

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Авакян Нанэ Арменовна

**4,7-Функционализованные 1,10-фенантролин-2,9-диамины:
перспективные лиганды для связывания f -элементов**

1.4.3. – Органическая химия

Диссертационная работа
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Ненайденко В. Г.

Москва – 2024

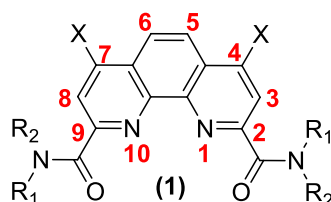
Оглавление

1. Введение.....	3
2. Литературный обзор.....	8
2.1. Методы конструирования фенантролинового ядра.....	8
2.1.1 Методы получения замещенных и незамещенных фенантролинов.....	9
2.1.2 Методы функционализации и модификации фенантролинового ядра.....	14
2.1.3 Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.....	30
2.2. Жидкостная экстракция N-донорными лигандами.....	34
2.2.1 Применение диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты в качестве экстрагентов для разделения <i>f</i> -элементов.....	41
2.3. Координационная химия диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.....	46
2.4. Выводы по литературному обзору.....	55
3. Обсуждение результатов.....	56
3.1. Синтез незамещенных и 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов.....	56
3.2. Синтез 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов.....	59
3.3. Гидролиз диамидов по связям C-F, C-Cl. Синтез оксо-производных и их строение.....	64
3.4. Изучение таутомерии оксо-диамидов.....	69
3.5. Квантово-химическое моделирование механизма гидролиза по связи C-Hal.....	72
3.6. Синтез новых 4,7-дифункционализированных 1,10-фенантролин-2,9-диамидов.....	74
3.7. Экстракционные свойства и координационная химия.....	81
3.7.1. Экстракционные свойства N,N'-диалкил-N,N'-диарилзамещенных диамидов.....	81
3.7.2. Экстракция уранилнитрата N,N'-диалкил-N,N'-диарилзамещенными диамидами.....	84
3.7.3. Экстракционные свойства 7-фтор-4-замещенных диамидов.....	86
3.7.4. Координационные свойства 4,7-дифторфенантролиндиамидов.....	88
3.7.5. Влияние заместителей в 4,7-положениях фенантролиндиамидов на структуру комплексов с нитратом лютеция.....	90
3.7.6. Координационные свойства 4-оксо-7-замещенных диамидов.....	95
4. Экспериментальная часть.....	103
4.1. Материалы, методы и оборудование.....	103
4.2. Синтез исходных реагентов.....	105
4.3. Синтез 1,10-фенантролин-2,9-диамидов.....	110
4.4. Синтез комплексных соединений.....	131
5. Заключение.....	138
6. Приложение А.....	139
7. Список литературы.....	143

1. Введение

1,10-Фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота и ее диамиды представляют собой важный класс N,N',O,O'-тетрадентатных лигандов. Такие лиганды, согласно концепции Пирсона, содержат как «жесткие» координационные центры (карбонильные атомы кислорода), так и «мягкие» донорные координационные центры (гетероциклические атомы азота). Обладая умеренной основностью Бренстеда, но высокой основностью Льюиса, эти лиганды способны эффективно связываться с катионами металлов в сильно кислых средах и образовывать стабильные комплексы с катионами *d*- и *f*-элементов, которые растворимы в полярных органических растворителях. Экстракционные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты в настоящее время находятся в стадии тщательного изучения. Варьируя заместители при амидных атомах азота и вводя различные функциональные группы в ядро фенантролина, можно настраивать такие свойства лигандов как их основность (нуклеофильность), липофильность, устойчивость к радиолитическому распаду, а также влиять на степень извлечения и селективность связывания катиона конкретного металла. Отдельный интерес вызывают функционализированные несимметрично-замещенные 1,10-фенантролин-2,9-диамиды в связи с возможным появлением интересных люминесцентных свойств у таких лигандов и их комплексных соединений с различными металлами.

Актуальность. Разработка высокоселективных лигандов для разделения *f*-элементов является актуальной задачей. Такие лиганды остро необходимы в производстве высокочистых редкоземельных элементов (РЗЭ), без которых невозможно существование и развитие инновационных технологий в энергетике, электронике, транспорте, системах связи и многих других важнейших областях современной техники. Использование таких лигандов лежит в основе экстракционных технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в ядерной энергетике. Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (1) представляют собой один из наиболее перспективных классов лигандов для решения таких задач.



