выяснить состав и строение экстрагирующихся комплексов⁸⁵. Так, для ДОГМ установлены моносолеват $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{S}$ (полоса поглощения валентных колебаний $\text{P}=\text{O}$ группы 1136 см^{-1}) и дисолеват (полоса 1119 см^{-1}); аналогичные сольваты образуются и с ДОГЭ (полосы 1124 и 1108 см^{-1}).

Авторы пришли к выводу, что одна или две группы NO_3^- в дисольвате с ДОГМ и ДОГЭ находятся во внешней координационной сфере комплекса. Это подтверждается большой интенсивностью полосы дважды вырожденных антисимметричных валентных колебаний группы NO_3^- (ν_3) при 1350 см^{-1} , свойственной NO_3^- -аниону (D_{3h} симметрия), и резким спадом в интенсивности полос разрешенных антисимметричных валентных колебаний при $1520\text{--}1481 \text{ см}^{-1}$ (ν_{3b}) и $1290\text{--}1253 \text{ см}^{-1}$ (ν_{3a}), свойственных ковалентно связанной NO_3^- -группе (симметрия C_{2v})*. Соответственно дисольваты с ДОГМ и ДОГЭ имеют следующую структуру:



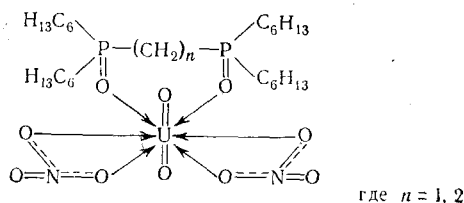
где $n=1, 2$

* Отнесение ИК-полос поглощения NO_3^- -группы в случае преобладания ковалентной или ионной связи ее в различных соединениях приводится в ряде работ⁸⁸⁻⁹⁵.

Приведенные выше данные, в значительной степени дополняются исследованиями строения кристаллических комплексов диоксидов тетра-(2-этилбутил)метиленидифосфина (ДОЭБМ) и тетрациклогексилметиленидифосфина (ДОЦГМ) с уранилнитратом и нитратом тория⁸⁴. По данным элементного анализа, в обоих случаях состав выделенных комплексов 1 : 1.

На основании аналогии в комплексообразовании уранилнитрата с монодентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями и с учетом того факта, что в комплексах с фосфатами NO_3^- -группа является бидентатным лигандом^{88, 96, 97}, авторы делают вывод об аналогичной роли NO_3^- -группы в комплексах $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДОЭБМ}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДОЦГМ}$. Это находится в полном соответствии с данными работы⁸⁵.

При переходе к моносольватам нитрат-анион практически исчезает; соответственно, моносольватам $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДОГМ}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДОГЭ}$ было приписано следующее строение:



ИК-спектры комплексов ДОГМ и ДОГЭ с уранилнитратом, образующиеся при их эквимолекулярном соотношении, свидетельствуют об отсутствии в координационной сфере комплексов молекул воды. В комплексах, где соотношение экстрагента и уранилнитрата составляет 2 : 1, наблюдается полоса при 1620 см^{-1} (О—Н-деформационные колебания), что указывает на наличие молекул воды в их структуре.

Весьма существенным результатом работы⁷⁴ является установление бидентатного координирования уранилнитрата ДОЭБМ и ДОЦГМ на основании изучения спектров ПМР чистых экстрагентов и их комплексов с уранилнитратом. В спектрах ЯМР растворов ДОЭБМ в CDCl_3 и ДОЦГМ в CCl_4 протоны метиленового мостика дают триплет, что свидетельствует об эквивалентности двух атомов фосфора. В случае наличия неэквивалентных атомов фосфора, как например, в молекуле (ди-*n*-гептилфосфинил)метиленфосфоновой кислоты $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2(\text{O}) \cdot \text{P}(\text{OH})_2$, протоны метиленового мостика дают сигнал в виде квадруплета. Тот факт, что в комплексах $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДОЭБМ}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДОЦГМ}$ протоны CH_2 -группы дают триплет, свидетельствует об эквивалентности обоих атомов фосфора и, следовательно, о бидентатной координации фосфорильных групп.

Исследовано влияние некоторых электронных и стерических факторов на экстракцию урана диоксидом тетраарилалкилендифосфинов. Результаты этих исследований обсуждены ниже (см. разд. 5).

в. Экстракция других элементов

Исследована также экстракция других элементов диоксидом тетраалкил(арил)алкилендифосфинов. Полученные данные характеризуют селективные свойства этих веществ. Качественные данные, полученные Перкером и Бенксом⁹⁸ по экстракции ряда элементов из азотно- и солянокислых растворов диоксидом тетра-*n*-гексилметиленидифосфина, представлены в таблице.

Характеристика экстракции ряда элементов из азотно- и солянокислых растворов при помощи $[n\text{-C}_6\text{H}_{13}]_2\text{P}(\text{O})_2\text{CH}_3$

Среда	Количественная экстракция	Частичная экстракция	Не экстрагируются
1M HNO ₃	Au ^{III} , Bi ^{III} , Th, U ^{VI} , Zr	Hg ^{II} , Fe ^{III} , Sm, Y, Mo ^{VI}	Al, Ca, Cu, Ga, Pb, Mg, Ni, V, Zn
1M HCl	Au ^{III} , Bi ^{III} , Th, U ^{VI} , Hg ^{II} , Mo ^{VI}	Zr, Fe ^{III}	Al, Ca, Pb, Zn, Cu, Fe ^{II} , Ni, Sm, V, Y

При экстракции нитрата тория диоксидами тетраалкилметилendifосфинов (S)⁹⁸ было установлено, что в присутствии избытка экстрагента в органической фазе образуются комплексы состава $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{S}$. При недостатке экстрагента в органической фазе присутствуют комплексы $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{S}$.

В работе⁷⁵ приводятся сравнительные данные по экстракции пра-зеодима, неодима, самария и тулия из азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых растворов диоксидами тетрагексилалкилендифосфинов. Оценивая возможность использования диоксидов дифосфинов в качестве экстрагентов для разделения редкоземельных элементов, авторы приходят к выводу о их недостаточной селективности для этой цели.

