

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТРИПОДАЛЬНЫХ ТЕТРАФОСФОРИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДНОЙ ПЛАТФОРМЕ

© 2023 г. Т. В. Баулина^{1,*}, И. Ю. Кудрявцев¹, М. П. Пасечник¹, А. Г. Матвеева¹,
С. В. Матвеев¹, А. В. Вологжанина¹, А. Н. Туранов², В. К. Карандашев^{3,4}, В. К. Брель¹

¹ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия

² Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

³ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия

⁴ Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, 119991 Россия
*e-mail: zaq@ineos.ac.ru

Поступило в редакцию 16 мая 2023 г.

После доработки 29 июня 2023 г.

Принято к печати 2 июля 2023 г.

Синтезированы новые тетрафосфорильные триподальные лиганды на трифенилфосфиноксидной платформе $[2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4]_3\text{PO}$ с разной длиной линкера ($n = 3, 4$). Состав и строение установлены методами элементного анализа, ИК и мультаядерной (^1H , ^{13}C , ^{31}P) ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Экстракционные свойства лигандов исследованы на примере извлечения микроколичеств f -элементов из водной фазы в 1,2-дихлорэтан.

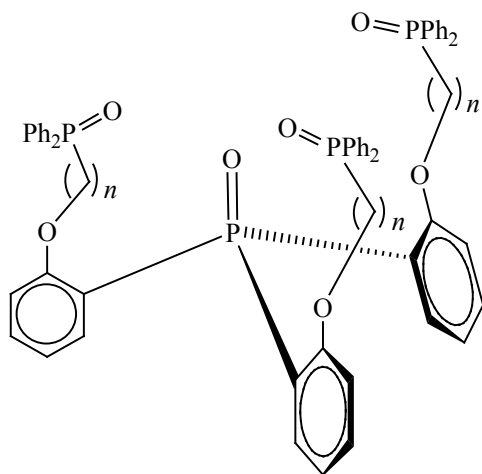
Ключевые слова: триподальные тетрафосфорильные лиганды, функционализированные фосфиноксиды, экстракция

DOI: 10.31857/S0044460X23070107, **EDN:** HGUGNG

Известно, что фосфиноксиды образуют комплексы с катионами металлов [1, 2]. Комплексообразующая способность фосфорильных соединений позволяет использовать их в качестве экстрагентов металлов, в том числе актинидов и лантанидов. В этом контексте большой интерес привлекают триподальные полифосфорильные соединения, содержащие боковые $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -группы. Архитектура таких лигандов основана на центральной платформе в виде плоского цикла (бензольного [3] или триазинового [4, 5]) или тетраэдрического атома углерода [6–9], азота [10] или фосфора [11–13].

Разрабатываемое нами направление исследований основано на использовании в качестве центральной платформы $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$. В функционализированных *орто*-замещенных трифенилфосфиноксидах боковые заместители могут ориентироваться в ту же сторону, что и центральная $\text{P}=\text{O}$ группа. Согласованная ориентация донорных групп будет способствовать одновременной координации всех или нескольких донорных атомов к иону металла. Триподальные соединения такого типа могут использоваться для извлечения ценных металлов, в качестве компонентов сенсоров и детекторов металлов, мембран ион-селективных

Схема 1.

**L1** ($n = 3$), **L2** ($n = 4$).

электродов, а также в качестве транспортных молекул (контейнеров) для переноса и селективной доставки *f*-элементов.

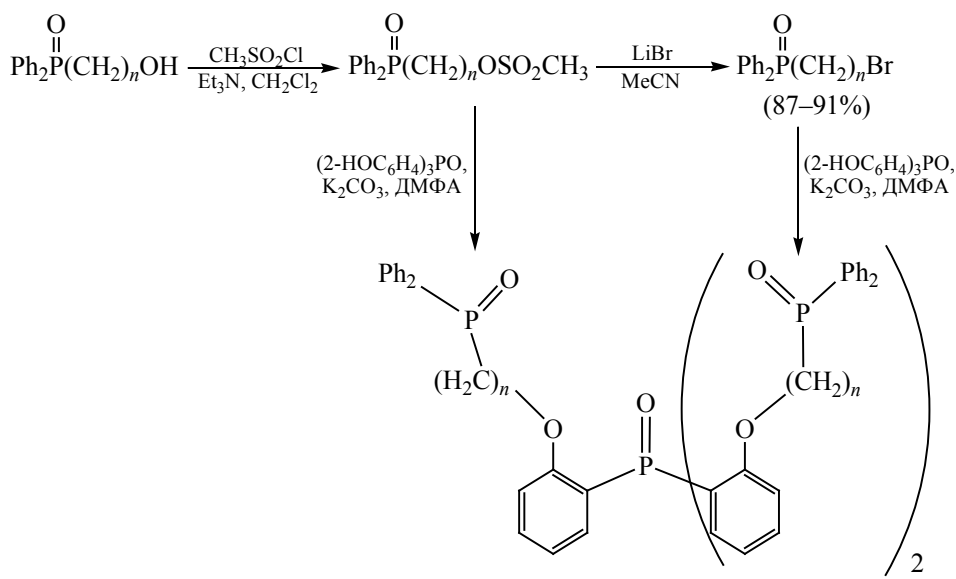
Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза и изучению экстракционных свойств ранее неизвестных полифосфорильных лигандов — производных трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида (схема 1).