Введение заместителей в различные положения фенантролинового остова, а также варьирование структуры амидных заместителей позволяет осуществлять настройку свойств таких лигандов под требования конкретной задачи, например, селективного экстракционного разделения *f*-элементов. Данное направление является областью острой конкуренции и активно развивается в

научных коллективах Китая, Японии, США, Германии, Индии, Великобритании, Франции и России.

Степень разработанности темы. Опубликовано большое количество работ, посвященных синтезу и изучению свойств замещенных фенантролинов и их комплексных соединений. Однако для диамидов (**1**) описаны только соединения, несущие одинаковые функциональные группы в положениях 4- и 7- гетероциклического остова. В качестве экстрагентов для разделения *f*-элементов изучены лишь 4,7-дихлор- и 4,7-диалкоксипроизводные этого типа. Общие методы функционализации диамидов (**1**) по положениям 4 и 7, в том числе позволяющие вводить в эти положения различные заместители, различающиеся по электронным свойствам, не разработаны. Диамиды (**1**) и их комплексы с переходными металлами применяются в катализе и исследуются в качестве хемосенсоров.

Цель исследования. Разработка удобного метода синтеза 4,7-замещенных 1,10-фенантролин-2,9-диамидов (**1**) как симметричного, так и несимметричного строения, в том числе содержащих в этих положениях разные заместители, отличающиеся по электронным свойствам, исследование их структуры и координационных свойств как лигандов по отношению к *f*-элементам.

В соответствии с целью исследования решались следующие **задачи**:

- 1) синтезировать модельные диамиды (**1**), включая 4,7-дихлорзамещённые представители;
- 2) разработать методы введения атомов фтора в 4 и 7 положения фенантролинового остова диамидов (**1**);
- 3) изучить гидролитическую стабильность полученных 4,7-дигалогензамещённых диамидов (**1**) экспериментальными методами и методами квантово-химического моделирования;
- 4) исследовать возможность нуклеофильного замещения атомов фтора, связанных с фенантролиновым остовом, на функциональные группы различного строения и природы;
- 5) синтезировать широкий круг производных диамидов (**1**) симметричного и несимметричного строения с различными функциональными группами в 4 и 7 положениях, изучить особенности строения и реакционную способность таких соединений;
- 6) синтезировать серию комплексов новых лигандов с нитратами лантаноидов и изучить их структуру в растворах и в твердом виде физико-химическими методами, включая РСА;
- 7) исследовать экстракционные свойства 4,7-дизамещённых фенантролиндиамидов по отношению к *f*-элементам.

Объектами исследования являются диамиды (**1**), в том числе их 4,7-функциональные производные, а также их комплексы с нитратами лантаноидов и актиноидов.

Предметом исследования являются синтез, строение и химические свойства 4,7-функциональных производных диамидов (**1**), их координационная химия и экстракционные свойства по отношению к актиноидам и лантаноидам.

Научная новизна. Разработан новый препаративный метод синтеза 4,7-функциональных производных 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов, получен широкий набор новых соединений этого типа, исследовано их строение в твердом виде и в растворах, а также реакционная способность, включая координационные свойства по отношению к *f*-элементам. Получены новые комплексы диамидов (**1**) с нитратами лантаноидов и изучено их строение.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что разработанный новый метод синтеза 4,7-функциональных производных 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов (**1**) открывает путь к новым соединениям, содержащим в положениях 4 и 7 фенантролинового ядра заместители практически любой природы. Эти вещества существенно расширяют круг потенциальных экстрагентов для извлечения и разделения *f*-элементов при переработке ОЯТ и комплексов переходных металлов для их применения в катализе и в дизайне люминофоров.

Методология диссертационного исследования основана на сочетании методов органического синтеза и координационной химии с современными физико-химическими методами и методами квантово-химического моделирования.

Положения, выносимые на защиту.