Широкое исследование экстракционных свойств ряда диоксидов тетраалкилметилendifосфинов проведено О'Лафлином и Бенксом с сотр. Диоксид тетра(*n*-гексил)метилendifосфина оказалась весьма удобной в качестве неподвижной фазы для экстракционной хроматографии различных металлов, включая редкие земли⁹⁹. При исследовании экстракции самария, тория и урана из азотнокислых растворов было установлено, что диоксиды тетраалкилметилendifосфинов с алкильными радикалами нормального строения являются лучшими экстрагентами, чем соединения с разветвленными боковыми цепями; соединения с разветвленной боковой цепью относительно лучшие экстрагенты для урана (VI), чем для тория; коэффициенты распределения самария значительно ниже, чем для тория и уранила¹⁰⁰.

Существенное различие в коэффициентах разделения нитратов, хлоридов и перхлоратов редких земель с помощью диоксидов метилendifосфинов, содержащих алкильные радикалы нормального и изостроения (гексильные и 2-этилгексильные), авторы объясняют влиянием стерических факторов¹⁰¹.

Подробное исследование разделения редких земель, тория и урана с помощью диоксида тетра(*n*-гексил)метилendifосфина показало, что степень разделения значительно повышается с ростом концентрации азотной и хлористоводородной кислот¹⁰². С помощью этой же диоксида, использованной в качестве неподвижной фазы, было осуществлено выделение и определение циркония в присутствии большого количества ниобия¹⁰³. При экстракции лантанидов из водных растворов соляной, азотной и хлорной кислот диоксидами тетраалкилметилendifосфинов в растворе CCl_4 или 1,2-дихлорбензола найдено, что в зависимости от концентрации экстрагента образуются три- или дисольваты¹⁰⁴.

Диоксиды алкилендифосфинов общей формулы $\text{R}_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{O})\text{R}_2$, где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, а $n=1, 4$ и 5 , были применены для экстракции трехвалентных актиноидов¹⁰⁵. Изучение распределения скандия между азотнокислым раствором и раствором диоксида тетраоктилэтилендифосфина в бензоле позволило установить, что коэффициент распределения

скандия находится в прямой квадратичной зависимости от концентрации экстрагента в органической фазе и обратной квадратичной зависимости от концентрации ионов водорода в водной фазе¹⁰⁶. Для этого же экстрагента исследовали экстракцию церия¹⁰⁷, при этом были установлены те же зависимости, что и в работе со скандием. При экстракции радиоактивного Eu^{III} из солянокислых растворов смесями 2-теноилтрифторацетона (S) с $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{P}(\text{O})\text{—}(\text{CH}_2)_n\text{—P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ (S') (где $n=1, 3$ и 4) в циклогексане в органической фазе образуются аддукты состава $\text{Eu}\cdot\text{S}_3\cdot\text{S}'$ и наблюдается эффект синергизма¹⁰⁸.

Недавно описан своеобразный случай экстракции редкоземельных элементов с помощью диокиси тетрафенилэтилендифосфина^{109, 110}. Празеодим, европий и тулий экстрагируются из расплава эвтектической смеси $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ при 160° . Органической фазой является смесь дифенила, ортотерфенила и метатерфенила с содержанием экстрагента $5\cdot 10^{-5}$ М. Достигнуто разделение двух пар: Pr—Eu и Pr—Tm . В случае экстракции в аналогичных условиях америция, кюрия и калифорния при использовании в качестве экстрагентов диокисей тетрафенилалкилендифосфинов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{—}(\text{CH}_2)_n\text{—P}(\text{O})\text{Ph}_2$, где $n=2, 3, 4$ наблюдаются более низкие коэффициенты распределения, чем для празеодима, европия и тулия.

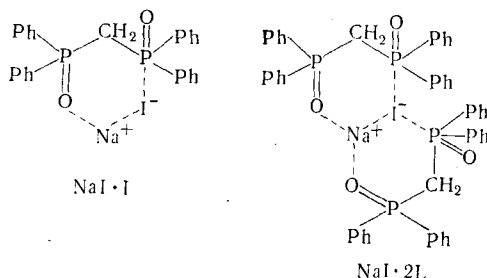
4. КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

а. Комплексы с галогенидами щелочных металлов

Авторы данного обзора¹¹¹ установили, что диокиси метилендифосфинов образуют устойчивые кристаллические комплексные соединения с иодидами щелочных металлов состава $2\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{R}')\text{P}(\text{O})\text{R}_2\cdot\text{MX}$.

Хиверсон, Кильбурн и Мейс¹¹², проводя окисление тетрафенилметилендифосфина перекисью водорода в ацетоне в присутствии бромистого натрия, выделили кристаллический комплекс состава $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\cdot\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Na}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в котором катион натрия хелатируется тремя молекулами диокиси тетрафенилметилендифосфина с образованием тригональной призмы с шестью атомами кислорода.

Яцимирский, Шека и Синявская исследовали взаимодействие галогенидов щелочных металлов с диокисями тетраарил (алкил)-метилендифосфинов в неводных растворах. Для этой цели использовались методы электропроводности, спектрофотометрии, интерферометрии, измерения растворимости и другие. Полученные данные по исследованию комплексообразования иодистого натрия с диокисью тетрафенилметилендифосфина¹¹³ позволили предположить, что в образовании комплексных соединений принимает участие вся молекула (ионная пара) NaI . На этом этапе исследования была выдвинута гипотеза, что связь иона иода с атомом фосфора может осуществляться частично за счет электростатического взаимодействия, но, главным образом, за счет перекрывания его орбиталей со свободными несвязывающими d -орбиталями фосфора. Образующееся комплексное соединение может упрочняться за счет вхождения в его состав иона щелочного металла. При этом возникает возможность образования шестичленного цикла, в котором ион щелочного металла электростатически взаимодействует с ионом иода и атомом кислорода с локализованным на нем отрицательным зарядом. Возможна достройка цикла и с другой стороны, с образованием конденсированного комплекса. Строение комплексов $\text{NaI}\cdot\text{L}$ и $\text{NaI}\cdot 2\text{L}$ можно было, согласно гипотезе, представить в таком виде:

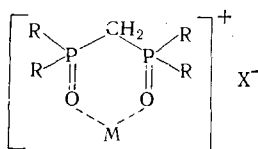


При дальнейшем исследовании, однако, появились факты, противоречащие этой гипотезе. Так, по данным ЯМР ^{31}P оба фосфора магнитно эквивалентны, в то время как, согласно выдвинутой гипотезе, они неэквивалентны. Видимо, для установления действительного строения этих комплексов требуются дальнейшие исследования.