Целевые лиганды **L1**, **L2** были получены по схеме 2. Обработкой $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ в присутствии триэтиламина исходные фосфорилалканола $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 3, 4$) были превращены в соответствующие мезилаты, которые далее без выделения были введены в реакцию с трис(2-гидроксифенил)фосфиноксидом в присутствии K_2CO_3 . После обработки реакционных смесей выходы целевых соединений **L1**, **L2** составили 63–81%. Лиганды **L1**, **L2** также были получены из соответствующих фосфорилалкилбромидов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n = 3, 4$), синтезированных из мезилатов обработкой LiBr в ацетонитриле (схема 2). Полученные бромиды при взаимодействии с трис(2-гидроксифенил)фосфиноксидом в присутствии K_2CO_3 дают целевые соединения **L1**, **L2** с более высокими выходами (76–91%).

Состав и строение полученных фосфиноксидов **L1**, **L2** были подтверждены элементным анализом, мультаядерной спектроскопией на ядрах ^1H , ^{31}P , ^{13}C и ИК спектроскопией. Молекулярная структура соединения **L1** была установлена рентгеноструктурным анализом.

В спектре ЯМР ^{31}P лигандов **L1**, **L2** наблюдаются два синглетных сигнала около 25 и 33 м. д., характерные для двух типов фосфорильных групп.

Схема 2.

**L1** ($n = 3$), **L2** ($n = 4$) (63–81%)

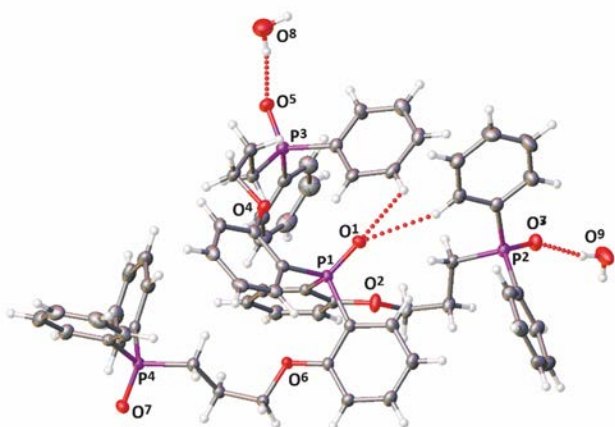


Рис. 1. Общий вид молекулы дигидрата **L1**·2H₂O в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (вероятность 50%). Внутри- и межмолекулярные C–H···O взаимодействия и Н-связи показаны пунктиром.

В спектрах ЯМР ¹H обоих лигандов (**L1**, **L2**) наблюдаются сигналы метиленовых протонов линкеров в области 1.4–3.8 м. д. с мультиплетностью характерной для этих групп. Сигналы фенильных групп подвесок и центрального фрагмента при 6.6–7.7 м. д. частично перекрываются. В спектрах ЯМР ¹³C сигналы большинства атомов углерода метиленовых линкеров наблюдаются в виде дублетов при 21–68 м. д. Сигналы атомов углерода центральных и боковых фенильных фрагментов проявляются в диапазоне 112–160 м. д.

В ИК спектрах твердых соединений **L1**, **L2** к колебаниям фосфорильных групп относится ин-

тенсивная несимметричная полоса с максимумом при 1177 и 1181 см^{–1} соответственно.

Молекулярная и кристаллическая структура дигидрата **L1** была установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Это первый структурно охарактеризованный триподальный фосфиноксид, в котором фенильные группы платформы содержат в *орто*-положении фосфорильные подвески. Основные особенности молекулярного строения дигидрата **L1** типичны для изученных триподальных фосфиноксидов [14–17].

В кристалле молекула **L1** имеет конформацию асимметричного пропеллера. Два из трех *орто*-ОСН₂-заместителей платформы ориентированы в том же направлении, что и группа Р=О, третий заместитель ориентирован в противоположном направлении. Подобно родственным триподальным лигандам на трифенилфосфиноксидной платформе [15, 16], конформация 2-UP поддерживается слабыми внутримолекулярными C–H···O взаимодействиями с участием атома О(Р) платформы и атомами водорода двух фенильных колец заместителей [расстояния *r*(C···O) 3.382(4) и 3.533(4) Å, углы НОН 127.8 и 162.4°]. Фосфорильные группы подвесок взаимодействуют с молекулами воды, образуя водородные связи О···Н–О. Одна из двух молекул воды взаимодействует с двумя молекулами **L1** [расстояния *r*(O···O) 2.815(4)–2.844(4) Å, углы НОН 165.8–165.9°]. Другая образует связи с молекулой **L1** и молекулой воды [расстояния *r*(O···O) 2.829(3) и 2.874(4) Å, углы НОН 171.1 и

