

УДК 547.241

## СИНТЕЗ 2,3,5,6-ТЕТРАКИС(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)- ПИРИДИНА – N,O-ДОНОРНОГО ЛИГАНДА НОВОГО ТИПА С НЕОБЫЧНЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

О. И. Артюшин, А. В. Вологжанина, В. К. Брель\*

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,  
ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия  
\*e-mail: v\_brel@mail.ru*

Поступило в Редакцию 23 октября 2020 г.  
После доработки 1 ноября 2020 г.  
Принято к печати 11 ноября 2020 г.

Разработан простой и эффективный метод синтеза нового N,O-донорного лиганда – 1,2,4,5-тетра(дифенилфосфинил)пиридина, и изучены его комплексообразующие свойства с нитратом уранила. Строение комплекса установлено методом рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** синтез лигандов, комплексообразование, N,O-донорные лиганды, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0044460X21040235

N,O-Донорные лиганды, основу которых составляют N-содержащие гетероциклические соединения (пиридины, триазины, триазолы, тетразолы и т. д.) с привитыми к ним карбонильными и, особенно, фосфорильными группами, в настоящее время широко применяются для разделения актинидов и лантанидов при переработке отработанного ядерного топлива [1]. Особый интерес среди них на сегодняшний момент представляют 2,6-бис(дифенилфосфинил)пиридин и его ближайшие аналоги, которые проявили уникально высокую Am/Cm селективность [2]. Вместе с тем, синтез подобных соединений весьма непрост и предполагает использование палладий-катализируемого кросс-сочетания [3].

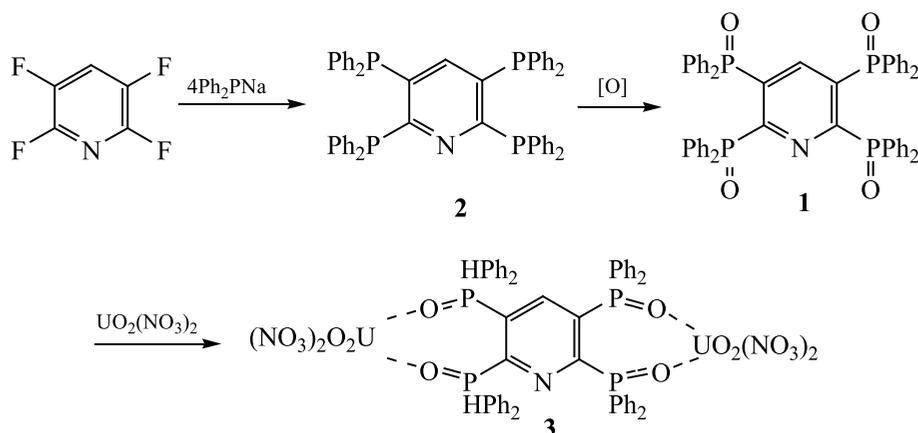
Ранее нами был разработан простой и эффективный метод синтеза 1,2,4,5-тетраakis(дифенилфосфинил)бензола, проявившего высокую экстракционную способность при извлечении актиноидов

и лантаноидов из азотнокислых растворов [4]. В настоящей работе нами синтезирован новый представитель N,O-донорных лигандов – 2,3,5,6-тетраakis(дифенилфосфинил)пиридин **1**, и показано, что при комплексообразовании с уранилнитратом он ведет себя необычным образом, давая комплекс **3** островного димерного строения (схема 1).

Синтез соединения **1** осуществлен разработанным нами методом, исходя из 2,3,5,6-тетрафторпиридина, при этом в качестве промежуточного продукта был получен 2,3,5,6-тетраakis(дифенилфосфино)пиридин **2**, представляющий самостоятельный интерес.

Для подтверждения состава и определения строения комплекса **3** медленной кристаллизацией из смеси  $\text{CHCl}_3$ –MeCN были получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (см. рисунок). Кристаллы, полученные на границе двух фаз, содержат комплекс состава

Схема 1.