Для выяснения влияния природы щелочного галогенида на тип взаимодействия его с окисями фосфинов изучалась электропроводность системы $\text{MX} - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 - \text{ацетонитрил}^{144}$. Было найдено, что в зависимости от природы катиона и аниона в молекуле ХМ комплексобразование проходит по одному из уравнений:



В первом случае возникают электронейтральные комплексы, описанные выше, во втором — образуются комплексные катионы:



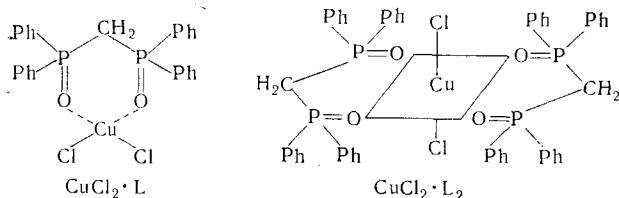
Образование комплексов типа $\text{MX} \cdot \text{L}$ или $[\text{ML}]^+ \text{X}^-$ подчиняется определенной закономерности: наиболее благоприятные условия для образования электронейтральных соединений создаются в системах, содержащих катион малого радиуса с высоким ионным потенциалом и большой, легко поляризующийся анион. Исследовалось влияние строения окисей фосфинов и природы заместителей на свойства образующихся комплексов. Количественная оценка комплексообразующих свойств окисей фосфинов проведена по константам устойчивости их комплексов с NaI (электронейтральных комплексов состава $\text{NaI} \cdot \text{L}$) и с LiCl (электроположительных комплексов состава $[\text{Li} \cdot \text{L}]^+$ ¹⁴⁵). Устойчивость комплексов $\text{NaI} \cdot \text{L}$ существенным образом зависит от характера заместителя при атоме фосфора. Фенильная группа, способная и к донорному, и к акцепторному эффекту, дает возможность образовывать более прочный комплекс, чем, например, только донорная бутильная или более акцепторная бутоксигруппа. Комплекс с несимметричной диоксисью оказался наиболее устойчивым.

Изучено также взаимодействие галогенидов щелочных металлов с диоксисями тетраалкил(арил)алкилендифосфинов, содержащими различное число метиленовых групп, связывающих атомы фосфора¹⁴⁶, различные заместители в фенильных группах¹⁴⁷, заместители в метиленовом мостике¹⁴⁸. Результаты этих работ обсуждены ниже (см. раздел 5).

6. Комплексы с солями меди и других металлов

При взаимодействии хлорида меди (II) с диоксидом тетрафенилметиленидифосфина $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, в ацетоне образуются комплексы $\text{CuCl}_2 \cdot \text{L}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot \text{L}_2(\text{Ac})_2$, которые удается выделить из растворов¹¹⁹. При малых концентрациях лиганда в растворах образуется комплекс $[\text{CuCl} \cdot \text{L}]^+$, при избытке лиганда и стоянии растворов образуется комплекс, содержащий хлорид меди и лиганд в отношении 1:2. В спектре поглощения комплексов 1:1 при $21\,000\text{ см}^{-1}$ имеется полоса переноса заряда; комплекс состава 1:2 (M:L) такими свойствами не обладает. Из спектрофотометрических и кондуктометрических данных определена константа устойчивости комплекса $[\text{CuCl} \cdot \text{L}]^+$.

Строение образующихся комплексов можно представить схемами:



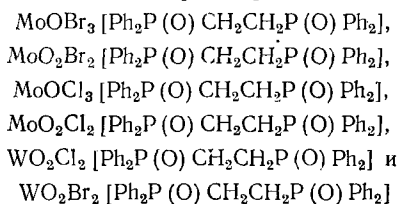
В комплексе $\text{CuCl}_2 \cdot \text{L}$, по-видимому, все четыре донорных атома (2O и 2Cl) находятся в одной плоскости. В комплексе $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{L}$ четыре атома кислорода, по-видимому, расположены в экваториальной плоскости (плоскость XV), а два иона хлора — над и под этой плоскостью.

Рентгеноструктурное исследование кристаллического комплекса хлорида меди (II) с диоксидом тетрафенилэтилендифосфина показало, что для него наблюдается очень большое отклонение от идеальной тетрагональной симметрии¹²⁰. С галогенидами кобальта также были получены комплексы диокиси тетрафенилэтилендифосфина. Все комплексы являются парамагнитными.

Были выделены также и охарактеризованы некоторые комплексы органических соединений Cu^{I} (фенилмедь, толилмедь и др.) с диоксидом тетрафенилметиленидифосфина или тетрафенилэтилендифосфина¹²¹.

Взаимодействие хлорида Cu^{II} с диоксидом замещенных тетрафенилметиленидифосфинов¹¹⁷, а также влияние длины цепи между фосфорильными группами на комплексообразующие свойства диоксидов алкилендифосфинов¹¹⁶ изучали Шека, Яцимирский и др. Результаты этих работ обсуждены ниже (см. разд. 5).

Кроме солей меди, исследовалось также образование комплексов с солями других металлов. Описано получение устойчивых комплексов хлорида и бромида Sn^{IV} с диоксидом тетрафенилэтилендифосфина и тетрафенилбутилендифосфина состава 1:1¹²². Действием галоидов на диоксид тетрафенилэтилендифосфина и гексакarbонилы молибдена или вольфрама были выделены и охарактеризованы¹²³ комплексы состава:



Получены и исследованы комплексы диоксида тетрафенилметилendifосфина (L) с галоидкарбонильными соединениями Re^I : $Re(CO)_3L$, $Re(CO)_3LBr$, $Re(CO)_3LCl$ ¹²⁴.