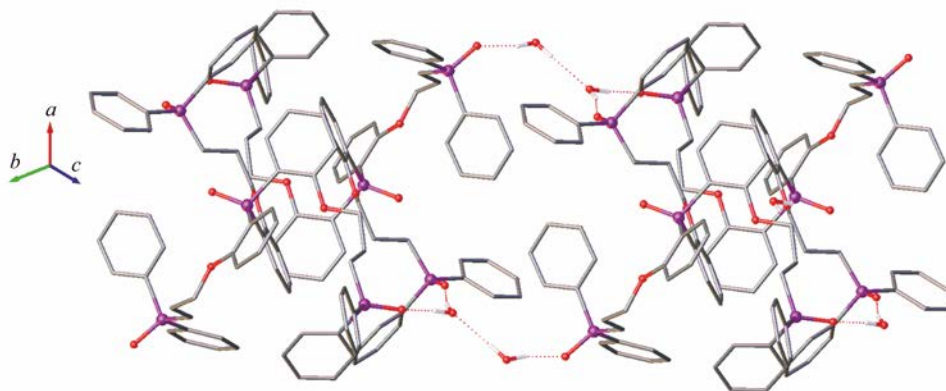


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки сольвата **L1**·2H₂O. Атомы Н(С) не изображены.

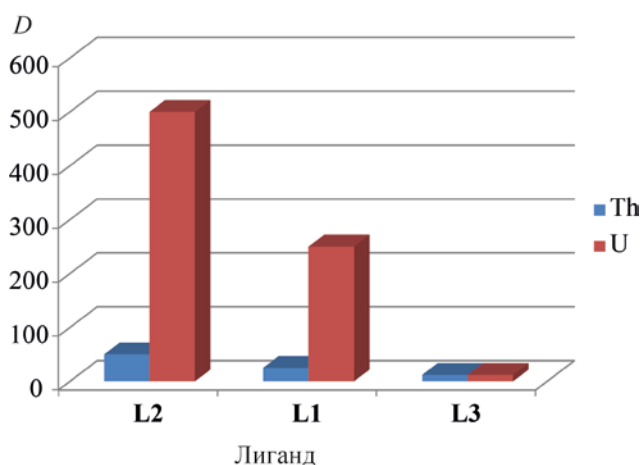


Рис. 3. Сравнение коэффициентов распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции 0.005 М. растворами лигандов **L1–L3** в 1,2-дихлорэтане из 3М NH_4NO_3 (4×10^{-6} М. металла в водной фазе).

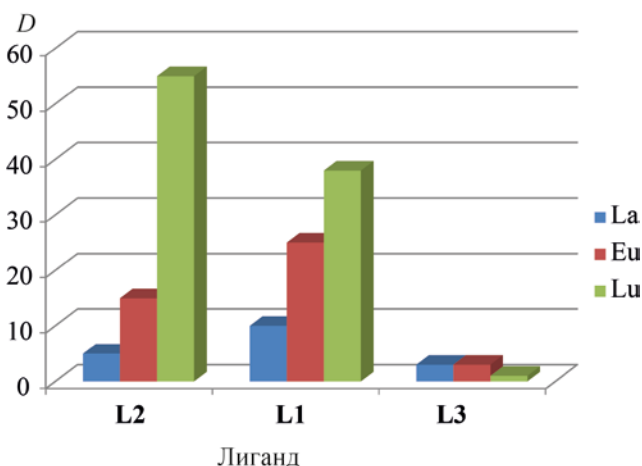


Рис. 4. Сравнение коэффициентов распределения Ln(III) при экстракции 0.05 М. растворами лигандов **L1–L3** в 1,2-дихлорэтане из 3 М. NH_4NO_3 (4×10^{-6} М. металла в водной фазе).

168.7°]. Образование прочных водородных связей не влияет на длину связей P=O в молекуле: она варьирует в узком диапазоне от 1.489(2) до 1.492(2) Å. Длины остальных валентных связей обычные, углы стандартные.

В кристалле дигидрата за счет прочных межмолекулярных Н-связей между молекулами **L1** и воды образуются цепи. Фрагмент кристаллической упаковки приведен на рис. 2.

Экстракционные свойства соединений **L1**, **L2** по отношению к *f*-элементам исследовали на примере извлечения микроколичеств группы актинидов и лантанидов из 3 М водного раствора NH_4NO_3 в 1,2-дихлорэтане. Для сравнения эффективности и селективности исследуемых соединений и известного экстрагента $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$ **L3** были сопоставлены коэффициенты распределения элементов ($D_M = [\text{M}]_{\text{org}}/[\text{M}]_{\text{aq}}$) для этих трех соединений, определенные при одинаковых экспериментальных условиях. При этом лиганд **L2** извлекает U(VI) и Th(IV) почти в 2 раза эффективнее, чем его гомолог **L1** (рис. 3), а Lu(III) примерно в 1.5 раза лучше. Однако в отношении La(III) и Eu(III), напротив, более эффективен лиганд **L1**. Отметим, что оба исследуемых лиганда, в отличие от экстрагента **L3**, лучше экстрагируют тяжелые лантаниды, чем легкие (рис. 4).