- замещение атомов хлора в 4- и 7-положениях диамидов (**1**) на фтор протекает в относительно мягких условиях и с высокими выходами приводит к соответствующим фторпроизводным;
- фторпроизводные диамидов (**1**) вступают в реакции ароматического нуклеофильного замещения с различными нуклеофилами значительно легче и в более мягких условиях, чем соответствующие хлорпроизводные, что позволяет вводить в положения 4 и 7 фенантролинового остова заместители практически любой природы;
- гидролиз 4,7-дигалогензамещённых диамидов (**1**) по связям C-X (X = F, Cl) представляет собой первый или один из первых примеров реакций S_NAr , которая катализируется кислотой. Она протекает как кинетически контролируемый процесс;
- образующиеся в этой реакции 4-гидрокси и 4,7-дигидрокси диамиды (**1**) существуют в растворах в виде наиболее стабильных 4-оксо-таутомеров и 7-гидрокси-4-оксо-таутомеров, соответственно;
- 4-оксо-таутомеры и 7-гидрокси-4-оксо-таутомеры диамидов (**1**) при образовании комплексов с катионами лантаноидов перегруппировываются в 4-гидрокси и 4,7-дигидрокси диамиды;
- при экстракции урана из азотнокислых растворов в полярные растворители 4,7-дихлорзамещённые диамиды (**1**) способны образовывать с $UO_2(NO_3)_2$ помимо нейтральных комплексов (**1**) $UO_2(NO_3)_3$ также комплексы стехиометрии 1:2, имеющие строение тесных ионных пар $\{[UO_2(1)NO_3]^+[UO_2(NO_3)_3]^{-}\}$, что приводит к «сверхэкстракции» урана.

Личный вклад автора. Соискатель осуществлял сбор и анализ литературы по теме, участвовал в постановке задачи и разработке плана исследований, лично выполнил всю экспериментальную работу по синтезу лигандов и комплексов лантаноидов, анализу и интерпретации данных физико-химических исследований (ЯМР, ИК, HRMS), участвовал в обработке рентгеноструктурных данных (РСА), выполнял квантово-химические расчеты. Экстракционные эксперименты были выполнены сотрудниками и аспирантами кафедры радиохимии химического факультета МГУ в рамках совместной научной программы по разработке высокоселективных экстрагентов для выделения и разделения лантаноидов и актиноидов. Соискатель принимал активное участие в обсуждении и интерпретации результатов этих экспериментов, на основании которых планировались синтезы новых соединений, выполненные затем лично соискателем. Соискатель выполнил основную работу по подготовке материалов для публикации в научных журналах, включая написание, редактирование текстов рукописей, обсуждение результатов и экспериментальной части.

Публикации. По материалам работы опубликованы 6 печатных работ: 6 статей в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных диссертационным советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на Всероссийской научной конференции "Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней" WSOC 2022 (Лоо, Сочи, 2022); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023); Всероссийской научной конференции "Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней" WSOC 2023 (Домбай, 2023).

Объем и структура работы. Работа состоит из семи разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, приложения и списка используемой литературы. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста и включает 71 схем, 84 рисунков, 23 таблиц и список литературы из 308 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. В.Г. Ненайденко за чуткое руководство, полезные советы и всестороннюю поддержку в ходе выполнения настоящего исследования. Автор выражает отдельную глубокую благодарность к.х.н. П.С. Лемпорту и д.х.н., проф. Ю.А. Устынюку за наставничество, плодотворные научные обсуждения и ценные рекомендации по улучшению работы. Также автор признателен к.х.н. В.А. Рознятовскому (спектроскопия ЯМР), к.х.н. Б.Н. Тарасевичу (ИК-спектроскопия), группам рентгеноструктурного анализа под руководством д.х.н., проф. К.А. Лысенко (химический факультет МГУ), д.х.н. Ю.В. Нелюбиной (ИНЭОС РАН),

д.х.н. проф. В.Н. Хрусталёва (РУДН), д.х.н. проф. А.В. Яценко (химический факультет МГУ). Автор искренне благодарит сотрудников кафедры радиохимии, без которых данная работа была бы невозможной, в особенности к.х.н. В.Г. Петрова, к.х.н. П.И. Матвеева, к.х.н. М.В. Евсюнину и аспиранта С.В. Гуторову. Отдельную благодарность автор выражает д.х.н. А.Д. Аверину и А.А. Якушеву проведение УФ и ЯМР титрований и полезные дискуссии. Также автор признателен всему коллективу лаборатории органического синтеза Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова за поддержку и создание благоприятной атмосферы, способствующей продуктивной научной работе, в особенности, аспиранту В.С. Петрову, к.х.н. А.С. Алдошину и В.Э. Шамбаловой. Особую благодарность автор выражает своей семье за постоянную помощь и неоценимую поддержку.