Образование комплексов галогенидов магния и кальция с диоксидом тетрафенилметилendifосфина (L) установлено исследованием электропроводности и переноса ионов растворов иодидов и хлоридов магния и кальция в ацетонитриле. С иодидом магния образуются комплексы $[Mg \cdot L]^{2+}$ и $[MgI \cdot L]^+$, для хлорида кальция обнаружено¹²⁵ существование комплексов $[Ca \cdot L]^{2+}$ и $[CaCl \cdot L]^+$.

На основании спектроскометрического исследования растворов хлористого неодима с диоксидом тетрафенилметилendifосфина в бутиловом спирте установлено, что имеет место ступенчатое комплексообразование с образованием соединений $NdCl_3 \cdot nL$ ($n=1$ и 3) и $NdCl_3 \cdot nL_2$ ($n=1, 2, 3$)¹²⁶.

5. ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ОТ СТРОЕНИЯ ЛИГАНДОВ

Хотя число публикаций, посвященных полидентатным фосфорорганическим комплексообразователям за последнее время возросло, изучение таких вопросов, как зависимость между строением и прочностью комплексов, соотношение структуры и селективности действия лиганда, связь между константами устойчивости комплексов и способностью к комплексообразованию в гетерогенных средах, а также ряд других аспектов оставались незатронутыми.

Некоторые вопросы общего характера в области полидентатных нейтральных фосфорорганических комплексообразователей исследовались авторами данного обзора. Представлялось интересным выявить влияние электронных эффектов окружения активного центра лиганда на комплексообразование, а также роль пространственных и структурных факторов.

а. Электронные эффекты заместителей

На примере уранилнитрата изучена зависимость экстракционной способности диоксидов тетраарилметилendifосфинов $(RC_6H_4)_2P(O) \cdot CH_2P(O)(C_6H_4R)_2$, содержащих различные заместители в мета- и пара-положении фенильных колец (CH_3O , CH_3 , Cl , Br , CF_3 и др.)¹²⁷. Методом разбавления экстрагента установлено, что в органической фазе существуют комплексы состава $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3S$ и $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2S$. Рассчитаны эффективные константы экстракции уранилнитрата (\bar{K}) и для трисольватов установлена корреляция $\lg \bar{K}$ с $\Sigma \sigma^F$ и $\Sigma \sigma$. Показано также, что имеет место линейная зависимость экстракционной способности диоксидов от их основности pK_a . Эффективная константа экстракции изменяется в широких пределах: от $0,8 \cdot 10^{10}$ (в случае p -MeO-заместителей) до 70 ± 20 (в случае p -CF₃-заместителей).

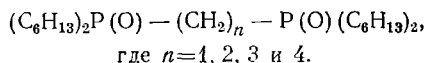
Для того же ряда замещенных диоксидов исследовано комплексообразование с хлоридом двухвалентной меди¹¹⁷. По интенсивности полосы переноса заряда определены ступенчатые константы устойчивости комплексов $[CuCl \cdot L]^+$ и установлена корреляция этих величин с σ -константами заместителей и основностью pK_a лигандов. Константы устойчивости комплексов имеют тем более высокое значение, чем меньше электроноакцепторные свойства заместителей: $\lg \beta_{ML}$ изменяются от 3,74 (для p -CF₃) до 4,62 (для p -MeO).

Далее исследовались комплексообразующие свойства диоксидов тетрафенилметиленидифосфинов с заместителем в метиленовом мостике $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-\text{CHR}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$. Найдено, что в случае уранилнитрата в органической фазе существуют либо трисольваты, либо дисольваты. Для трисольватных комплексов рассчитаны эффективные константы экстракции, величины которых хотя и изменяются для диоксидов с различными заместителями в мостике, однако остаются в пределах одного порядка. В то же время для диоксидов с заместителями в фенильных группах, как было показано выше, эти величины колеблются в пределах 4—5 порядков. Комплексообразование с хлоридом меди исследовалось на основе констант устойчивости, вычисленных из спектрофотометрических данных. Показано, что диоксиды замещенных в мостике тетрафенилметиленидифосфинов ($\text{R}=\text{Cl}$, Br , I , C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), не содержащие в заместителях функциональных групп, способных к донорно-акцепторному взаимодействию с металлами, образуют однотипные комплексные соединения, устойчивость которых определяется, главным образом, индуктивными свойствами заместителей. Напротив, в случае заместителей, содержащих функциональные группы ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ и др.), которые могут принимать участие в комплексообразовании, изменяются состав, структура и устойчивость образующихся комплексов.

б. Влияние длины мостика между атомами фосфора

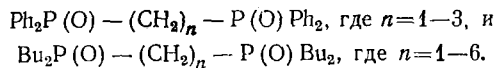
Фосфорильные группы в молекулах диоксидов алкилендифосфинов как группы электроотрицательные, оказывают друг на друга влияние, приводящее к снижению комплексообразующей способности диоксидов. Увеличение расстояния между фосфорильными группами ослабляет их взаимное влияние. В то же время от числа метиленовых звеньев в мостике зависят размеры и прочность циклов образующихся хелатных соединений. Учет этих факторов позволяет предположить, что длина алкиленового мостика между фосфорильными группами может оказывать существенное влияние на комплексообразующие свойства диоксидов.

Мрочек, Лафлин и Бенкс установили влияние алкиленового мостика на состав образующихся комплексов при экстракции уранилнитрата диоксидом тетрагексилалкилендифосфинов⁸⁵:



Наиболее высокой экстракционной способностью в этом ряду обладает диоксид с метиленовым мостиком⁷⁵. Ласкорин с сотр.¹²⁸ нашли, что при экстракции урана из азотно- и солянокислых растворов ди- и полифосфиноксидами максимальный коэффициент распределения наблюдается у диоксидов тетраоктилэтилендифосфина; дальнейшее увеличение длины мостика между атомами фосфора приводит к монотонному уменьшению коэффициентов распределения урана.

Изучено влияние числа метиленовых звеньев между фосфорильными группами на комплексообразующие¹¹⁶ и кислотно-основные свойства¹²⁹ диоксидов алкилендифосфинов, содержащих арильные или алкильные заместители при атомах фосфора. В качестве лигандов исследованы диоксиды двух гомологических рядов:



На основании данных потенциометрического титрования приведенных диоксидов¹²⁹ в нитрометане было предположено, что процесс протонирования метиленовых и этиленовых диоксидов протекает через стадию образования циклов с внутримолекулярной водородной связью при участии обеих фосфорильных групп. При большем числе метиленовых звеньев, вероятно, имеют место разрыв цикла и протонирование второй фосфорильной группы.