Селективность ($S = D_{M1}/D_{M2}$) исследуемых соединений **L1**, **L2** в отношении пары U(VI)/Th(IV) втрое выше, чем у **L3**. В отношении пары U(VI)/Eu(III) селективность **L1** также втрое выше, чем у **L3**, тогда как селективность **L2** выше почти в 9 раз.

Состав экстрагируемых комплексов урана и тория, определенный методом разбавления (рис. 5, 6), для обоих лигандов **L1**, **L2** практически одинаков ($\text{M:L} \sim 1.4$) и соответствует извлечению U(VI) и Th(IV) в виде смеси моно- и бислигандных комплексов.

В случае лантанидов состав экстрагируемых комплексов лютеция для обоих лигандов одинаковый ($\text{M:L} = 1.77 \pm 0.03$) и соответствует извлечению Lu(III) в виде моно- и бислигандных комплексов, с несколько большим содержанием бислигандных, чем при извлечении U(VI) и Th(IV). Состав меняется в ряду лантанидов, увеличиваясь с ростом атомного номера для экстрагируемых комплексов обоих лигандов. Эффективность извлечения лантанидов также симбатно возрастает в этом ряду.

Обнаруженные особенности экстракционных свойств гомологов **L1**, **L2**, различающихся изменением длины линкера на одну CH_2 группу, требуют дальнейшего изучения. Ожидаемые различия в липофильно-гидрофильных свойствах гомологов

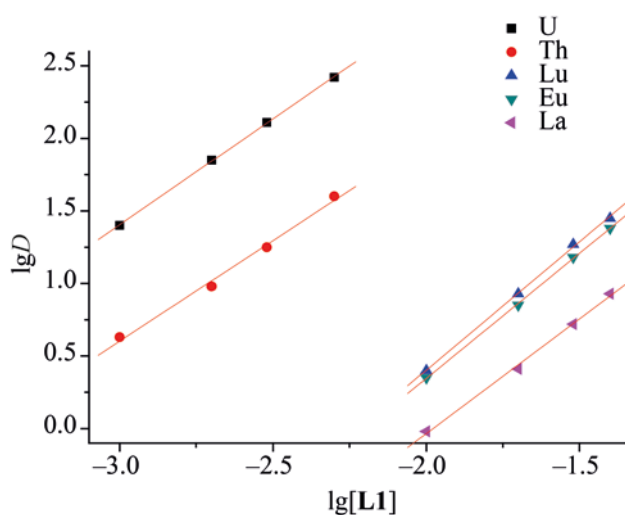


Рис. 5. Определение стехиометрического состава экстрагируемых лигандом **L1** комплексов в координатах метода разбавления. Состав (наклон прямой): 1.46 ± 0.02 (U); 1.38 ± 0.08 (Th); 1.58 ± 0.06 (La); 1.72 ± 0.02 (Eu); 1.77 ± 0.04 (Lu).

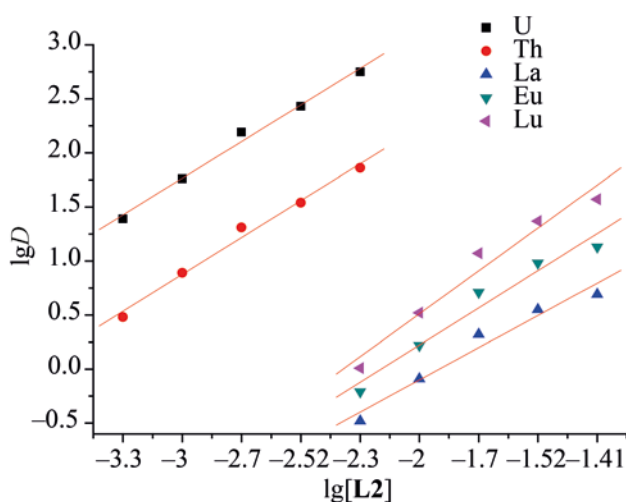


Рис. 6. Определение стехиометрического состава экстрагируемых лигандом **L2** комплексов в координатах метода разбавления. Состав (наклон прямой): 1.36 ± 0.02 (U); 1.37 ± 0.01 (Th); 1.32 ± 0.01 (La); 1.52 ± 0.02 (Eu); 1.76 ± 0.01 (Lu).

и их комплексов должны быть невелики и не объясняют найденные особенности извлечения f -элементов исследуемыми **L1**, **L2**.

Таким образом, разработаны подходы к синтезу тетрафосфорильных триподальных лигандов на платформе $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$. Синтезированы новые лиганды этого типа с разной длиной линкера. Состав и строение полученных соединений установлены методами элементного анализа, ИК и мультитядерной (^1H , ^{13}C , ^{31}P) ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Экстракционные свойства новых лигандов исследованы на примере извлечения микроколичеств f -элементов из водной фазы в 1,2-дихлорэтан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители квалификации ХЧ очищали по стандартным методикам [18]. Дейтерохлороформ (Acros) использовали без дополнительной очистки. Исходные фосфорилалканола $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 3, 4$) [19] и $(2\text{-НОС}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$ [20] синтезировали по литературным методикам. K_2CO_3 перед использованием прокаляли.