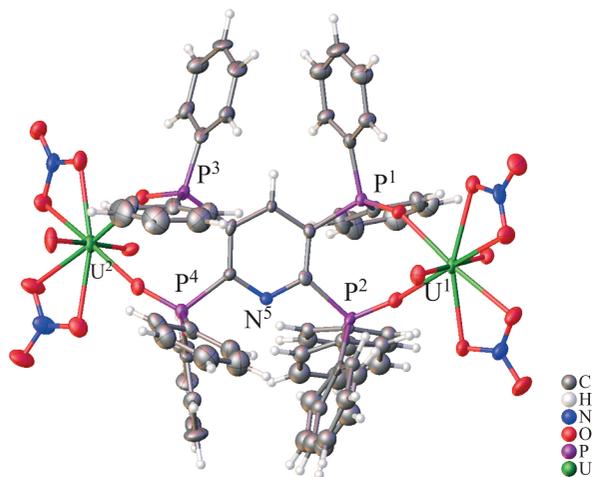


$[(UO_2)_2(tpp)(NO_3)_4]$  и молекулы обоих растворителей. Молекула *tpp* является тетраденатным мостиково-хелатным лигандом между двумя катионами уранила, при этом в образовании координационных связей участвуют все атомы кислорода, но не атом азота. Нитрат-анионы являются биденатно-хелатными лигандами по отношению к катиону, так что атомы урана(VI) имеют координационное число 8, а координационный полиэдр  $U^{VI}O_8$  имеет форму гексагональной бипирамиды, в аксиальных положениях которой находятся атомы кислорода катиона  $UO_2^{2+}$ . Катионы уранила равноплечны [ $r(U=O)$  1.749(6)–1.773(6) Å], линейны [угол  $O=U=O$  составляет 177.9(3)–179.7(3)°] и примерно параллельны друг другу [угол между ними составляет

13.4(2)°]. Комплекс имеет островное димерное строение. Соседние фосфорильные группы расположены по одну сторону относительно плоскости пиридинского фрагмента, а противоположные – по разные стороны. Экваториальные плоскости координационных полиэдров расположены под углами 49(1) и 50(2)° к плоскости, образованной четырьмя атомами фосфора и пиридином. Можно предположить, что конформация комплекса стабилизирована контактами  $C-H \cdots \pi$  и  $\pi \cdots \pi$  с участием фенильных колец, при этом электронная пара атома азота пиридина экранирована фенильными кольцами, что затрудняет возможность ее участия в растворах в образовании водородных связей.

2,3,5,6-Тетрафторпиридин, дифенилфосфин, гексагидрат нитрата уранила – коммерческие продукты. ТГФ абсолютировали кипячением с бензофенилкетилнатрием, все реакции проводили в атмосфере сухого аргона.

**2,3,5,6-Тетракис(дифенилфосфино)пиридин (2).** К раствору 3.06 г (16.4 ммоль) дифенилфосфина в 50 мл ТГФ добавляли 0.378 г (16.4 ммоль) натрия, раскатанного в фольгу, и перемешивали 4 ч до полного его растворения. К полученному раствору при охлаждении до  $-20^\circ\text{C}$  прибавляли по каплям 0.495 г (3.28 ммоль, 80% от теории) 2,3,5,6-тетрафторпиридина. Полученную смесь перемешивали при этой температуре 1 ч, затем 4 ч при  $20^\circ\text{C}$  и 3 ч при  $60^\circ\text{C}$ . После охлаждения до  $20^\circ\text{C}$  прибавляли последовательно 3 мл метанола и 50 мл воды, затем растворители отгоняли в вакууме до половины первоначального объема. Желтый осадок отфильтровывали и промывали водой



Общий вид молекулы комплекса  $[(UO_2)_2(tpp)(NO_3)_4]$  в кристалле (CCDC 2039621).