Взаимодействие этих же диоксидов алкилендифосфинов с галогенидами щелочных металлов и хлоридом меди (II) изучено по изменению электропроводности растворов соответствующих солей при прибавлении к ним лиганда¹¹⁶. Как было упомянуто, с иодидами щелочных металлов в ацетонитриле образуются нейтральные комплексы, с хлоридами — положительно заряженные. Наибольшей комплексообразующей способностью обладают диоксиды с метиленовым мостиком ($n=1$), с возрастанием числа метиленовых групп между атомами фосфора взаимодействие с солями снижается параллельно увеличению размеров цикла. В случае диоксидов тетрабутилалкилендифосфинов при $n=4$ или 6 наблюдается некоторое повышение эффекта комплексообразования, что вероятно, связано разрыву хелатного кольца и присоединению двух молекул MX к молекуле диоксида (обе фосфорильные группы действуют независимо). Для диоксидов тетрафенилалкилендифосфинов при увеличении n наблюдается резкое снижение комплексообразующих свойств.

При изучении комплексообразования с хлоридом меди методами спектрофотометрии и электропроводности показано, что диоксиды тетрабутилметил- и этилендифосфинов ($n=1$ и 2) образуют комплексы одинакового состава $[\text{CuCl}\cdot\text{L}]^+$, при $n=3, 4$ и 6 циклообразование не имеет места и обе фосфорильные группы действуют раздельно; не исключается образование полимерных форм комплексов.

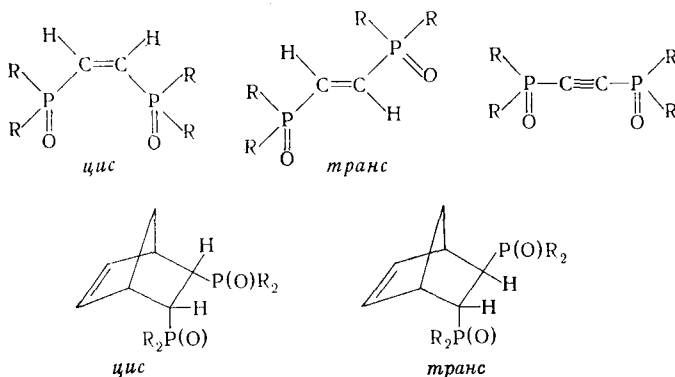
в. Стереохимические факторы

Приведенные выше сведения о комплексообразующих свойствах диоксидов алкилендифосфинов позволяют в ряде случаев не только понять, но и предвидеть характер комплексообразования с теми или иными металлами. Эти соображения касаются преимущественно прочности образующихся комплексных соединений и возможности ее регулирования за счет, главным образом, электронодонорной силы активного центра лиганда.

Не менее интересной и важной стороной в исследовании свойств комплексообразователей являются вопросы избирательности их действия, так как решение задачи избирательного комплексообразования имеет исключительное значение. Однако принципы создания комплексообразователя, обладающего высокой селективностью по отношению к заданному металлу, еще далеко не ясны. Некоторые работы в этом плане были предприняты авторами обзора, при этом они исходили из предположения, что включение в молекулу комплексообразователя фрагментов, препятствующих свободному вращению отдельных звеньев и фиксирующих расположение донорных атомов, повысит селективность и эффективность комплексообразователя.

Это предположение было проверено исследованием экстракционных и комплексообразующих свойств диоксидов алкилендифосфинов «жесткой» структуры, содержащих между двумя фосфорильными группами виниленовый мостик или тройную связь: диоксиды *цис*- и *транс*-изомеров тетрафенилвинилдифосфина; диоксид тетрафенилацетилендифосфина;

бициклические аддукты *цис*- и *транс*-виниленовых дииокси с циклопентадиеном.



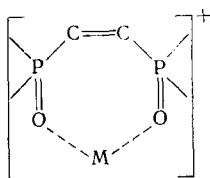
Экстракционная способность изучена на примере азотной кислоты и уранилнитрата¹³⁰. Показано, что коэффициент распределения уранилнитрата при использовании *цис*-изомера виниленовой дииокси на три порядка выше, по сравнению с дииоксью с этиленовым мостиком. И наоборот, фиксирование Р=О-групп в *транс*-положении вызывает снижение экстракции до уровня, характерного для соответствующей моноокси. Аналогично ведут себя аддукты *цис*- и *транс*-дииокси с циклопентадиеном. Наиболее низкая экстракционная способность характерна для соединения с ацетиленовой связью. В случае *транс*-изомера и дииокси с ацетиленовым мостиком (линейное расположение атомов Р—С≡С—Р) образование циклов невозможно. Значительное повышение экстракции уранилнитрата дииоксью *цис*-тетрафенилвинилендифосфина, по сравнению с дииоксиями, содержащими метиленовый и этиленовый мостики, может быть связано с жесткостью пространственного фиксирования атомов фосфора, в связи с чем, с одной стороны, меняется энтропийная составляющая свободной энергии, а с другой, — уменьшается расстояние между атомами кислорода. Возможно, что в результате оно становится оптимальным для образования циклов с уранилнитратом. Аналогичные результаты получены при изучении экстракции молибдена¹³¹.

Таким образом, пространственные факторы весьма существенно влияют на экстракционные свойства комплексообразователя.

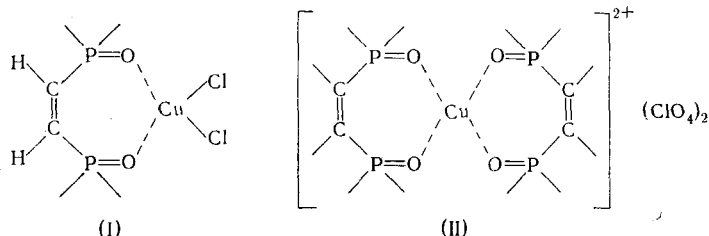
Аналогичные данные получены и при исследовании влияния пространственных факторов на комплексообразующие свойства дииокси алкилендифосфинов¹³². Было исследовано влияние взаимного расположения фосфорильных групп в дииоксиях винилендифосфинов на свойства образуемых ими комплексных соединений с галогенидами некоторых щелочных и переходных металлов. Дииокси метилендифосфинов образуют с иодидами лития и натрия циклические электронейтральные комплексы за счет вхождения в комплекс ионной пары М⁺И⁻.