Спектры ЯМР (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) записаны на спектрометрах Bruker Avance 500 (рабочие ча-

стоты 500.13, 125.76, 202.46 МГц соответственно), Bruker Avance 400 (рабочие частоты 400.13, 100.61, 161.98 МГц соответственно) и Bruker Avance 300 (рабочие частоты 300.13, 75.47, 121.49 МГц соответственно). Спектры ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ записаны в JMOD режиме. Сигналы остаточных протонов и атомов углерода дейтерированного растворителя использованы в качестве внутренних стандартов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C . Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ получены относительно внешнего стандарта (85%-ная H_3PO_4). ИК спектры получены на FTIR спектрометре Bruker Tensor 37 для твердых образцов (таблетки с KBr) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Температуры плавления измеряли укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров. С, Н, N определяли на приборе Carlo Erba 1106, Р – по известной методике [21].

3-Бромпропилдифенилфосфиноксид. К раствору 0.85 г (3.3 ммоль) 3-дифенилфосфорилпропанола, 0.4 г (4 ммоль) Et_3N в 10 мл безводного CH_2Cl_2 по каплям добавляли при перемешивании и охлаждении 0.42 г (3.6 ммоль) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Полученную смесь перемешивали 1 ч, затем промывали водой (5×5 мл) и органический слой сушили

безводным Na_2SO_4 . Далее осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме и получали сырой 3-дифенилфосфорилпропилмезилат. К раствору мезилата в 10 мл CH_3CN , добавляли 0.32 г (3.6 ммоль) LiBr . Смесь нагревали 3 ч при перемешивании при 90°C . Удаляли растворитель при пониженном давлении, остаток растворяли в 10 мл CH_2Cl_2 и промывали водой (4×10 мл). Органический слой сушили Na_2SO_4 , осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси пентан– CH_2Cl_2 и получали 0.97 г (90.7%) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, т. пл. 88°C [22]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.10–2.25 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 2.36–2.49 м (2H, CH_2P), 3.47 т (2H, CH_2Br , $^3J_{\text{HH}}$ 6.2 Гц), 7.42–7.56 м (6H, *м-Н*, *п-Н*), 7.75 д. д. д (4H, *о-Н*, $^3J_{\text{PH}}$ 10.6, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $^4J_{\text{HH}}$ 1.2 Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 31.6 м. д. Найдено, %: С 55.73; Н 5.17; Р 9.51. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{POBr}$. Вычислено, %: С 55.75; Н 4.99; Р 9.58.

4-Бромбутилдифенилфосфиноксид. К раствору 0.76 г (2.8 ммоль) $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ и 0.34 г (3.4 ммоль) Et_3N в 10 мл безводного CH_2Cl_2 добавляли по каплям при перемешивании (1 ч) и охлаждении 0.35 г (3.08 ммоль) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Полученный раствор промывали водой (5×5 мл), органический слой сушили безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме и получали 4-дифенилфосфорилбутилмезилат. Далее мезилат растворяли в 7 мл CH_3CN , добавляли 0.27 г (3.08 ммоль) LiBr . Смесь нагревали 5 ч при перемешивании при 90°C . Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 10 мл CH_2Cl_2 и промывали водой (4×10 мл). Органический слой сушили Na_2SO_4 , осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси пентан– CH_2Cl_2 и получали 0.47 г (87.2%) $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, т. пл. $78\text{--}79^\circ\text{C}$ [22]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.76–1.90 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.98 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 2.26–2.35 м (2H, CH_2P), 3.38 т (2H, CH_2Br , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 7.43–7.58 м (6H, *м-Н*, *п-Н*), 7.70–7.78 м (4H, *о-Н*). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 34.0 м. д. Найдено, %: С 57.00; Н 5.36; Р 9.14. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{POBr}$. Вычислено, %: С 56.99; Н 5.38; Р 9.18.

Трис[2-(3'-дифенилфосфорилпропокси)фенил]фосфиноксид (L1). а. К раствору 2.60 г (10 ммоль) $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ и 1.52 г (15 ммоль)

Et_3N в 10 мл безводного CH_2Cl_2 добавляли по каплям при перемешивании (1 ч) и охлаждении 1.38 г (12 ммоль) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Полученный раствор промывали водой (5×5 мл) и сушили безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме и получали 0.47 г (95.9%) 3-дифенилфосфорилпропилмезилата. Мезилат растворяли в 60 мл безводного ДМФА, добавляли 4.15 г (30 ммоль) K_2CO_3 и 0.98 г (3 ммоль) трис-(2-гидроксифенил)фосфиноксида. Смесь нагревали при перемешивании при 95°C в течение 22 ч. Далее смесь разбавляли 20 мл воды и экстрагировали CH_2Cl_2 (4×25 мл), экстракт сушили Na_2SO_4 , и раствор упаривали досуха. Остаток сушили при 1 мм рт. ст. для удаления ДМФА, перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир– CH_2Cl_2 и получали 2.55 г (80.7%) соединения **L1**, т. пл. $139\text{--}140^\circ\text{C}$.