(2×50 мл), сушили в вакууме и перекристаллизовывали из смеси этанол–хлороформ (1:1). Выход 2.2 г (82%), т. пл. 235–236°C, желтоватые кристаллы. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 510 ср, 592 ср, 693 с, 742 с, 1354 ср, 1435 ср, 1480 ср, 1584 сл. Спектр ЯМР  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 6.83 с (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 6.96 д и 6.97 д (2×8H, *o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 7.06 т и 7.10 т (2×8H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 7.20 т (8H, *n*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 127.60 д и 128.33 д (*m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  7.4 Гц), 128.07 и 128.57 (*n*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 133.70 д и 134.40 д (*o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  20.0 Гц), 135.35 д и 135.40 д (*unco*- $\text{C}_{\text{Ph}}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  11.3 Гц), 135.93 д и 135.98 д (*unco*- $\text{C}_{\text{Ph}}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  8.0 Гц), 140.69 д. д ( $\text{C}^3$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  38.2,  $^2J_{\text{PC}}$  18.6 Гц), 144.48 т ( $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  6.9 Гц), 166.66 д. д ( $\text{C}^2$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  31.0,  $^2J_{\text{PC}}$  10.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: -16.90 д и -11.40 д ( $^3J_{\text{PP}}$  136.0 Гц). Масс-спектр (ESI-HRMS),  $m/z$ : 816.2268 [ $\text{C}_{53}\text{H}_{41}\text{NP}_4 + 3\text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено: 816.2262).

**2,3,5,6-Тетракис(дифенилфосфинил)пирин (1).** К раствору 1.16 г (1.42 ммоль) фосфина **2** в 20 мл хлороформа при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям 1 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  (8.82 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч, затем прибавляли 20 мл воды. Органический слой отделяли и упаривали досуха в вакууме. Остаток выдерживали в вакууме 0.1 мм рт. ст. при 80°C до постоянной массы. Выход 1.25 г (100%), т. пл. 305–306°C, бесцветные кристаллы. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 533 ср, 562 с, 599 ср, 694 ср, 723 ср, 1119 ср, 1206 ср (P=O), 1438 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.21 т и 7.23 т (2×8H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 7.38 т и 7.47 т (2×4H, *n*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 7.10 д и 7.53 д (2×8H, *o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 8.39 с (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 127.98 д и 128.12 д (*m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  6.4 Гц), 130.90 д (*unco*- $\text{C}_{\text{Ph}}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  104.0 Гц), 131.42–131.64 м (*o,n*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 131.80 д (*o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  11.0 Гц), 131.68 д (*unco*- $\text{C}_{\text{Ph}}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  110.0 Гц), 136.20 д. д. д ( $\text{C}^3$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  59.0,  $^2J_{\text{PC}}$  14.0,  $^4J_{\text{PC}}$  3.0 Гц), 149.30 т. т ( $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = ^3J_{\text{PC}} = 6.5$  Гц), 161.66 д. д. д ( $\text{C}^2$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  82.0,  $^2J_{\text{PC}}$  10.5,  $^4J_{\text{PC}}$  6.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 27.30 д и 24.46 д ( $^3J_{\text{PP}}$  4.4 Гц). Масс-спектр (ESI-HRMS),  $m/z$ : 880.2056 [ $\text{C}_{53}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{P}_4$ ]<sup>+</sup> (вычислено: 880.2058).