Транс-изомеры дииокси с виниленовой связью образуют также электронейтральные комплексы — это свидетельствует о том, что *транс*-расположение атомов фосфора, по-видимому, позволяет образовывать полимерные комплексные соединения с ионными парами М⁺И⁻.

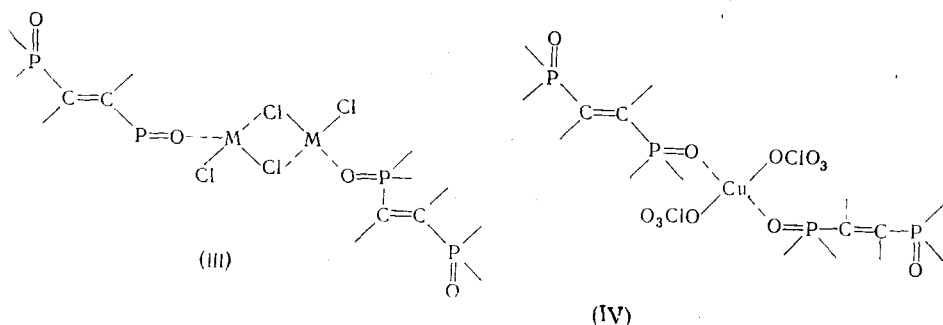
При взаимодействии *цис*-изомера с теми же солями образуются положительно заряженные комплексы — в этом случае катион присоединяется к атомам кислорода обеих фосфорильных групп:



Комплексные соединения изомеров диоксидов винилдифосфинов получены с солями Co^{II} и Cu^{II} . На основании данных спектров отражения и ИК-спектров кристаллическим комплексам *цис*-изомеров состава CuLCl_2 приписана структура (I), а комплексам $\text{CuL}_2(\text{ClO}_4)_2$ — структура (II):



Для хлоридных комплексов кобальта и меди с *транс*-изомерами наиболее вероятна структура (III), для комплекса $\text{CuL}_2(\text{ClO}_4)_2$ — структура (IV):



Координационные соединения диоксидов с хлоридом никеля получены сплавлением компонентов при температуре плавления диоксида. Хлориды изученных переходных металлов образуют координационные соединения состава 1 : 1, перхлораты — 1 : 2.

Спектры поглощения комплексов кобальта показывают, что в изученных комплексах полоса поглощения, относящаяся к $d-d$ -переходу, лежит в области, характерной для тетраэдрических комплексов. В спектрах комплексов меди полоса $d-d$ -перехода, лежит в ближней ИК-области, это позволяет принять, что симметрия хромофора в комплексах меди является промежуточной между тетраэдрической и квадратно-планарной. Комплексы хлоридов никеля при высокой температуре имеют спектры, характерные для тетраэдрических, при комнатной температуре структура этих комплексов становится преимущественно октаэдрической, это подтверждается как спектрами, так и величиной магнитного момента.

В ИК-спектрах комплексов с *транс*-изомерами диоксисей сохраняется полоса, относящаяся к колебаниям свободной $P=O$ -группы, и появляется новая полоса, которую следует отнести к колебаниям $P=O$ -группы, связанной с металлом. В этом случае диоксись ведет себя как монодентатный лиганд, т. е. присоединяет металл по одной фосфорильной группе. В спектрах комплексов с *цис*-изомерами полосы, относящиеся к колебаниям $P=O$ -групп, смещаются — следовательно, обе фосфорильные группы связаны с металлом и лиганд бидентатный.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, О. Г. Архипова, М. В. Рудомино, Усп. химии, 37, 1161 (1968).
2. J. D. Curry, D. A. Nicholson, Topics in Phosphorous Chemistry, 7, 37 (1972).
3. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2103.
4. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Там же, 1967, 591.
5. К. С. Юдина, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Там же, 1966, 1954.
6. В. Е. Бельский, Т. А. Зябликова, А. Р. Пантелева, Н. М. Шермергорн, ДАН, 177, 340 (1967).
7. Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, С. А. Писарева, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1417.
8. Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, С. А. Писарева, Е. И. Матросов, М. И. Кабачник, Там же, 1968, 2062.
9. L. Maier, Angew. Chem., 80, 40 (1968).
10. L. Maier, Helv. chim. acta, 52, 845 (1969).
11. L. Maier, Там же, 52, 858 (1969).
12. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, ДАН, 135, 849 (1960).
13. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2029.
14. Ю. И. Баранов, С. В. Гореленко, С. П. Кочкольда, ЖОХ, 39, 839 (1960).
15. A. W. Frank, J. Org. Chem., 30, 3663 (1965).
16. L. D. Quin, H. J. Anderson, Там же, 29, 1859 (1964).
17. S. Trippett, B. Walker, J. Chem. Soc., (C), 1966, 887.
18. L. Maier, Helv. chim. acta, 51, 405 (1968).
19. G. M. Kosolapoff, J. Chem. Soc., 1965, 6638.
20. G. M. Kosolapoff, R. F. Struck, Там же, 1961, 2423.
21. J. E. Mrochek, C. V. Banks, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 589 (1965).
22. Б. Н. Струнин, О. Ю. Охлобыстин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1373.
23. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов, ЖОХ, 35, 1574 (1965).
24. H. R. Nays, J. Org. Chem., 33, 3690 (1968).
25. К. А. Петров, М. А. Ракуша, В. П. Короткова, ЖОХ, 39, 845 (1969).
26. R. C. Morris, J. L. Van Winkle, Пат. США 2642, 461 (1953); С. А., 48, 8814 (1954).
27. J. J. Richard, K. E. Burke, J. W. Laughlin, C. V. Banks, J. Am. Chem. Soc., 82, 1722 (1961).
28. J. W. O. Laughlin, J. W. Ferguson, J. J. Ruchard, C. V. Banks, J. Chromatogr., 24, 376 (1966).
29. G. M. Kosolapoff, A. D. Broum, J. Chem. Soc. (C), 1967, 1789.
30. G. M. Kosolapoff, R. F. Struck, J. Chem. Soc., 1959, 3950.
31. J. Coffart, G. Duyckarts, Analyt. chem. acta, 39, 57 (1967).
32. J. Richard, C. Bauks, J. Org. Chem., 28, 123 (1963).
33. Th. Kauffmann, G. Beibner и др., Angew. Chem., 80, 565 (1968).
34. K. Issleib, J. Chem., 2, 163 (1962).
35. K. Issleib, D. W. Müller, Chem. Ber., 92, 3175 (1959).
36. K. Issleib, H. Ochme, Ber., 100, 2685 (1967).
37. A. K. Hoffmann, A. J. Sesch, Пат. США 303258 (1962); С. 135, 2182 (1964).
38. K. Issleib, G. Thomas, Chem. Ber., 93, 803 (1960).
39. K. Issleib, F. Krech, Там же, 94, 2656 (1961).
40. K. Issleib, K. Staneltne, Chem. Ber., 96, 278 (1963).
41. P. T. Keough, M. Grayson, J. Am. Chem. Soc., 82, 3919 (1960).
42. К. А. Петров, В. А. Паршина, А. Ф. Мануилов, ЖОХ, 35, 1602 (1965).
43. L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel, V. Toscano, Chem. Ber., 95, 593 (1962).