б. Смесь 0.13 г (0.4 ммоль) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, 0.54 г (4 ммоль) K_2CO_3 и 0.41 г (1.24 ммоль) трис-(2-гидроксифенил)фосфиноксида в 10 мл безводного ДМФА нагревали при перемешивании при $90\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Далее смесь разбавляли 20 мл воды и экстрагировали CH_2Cl_2 (4×25 мл), экстракт сушили Na_2SO_4 , и раствор упаривали досуха. Остаток сушили при 1 мм рт. ст. для удаления ДМФА, перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир– CH_2Cl_2 и получали 0.38 г (90.5%) соединения **L1**, т. пл. $139\text{--}140^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1177 (P=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.70–1.73 м (6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.08 д. т [6H, $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})$, $^3J_{\text{HH}}$ 10.4, $^2J_{\text{HP}}$ 16.0 Гц], 3.81 т (6H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 5.4 Гц), 6.58 т (3H, H^5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 6.68 д. д (3H, H^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.4, $^4J_{\text{HP}}$ 5.2 Гц), 7.13 т (3H, H^4 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Гц), 7.33–7.50 м (21H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{4'}$, $\text{H}^{5'}$, H^6), 7.54–7.68 м (12H, $\text{H}^{2'}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 21.26 д [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})$, $^2J_{\text{CP}}$ 3.1 Гц], 25.81 д [$\text{CH}_2\text{P}(\text{O})$, $^1J_{\text{CP}}$ 72.3 Гц], 67.95 д (OCH_2 , $^3J_{\text{CP}}$ 13.7 Гц), 111.76 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}}$ 6.4 Гц), 119.44 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 113.9 Гц), 120.48 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}}$ 12.6 Гц), 128.66 д ($\text{C}^{2'}$, $\text{C}^{6'}$, $^2J_{\text{CP}}$ 11.7 Гц), 130.78 д ($\text{C}^{3'}$, $\text{C}^{5'}$, $^3J_{\text{CP}}$ 9.6 Гц), 131.78 д ($\text{C}^{4'}$, $^4J_{\text{CP}}$ 2.5 Гц), 132.41 д ($\text{C}^{1'}$, $^1J_{\text{CP}}$ 99.1 Гц), 133.76 (C^4), 134.57 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}}$ 9.2 Гц), 160.39 (C^2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 24.93, 32.88. Найдено, %: С 71.76; Н 5.99; Р 11.80. $\text{C}_{63}\text{H}_{60}\text{O}_7\text{P}_4$. Вычислено, %: С, 71.86; Н, 5.74; Р, 11.77.

Трис[2-(3'-дифенилфосфорилбутокси)фенил]фосфиноксид (L2). а. К раствору 0.38 г

(1.39 ммоль) $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ и 0.21 г (2 ммоль) Et_3N в 10 мл безводного CH_2Cl_2 добавляли по каплям 0.18 г (1.52 ммоль) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ и перемешивали 30 мин. Полученный раствор промывали водой (6×5 мл) и сушили безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Получали 0.47 г (95.9%) 4-дифенилфосфорилбутилметилата. Мезилат растворяли в 20 мл безводного ДМФА, добавляли 0.64 г (4.5 моль) K_2CO_3 и 0.14 г (0.5 ммоль) трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида. Смесь нагревали при перемешивании при 95–100°C в течение 24 ч. Далее удаляли растворитель при пониженном давлении, остаток растворяли в CH_2Cl_2 и промывали водой (3×10 мл). Органический слой сушили Na_2SO_4 , осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир– CH_2Cl_2 и получали 0.34 г (62.5%) соединения **L2**, т. пл. 144°C.