2. Литературный обзор

2.1. Методы конструирования фенантролинового ядра

1,10-Фенантролин (рисунок 1) представляет собой классический хелатирующий бидентатный лиганд¹ для ионов металлов, который сыграл важную роль в развитии координационной химии²⁻⁴ и до сих пор продолжает представлять значительный интерес в качестве универсального исходного материала для органической, неорганической и супрамолекулярной химии⁵. **1** представляет собой жесткую плоскую гидрофобную электрондефицитную гетероароматическую систему, атомы азота которой имеют нужное расположение для совместного действия при связывании катионов. Эти структурные особенности определяют его координационную способность по отношению к ионам металлов.

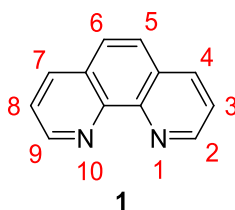


Рисунок 1

Основными исходными строительными блоками для синтеза 1,10-фенантролина являются о-фенилендиамин **2**, 8-аминохинолин **3**, 2,3-диаминобензол-1,4-дикарбальдегид **4** и 8-амино-7-хинолинкарбоксальдегид **5** (рисунок 2). Исходные замещенные хинолины **3** и **5** могут быть получены с помощью реакции Скраупа,⁶ реакции Добнера–Миллера,⁷ реакции Фридлиндера,⁸ реакции Пфитцингера,⁹ реакции Конрада–Лимпах¹⁰ и реакции Комба¹¹.

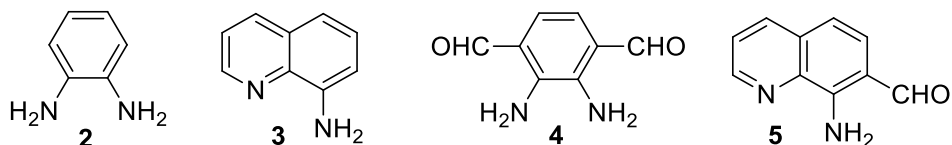


Рисунок 2

Фенантролиновое ядро из приведенных строительных блоков может быть сформировано в основном с помощью реакций Скраупа и конденсации Фридлиндера. В обоих случаях получают как монозамещенные, так и ди-, три- и тетра- замещенные фенантролины.

В данном обзоре будут отдельно рассмотрены два ключевые подхода к синтезу 1,10-фенантролина, 2,9-диметил-1,10-фенантролина, 4,7-дихлор-2,9-диметил-1,10-фенантролина, а также и других замещенных 1,10-фенантролинов, создание замещенных фенантролинов за счёт циклизации стартовых строительных-блоков и дальнейшая функционализации уже сформированного 1,10-фенантролинового ядра. Далее два этих подхода будут рассмотрены более подробно.

2.1.1. Методы получения замещенных и незамещенных фенантролинов

Самые ранние опубликованные результаты синтеза 1,10-фенантролинов приписывают Ф. Блау¹² и Гердиссену¹³. Синтез 1,10-фенантролина **1** впервые был осуществлен с выходом 30% путем двойной конденсации Скраупа с о-фенилендиамином **2** (схема 1).