44. В. Ц. Цивунин, Г. Х. Камай, В. В. Кормачев, Г. С. Укадер, ЖОХ, 36, 1430 (1966).
45. Б. М. Гладштейн, В. М. Зимин, ЖОХ, 37, 2055 (1967).
46. R. W. Turner, A. H. Soloway, J. Org. Chem., 30, 4031 (1965).
47. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1584.
48. A. Adnir, D. Daigle, J. Am. Chem. Soc., 86, 2299 (1964).
49. Т. Я. Медведь, С. А. Писарева, Ю. М. Поликарпов, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2839.
50. L. Maier, Chimia, 19, 598 (1965).
51. R. S. Davidson, R. A. Sheldon, S. Trippett, J. Chem. Soc., 1968, 1700.
52. L. Maier, Helv. chim. acta, 48, 1035 (1965).
53. H. Gross, B. Costisella, Angew. Chem. Int. Ed., 7, 391 (1968).
54. H. Gross, B. Costisella, Там же, 7, 463, (1968).
55. H. Gross, B. Costisella, J. prakt. Chem., 311, 925 (1969).
56. H. Gross, B. Costisella, Там же, 311, 577 (1969).
57. M. Baizer, Пат. США 3249521 (1966); С. А., 65, 7217 (1966).
58. A. M. Agnir, H. J. Agnir, T. G. Archibald, Tetrahedron Letters, 1966, 3187.
59. P. T. Keough, M. Brayson, J. Org. Chem., 27, 1817 (1962).
60. Ю. М. Поликарпов, К. Ж. Кулумбетова, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1326.
61. К. Ж. Кулумбетова, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Там же, 1971, 2747.
62. Л. И. Архипова, Э. А. Беркман, Л. Э. Бертина, М. И. Кабачник, В. Г. Коссых, Т. Я. Медведь, Н. П. Нестерова, Ю. М. Поликарпов, А. М. Розен, К. С. Юдина, ДАН 209, 1093 (1973).
63. М. И. Кабачник, Л. П. Журавлева, М. Г. Сулейманова, Ю. М. Поликарпов, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 949.
64. T. V. Healy, J. Kennedy, J. Inorg. Nuclear Chem., 10, 128 (1959).
65. H. Saisho, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 859 (1961).
66. H. Saisho, Там же, 34, 1254 (1961).
67. T. H. Siddal, J. Inorg. Nuclear Chem., 25, 883 (1963).
68. J. A. Walsley, S. A. Tyrel, Inorg. Chem., 2, 312 (1963).
69. J. P. King, B. P. Block, J. P. Popoff, Там же, 4, 198 (1965).
70. C. Dyordjevic, H. Gorican, J. Inorg. Nuclear Chem., 28, 1451 (1966).
71. T. H. Siddal, C. A. Prohaska, Inorg. Chem., 4, 783 (1965).
72. T. H. Siddal, R. L. McDonald, W. E. Stewart, J. Spectroscopy, 28, 243 (1968).
73. W. E. Stewart, T. H. Siddal, J. Inorg. Nuclear Chem., 30, 1513 (1968).
74. J. E. Mrochek, I. W. O. Laughlin, H. Sakuri, C. V. Banks, Там же, 25, 955 (1963).
75. J. E. Mrochek, C. V. Banks, Там же, 27, 589 (1965).
76. J. Goffart, G. Duyskaerts, Analyt. chim. acta, 39, 57 (1967).
77. J. W. O'Laughlin, D. E. Jenson, I. W. Seryuson, J. J. Richard, C. V. Banks, Analyt. Chem., 40, 1931 (1968).
78. В. В. Фомин, Е. П. Майорова, Ж. неорг. химии, 3, 404 (1958).
79. В. Б. Шевченко и др. Там же, 3, 155 (1958).
80. J. Goffart, G. Duyskaerts, Analyt. chim. acta, 36, 499 (1966).
81. A. S. Kertes, I. T. Platzner, J. Inorg. Nuclear Chem., 24, 1417 (1962).
82. J. E. Mrochek, J. J. Richard, C. V. Banks, J. Inorg. Nuclear Chem., 27, 625 (1965).
83. J. W. O'Laughlin, J. J. Ruchard, J. W. Ferguson, C. V. Banks, Analyt. Chem., 40, 146 (1968).
84. J. R. Parker, C. V. Banks, J. Inorg. Chem., 27, 583 (1965).
85. J. E. Mrochek, J. W. O'Laughlin, C. V. Banks, J. Inorg. Nuclear Chem., 27, 603 (1965).
86. Э. А. Горлов, В. Ф. Смирнов, А. П. Зефилов, Б. Н. Ласкорин, Ж. неорг. химии, 12, 2866 (1967).
87. В. Ф. Смирнов, Э. А. Горлов, А. П. Зефилов, Б. Н. Ласкорин, ЖПХ, 42, 2147 (1969).
88. Сб. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений под ред. В. М. Вдовенко, «Химия», М., 1964.
89. J. M. Verstegen, J. Inorg. Nuclear Chem., 26, 25 (1964).
90. J. R. Ferraro, J. Chem. Educ., 38, 201 (1961).
91. B. M. Jatehouse, S. F. Livingstone, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1957, 4222.
92. J. R. Ferraro, J. Mol. Spectroscopy, 4, 99 (1960).
93. K. Buijs, C. J. Schutte, Spectrochim. Acta, 18, 307 (1962).
94. L. J. Katzin, J. Inorg. Nuclear Chem., 24, 245 (1962).
95. В. М. Вдовенко, Д. Н. Суглобов, А. П. Таранов, Радиохимия, 6, 5, 559 (1964).
96. J. E. Fleming, H. Lynton, Chem. a. Ind., 1959, 1409.
97. J. E. Fleming, H. Zyntin, Там же, 1960, 1415.
98. J. R. Parker, C. V. Banks, J. Inorg. Nuclear Chem., 27, 631 (1965).
99. J. W. O'Laughlin, C. V. Banks, Analyt. Chem., 36, 1222 (1964).