**Комплекс 2,3,5,6-тетракис(дифенилфосфинил)пиридина с нитратом уранила (3).** В пробирку диаметром 2 см и высотой 10 см последо-

вательно осторожно помещали растворы 0.1 г (0.11 ммоль) фосфиноксида **1** в 3 мл хлороформа и 0.114 г (0.23 ммоль) гексагидрата уранилнитрата в 3 мл ацетонитрила и оставляли на 4 сут при 20°C. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме. Выход 0.189 г (100%), т. разл. 440°C, желто-зеленые кристаллы. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 939 ср ( $\text{UO}_2$ ), 1029 ср, 1282 ср, 1491 ср, 1520 ср ( $\text{NO}_3$ ), 1172 ср (P=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.14 уш. с (8H, *n*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.36 уш. с и 7.43 уш. с (2×8H, *o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.50–7.80 м (16H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 8.24 уш. с (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 42.97 уш. с и 44.23 уш. с (2×2P). Найдено, %: С 36.74; Н 2.57; N 4.03.  $\text{C}_{53}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_{20}\text{P}_4\text{U}_2 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . Вычислено, %: С 36.79; Н 2.48; N 4.59.

ИК спектры записывали в таблетках KBr на спектрометре FT IR Bruker Tensor 37 с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне 4000–400  $\text{см}^{-1}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  регистрировали на спектрометре Bruker AV-400 (400.13 и 161.97 МГц соответственно) в растворах  $\text{CDCl}_3$  и ДМФА- $d_7$ . Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе Bruker AV-600 (150.925 МГц) в тех же растворителях в режиме JMODECHO. В качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы растворителей, для спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  в качестве внешнего стандарта использовали 85%-ный раствор фосфорной кислоты.

**Рентгеноструктурный анализ** соединения  $3 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{MeCN}$  выполнен на дифрактометре Bruker Apex 2 с CCD-детектором с использованием  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения. При 120.0(2) К структура состава  $\text{C}_{55.5}\text{H}_{44}\text{Cl}_{4.5}\text{N}_{5.5}\text{O}_{20}\text{P}_4\text{U}_2$  ( $M$  1867.42) моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $a$  15.8382(12),  $b$  23.5747(17),  $c$  19.4048(14) Å,  $\beta$  110.601(1)°,  $V$  6782.1(9) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4,  $d_{\text{выч}}$  1.829 г/см<sup>3</sup>. Поглощение учтено эмпирически. Структура расшифрована с помощью программы SHELXT [5] и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программ SHELXL [5] и OLEX2 [6]. Атомы водорода найдены геометрически и уточнены в модели *наездника*. Параметры уточнения:  $R_1$  0.0727 (по 12540 наблюдаемым отражениям) и  $wR_2$  0.1580 (по 20702 независимым отражениям [ $R_{\text{int}}$  0.1217]), GOF 1.098. Результаты

РСА зарегистрированы в Кембриджском центре структурных данных (CCDC 2039621).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00329). Регистрация спектров ЯМР выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bhattacharyya A., Ansari S.A., Matveev P.I., Zakirova G.G., Borisova N.E., Petrov V.G., Sumyanova T., Verma P.K., Kalmykov S.N., Mohapatra P.K.* // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 16279. doi 10.1039/c9dt033422f
2. *Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G., Zakirova G.G., Petrov V.G., Belova E.V., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F.* // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 2554. doi 10.1039/c8dt04729d
3. *Zakirova G.G., Mladentsev D. Yu., Borisova N.E.* // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. P. 3415. doi 10.1016/j.tetlet.2017/07/055
4. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Brel V.K.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. N 2. P. 166. doi 10.1080/07366299.2019.1708001
5. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614026540
6. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. Pt 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

## Synthesis of 2,3,5,6-Tetra(diphenylphosphinyl)pyridine – *N,O*-Donor Ligand of a New Type with Unusual Complexing Properties

O. I. Artyushin, A. V. Vologzhanina, and V. K. Brel\*

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*  
\*e-mail: v\_brel@mail.ru

Received October 23, 2020; revised November 1, 2020; accepted November 11, 2020

A simple and effective method was proposed for the synthesis of a new *N,O*-donor ligand – 1,2,4,5-tetrakis(diphenylphosphinyl)pyridine, and its complexing properties with uranyl nitrate were studied. Structure of the complex was established using single crystal X-ray diffraction analysis.

**Keywords:** ligand synthesis, complexation, *N,O*-donor ligands, X-ray diffraction analysis