б. Смесь 1.25 г (3.7 ммоль) $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, 1.66 г (12 ммоль) K_2CO_3 и 0.39 г (1.2 ммоль) трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида в 10 мл безводного ДМФА нагревали и перемешивали при 95–100°C в течение 9 ч. Далее смесь разбавляли 20 мл воды и экстрагировали CH_2Cl_2 (4×25 мл), экстракт сушили Na_2SO_4 и раствор упаривали досуха. Остаток сушили при 1 мм рт. ст. для удаления ДМФА, перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир– CH_2Cl_2 и получали 1.3 г (75.6%) соединения **L2**, т. пл. 144°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1181 (P=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.39 уш. с (12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.00–2.15 м (6H, CH_2P), 3.70 уш. с (6H, CH_2O), 6.74 д. д (3H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} 7.2$, $^4J_{\text{HP}} 5.2$ Гц), 6.80 т (3H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} 7.2$ Гц), 7.31 т (3H, H^4 , $^3J_{\text{HH}} 7.8$ Гц), 7.34–7.55 м (18H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{4'}$, $\text{H}^{5'}$, H^6), 7.66 д. д (12H, $\text{H}^{2'}$, $\text{H}^{6'}$, $^3J_{\text{HH}} 8.2$, $^4J_{\text{HP}} 11.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 18.05 д ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$, $^2J_{\text{CP}} 5.7$ Гц), 28.98 д (CH_2P , $^1J_{\text{CP}} 115.7$ Гц), 29.57 д ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{CP}} 21.4$ Гц), 67.58 (CH_2O), 111.63 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}} 6.2$ Гц), 120.10 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}} 12.9$ Гц), 120.791 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}} 109.2$ Гц), 128.60 д ($\text{C}^{2'}$, $\text{C}^{6'}$, $^2J_{\text{CP}} 11.6$ Гц), 130.65 д ($\text{C}^{3'}$, $\text{C}^{5'}$, $^3J_{\text{CP}} 9.4$ Гц), 131.66 д ($\text{C}^{4'}$, $^4J_{\text{CP}} 4.4$ Гц), 132.79 д ($\text{C}^{1'}$, $^1J_{\text{CP}} 98.0$ Гц), 133.10 (C^4), 134.03 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}} 8.5$ Гц), 160.52 (C^2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 25.17, 32.83. Найдено, %: C 72.59; H 6.11; P 11.10. $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{O}_7\text{P}_4$. Вычислено, %: C 72.39; H 6.07; P 11.31.

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker ApexII при 120.0(2) К. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных. Монокристалл дигидрата **L1**·2H₂O был получен при перекристаллизации соединения из MeCN. Кристаллы $\text{C}_{63}\text{H}_{64}\text{O}_9\text{P}_4$ (M 1089.02) триклинные (пространственная группа $P2_1$), Z 2, a 13.078(2), b 15.663(2), c 15.833(3) Å, α 65.489(5), β 70.015(4), γ 72.697(5)°, V 2719.3(8) Å³, $d_{\text{выч}}$ 1.330 г/см³, μ 0.198 мм⁻¹. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [23]. Структура расшифрована методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [24], и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [25] по F^2 по всем данным с помощью программы OLEX2 [26]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели *наездника* с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ или $1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$, где $U_{\text{eq}}(\text{X})$ – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода. Факторы расходимости составили R_1 0.0616 (для 9408 наблюдаемых отражений), wR_2 0.1531, GOF 0.976 (для 16630 независимых отражений, R_{int} 0.074). Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2249571).

Исследование экстракции. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан квалификации ХЧ без дополнительной очистки. Соли $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ч), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ч), $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) и NH_4NO_3 (ХЧ) использовали без дополнительной очистки. Содержание воды ($x = 3$) в коммерческом препарате нитрата лютеция определяли экспериментально. Растворы экстрагентов готовили по точной навеске. Исходные водные растворы нитратов металлов готовили растворением соответствующих солей в воде с последующим добавлением NH_4NO_3 . Исходная концентрация ионов металлов – 4×10^{-6} М., концентрация NH_4NO_3 – 3 М. Методика проведения эксперимента описана в работе [27]. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали, как

отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах ($D_M = [M_{\text{org}}]/[M_{\text{aq}}]$). Погрешность определения D_M составляла не больше 5%.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кудрявцев Игорь Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4324-8001>

Матвеева Анна Григорьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5953-6518>