100. J. R. Parker, C. V. Banks, U. S. At. Energy, Comm. Rep., 15—945, 1964.
101. J. W. O'Laughlin, J. W. Ferguson, J. Richard, C. V. Banks, J. Chromatogr., 24, 376 (1966).
102. J. W. O'Laughlin, G. J. Kamin, C. V. Banks, Там же, 21, 460 (1966).
103. G. J. Kamin, J. W. O'Laughlin, C. V. Banks, Там же, 31, 292 (1967).
104. J. W. O'Laughlin, D. F. Jensen, Analyt. Chem., 41, 2010 (1969).
105. J. Goffart, G. Duyckaerts, Analyt. chim. acta, 48, 99 (1969).
106. В. Ф. Смирнов, В. И. Никонов, Радиохимия, 12, 85, (1970).
107. Б. Н. Ласкорин, В. Ф. Смирнов, Э. Е. Горлов, А. П. Зефиоров, Радиохимия, 9, 435 (1967).
108. M. Q. Carby, C. V. Banks, J. Inorg. Nuclear Chem., 31, 533 (1969).
109. J. Mesplede, M. Porthault, Bull. soc. chem. France, 1970, 3771.
110. J. Foor, J. Mesplede, J. Inorg. Nuclear Chem., 34, 2051 (1972).
111. М. И. Кабачник, К. Б. Яцимирский, Т. Я. Медведь, З. А. Шека, Ю. М. Поликарпов, Э. И. Синявская, ДАН, 171, 619 (1966).
112. W. Hewerson, B. T. Kilbourn, R. H. Mois, Chem. Commun., 1970, 952.
113. З. А. Шека, Э. И. Синявская, К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, 14, 390 (1969).
114. К. Б. Яцимирский, М. И. Кабачник, З. А. Шека, Т. Я. Медведь, Э. И. Синявская, Ю. М. Поликарпов, ТЭХ, 4, 1968 (1968).
115. Э. И. Синявская, З. А. Шека, К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, 14, 940 (1969).
116. Э. И. Синявская, З. А. Шека, Т. Я. Медведь, С. А. Писарева, М. И. Кабачник, Ж. неорг. химии, 18, 2427 (1973).
117. З. А. Шека, К. Б. Яцимирский, М. А. Аблова, К. С. Юдина, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Там же, 16, 2431 (1971).
118. М. И. Кабачник, З. А. Шека, Т. Я. Медведь, Э. И. Синявская, К. Ж. Кулумбетова, М. А. Константиновская, Там же, 18, 2042 (1973).
119. З. А. Шека, К. Б. Яцимирский, М. А. Аблова, Там же, 15, 2932 (1970).
120. M. Mathew, G. J. Palenik, J. Chem. (Phys. Inorg. Chem.), 47, 1093 (1969).
121. A. Camus, N. Marsich, J. Organometall. Chem., 21, 249 (1970).
122. S. S. Sandhu, S. S. Sandhu, J. Inorg. Nuclear Chem., 31, 1393 (1969).
123. J. Lewis, R. Whyan, J. Chem. Soc., 1965, 6027.
124. U. Sartorelli, F. Canziani, F. Zingales, Inorg. Chem., 5, 2233 (1966).
125. Э. И. Синявская, З. А. Шека, Ж. неорг. химии, 16, 896 (1971).
126. З. А. Шека, Э. И. Синявская, Там же, 14, 2083 (1969).
127. М. И. Кабачник, Б. Н. Ласкорин, Т. Я. Медведь, Л. Э. Бертина, В. Г. Косых, К. С. Юдина, З. Л. Беркман, Н. М. Непряхин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, 65.
128. Б. Н. Ласкорин, Д. И. Скороваров, Л. А. Федорова, В. В. Шаталов, Атомная энергия, 28, 383 (1970).
129. М. И. Кабачник, Е. И. Матросов, Т. Я. Медведь, С. А. Писарева, И. Б. Романова, Т. Э. Х., 8, 361 (1972).
130. Л. И. Архипова, З. А. Беркман, Л. Э. Бертина, М. И. Кабачник, В. Г. Косых, Т. Я. Медведь, Н. П. Нестерова, Ю. М. Поликарпов, А. М. Розен, К. С. Юдина, ДАН, 209, 1093 (1973).
131. З. А. Беркман, Л. Э. Бертина, П. М. Вольдман, Д. Н. Зеликман, М. И. Кабачник, В. Г. Косых, Т. Я. Медведь, Н. П. Нестерова, А. М. Розен, К. С. Юдина, Ж. неорг. химии, 19, 2839 (1974).
132. К. Б. Яцимирский, М. И. Кабачник, З. А. Шека, Т. Я. Медведь, Э. И. Синявская, Н. П. Нестерова, М. А. Константиновская, ДАН, 212, 428 (1973).