Вологжанина Анна Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6228-303X>

Брель Валерий Кузьмич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4645-3251>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-03-2023-642).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A., Samsonenko D.G., Rakhmanova M.I., Davydova M.P., Yzhikova K.M. // *J. Struct. Chem.* 2021. Vol. 62. N 2. P. 265. doi 10.1134/S0022476621020116
2. Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G., Komarov V.Yu., Rogovoy M.I., Davydova M.P. // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. N 13. P. 13869. doi 10.1039/d1nj02441h
3. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 12. С. 2416; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin D.V., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. Vol. 70. N 12. P. 2416
4. Чмутова М.К., Иванова Л.А., Бодрин Г.В., Поликарпов Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 1994. Т. 36. № 4. С. 320; Chmutova M.K., Ivanova L.A., Bodrin G.V., Polikarpov Yu.M., Myasoedov B.F. // *Radiokhimiya.* 1994. Vol. 36. N 4. P. 320.
5. Чмутова М.К., Матросов Е.И., Иванова Л.А., Бодрин Г.В., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // *Радиохимия.* 1993. Т. 35. № 1. С. 70; Chmutova M.K., Matrosov E.I., Ivanova L.A., Bodrin G.V., Myasoedov B.F., Kabachnik M.I. // *Radiokhimiya.* 1993. Vol. 35. N 1. P. 70.
6. Lees A.M.J., Platt A.W.G. // *Polyhedron.* 2005. Vol. 24. N 3. P. 427. doi 10.1016/j.poly.2004.12.003
7. Deb B., Sarmah B.J., Borah B.J., Dutta D.K. // *Spectrochim. Acta (A).* 2009. Vol. 72. N 2. P. 339. doi 10.1016/j.saa.2008.09.018
8. Писарева С.А., Петровский П.В., Лысенко К.А., Антипин М.Ю., Нуфантьев Э.Е. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 9. С. 1926; Pisareva S.A., Petrovskii P.V., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Nifant'ev E.E. // *Russ. Chem. Bull.* 2004. Vol. 53. N 9. P. 2008. doi 10.1007/s11172-005-0063-4
9. Reinoso-Garcia M.M., Janczewski D., Reinhoudt D.N., Verboom W., Malinowska E., Pietrzak M., Hill C., Baca J., Gruner B., Seluckye P., Gruttner C. // *New J. Chem.* 2006. Vol. 30. N 10. P. 1480. doi 10.1039/b600412a
10. Sharova E.V., Artyushin O.I., Turanov A.N., Karandashev V.K., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Odinets I.L. // *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. Vol. 10. N 1. P. 146. doi 10.2478/s11532-011-0124-5
11. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // *Радиохимия.* 2002. Т. 44. № 1. С. 26; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // *Radiochemistry.* 2002. Vol. 44. N 1. P. 26. doi 10.1023/A:1014819016497
12. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // *ЖНХ.* 2014. Т. 59. № 8. С. 1116; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. N 8. P. 891. doi 10.1134/S0036023614080208
13. Gusarova N.K., Kuimov V.A., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. // *Tetrahedron.* 2012. Vol. 68. N 45. P. 9218. doi 10.1016/j.tet.2012.08.091
14. Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Baulina T.V., Vavina A.V., Sukat G.Ya., Matveev S.V., Godovikov I.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // *Polyhedron* 2018. Vol. 142. P. 71. doi 10.1016/j.poly.2017.12.025
15. Kudryavtsev I.Y., Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G., Baulina T.V., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // *Monatsh. Chem.* 2020. Vol. 151. N 11. P. 1705. doi 10.1007/s00706-020-02702-6
16. Быховская О.В., Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Вологжанина А.В., Матвеев С.В., Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Брель В.К. // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 12. С. 1885; Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Brel V.K. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 12. P. 2400. doi 10.1134/S1070363219120120
17. Matveeva A.G., Bykhovskaya O.V., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Aysin R.R., Matveev S.V., Godovi-

- kov I.A., Kudryavtsev I.Y., Baulina T.V., Brel V.K. // Mendeleev Commun. 2022. Vol. 32. N 5. P. 588. doi 10.1016/j.mencom.2022.09.006*
18. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* Purification of laboratory chemicals. New York: Elsevier, 2009. 752 p. doi 10.1134/S0044460X1809024X
19. *Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I. // Synthesis. 1986. N 3. P. 198. doi 10.1055/s-1986-31510*
20. *Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Хрусталеv В.Н., Петровский П.В., Пасечник М.П., Нифантьев Э.Е. // Докл. АН 2013. Т. 448. № 6. С. 657. doi 10.7868/S0869565213060121; Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Khrustalev V.N., Petrovskii P.V., Pasechnik M.P., Nifant'ev E.E. // Doklady Chem. 2013. Vol. 448. N 2. P. 55. doi 10.1134/S0012500813020092*
21. *Гельман Н.Е., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Купаренко Л.М.* Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
22. *Рагулин В.В. // ЖОХ. 2012. Т. 82. № 12. С. 1973; Ragulin V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 12. P. 1928. doi 10.1134/S1070363212120055*
23. SADABS. BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
24. *Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370*
25. *Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218.*
26. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726*
27. *Матвеева А.Г., Баулина Т.В., Кудрявцев И.Ю., Пасечник М.П., Айсин Р.Р., Быховская О.В., Годовикова М.И., Матвеев С.В., Туранов А.Н., Карандашев В.К., Брель В.К. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 12. С. 1939; Matveeva A.G., Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Aysin R.R., Bykhovskaya O.V., Godovikova M.I., Matveev S.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 12. P. 2338. doi 10.1134/S107036322012018X*

Synthesis and Extraction Properties of Tripodal Tetraphosphoryl Ligands on the Triphenylphosphine Oxide Platform

**T. V. Baulina^{a,*}, I. Yu. Kudryavtsev^a, M. P. Pasechnik^a, A. G. Matveeva^a, S. V. Matveev^a,
A. V. Vologzhanina^a, A. N. Turanov^b, V. K. Karandashev^{c,d}, and V. K. Brel^a**

^a *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^b *Institute of Solid-State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^c *Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^d *National University of Science and Technology MISiS, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: zaq@ineos.ac.ru

Received May 16, 2023; revised June 29, 2023; accepted July 2, 2023

New tetraphosphoryl tripodal ligands on the triphenylphosphine oxide platform [2-Ph₂P(O)(CH₂)_nOC₆H₄]₃PO with different linker length (*n* = 3, 4) were synthesized. Composition and structure were found by elemental analysis, IR, multinuclear (¹H, ¹³C, ³¹P) NMR spectroscopy, and X-ray diffraction. Extraction properties of the ligands were studied by the example of recovery of micro amounts of *f*-block elements from aqueous phase to 1,2-dichloroethane.

Keywords: tripodal tetraphosphoryl ligands, functionalized phosphine oxides, extraction