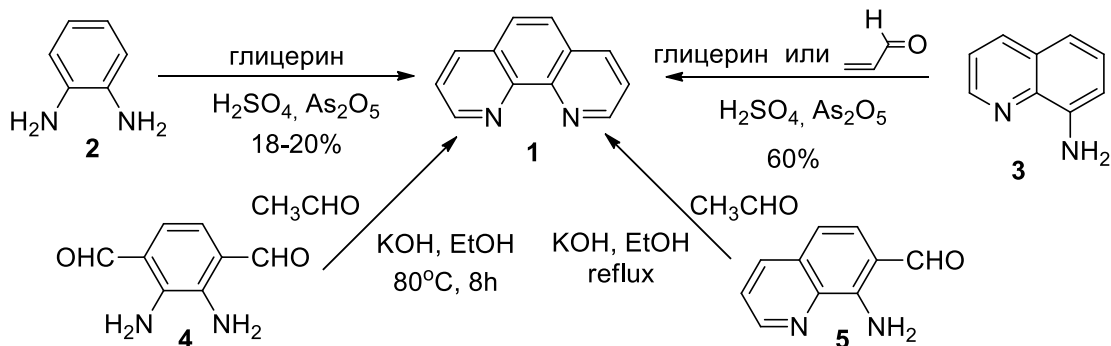


Схема 1

Позже, Смит и Рихтер^{14,15} сообщили, что этот способ получения 1,10-фенантролина сопровождается большим количеством побочных реакций. Позднее было показано,¹⁶ что с помощью данной реакции можно получить и выделить 1,10-фенантролин с выходом примерно 20%, если избежать перегрева реакционной смеси (схема 1). Смитом был предложен метод получения 1,10-фенантролина из 8-аминохинолина **3** (схема 1).¹⁵

Лу и Джон предложили метод получения 1,10-фенантролина из 2,3-диаминобензол-1,4-дикарбальдегида **4** и ацетальдегида конденсацией Фридлиндера (схема 1).¹⁷ Альтернативно синтез может быть реализован на основе 8-амино-7-хинолинкарбальдегида **5** (схема 1).¹⁸

2,9-Диметилфенантролин (неокупроин) **6** получается конденсацией Скраупа из 2-метил-8-аминохинолина **7** и диацетата кротональдегида (схема 2),¹⁹ конденсацией Фридлиндера из 2,3-диаминобензол-1,4-дикарбальдегида **4** и ацетона (схема 2).¹⁷ Неокупроин также был получен из 2-метил-8-аминохинолина **7** реакцией Поварова, что позволило поднять его выход до 35% (схема 2).²⁰

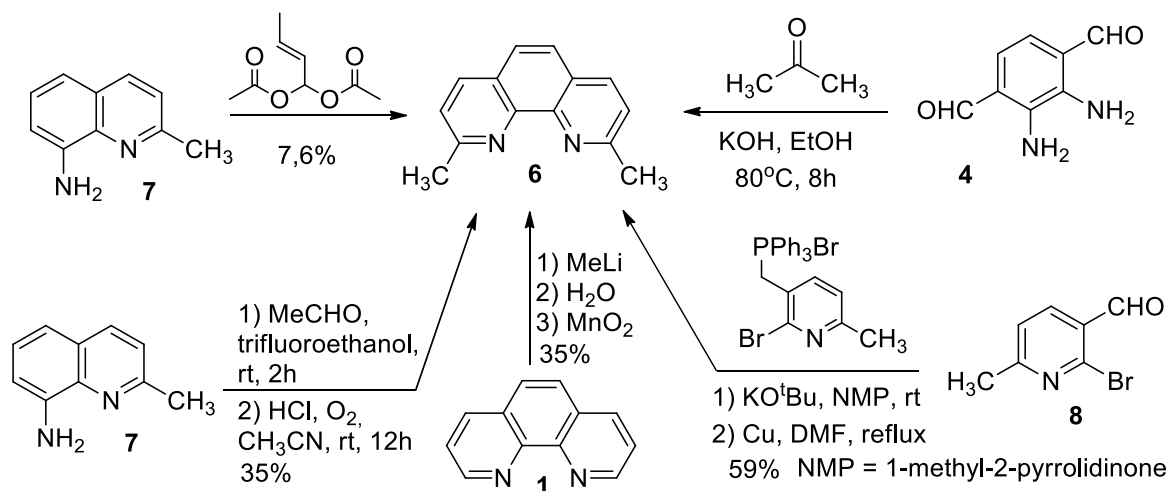


Схема 2

Челуччи и коллеги²¹ сообщили о синтезе неокупроина реакцией Виттига из 6-метил-2-бромникотинового альдегида **8** и фосфониевой солью замещенного пиридина. Также, неокупроин может быть получен исходя из 1,10-фенантролина **1** (схема 2).²²

Другим важным синтоном для дальнейшей функционализации фенантролинового ядра является 2,9-диметил-4,7-дихлор-1,10-фенантролин **12**, который может быть получен из о-фенилендиамин **2** (схема 3).²³ Схема синтеза включает конденсацию кислоты Мельдрума с триэтилортоацетатом и последующее нуклеофильное присоединение амина **2** к полученному полупродукту **9**. Завершают синтез термическая циклизация (**11**) и хлорирование (**12**) (схема 3).

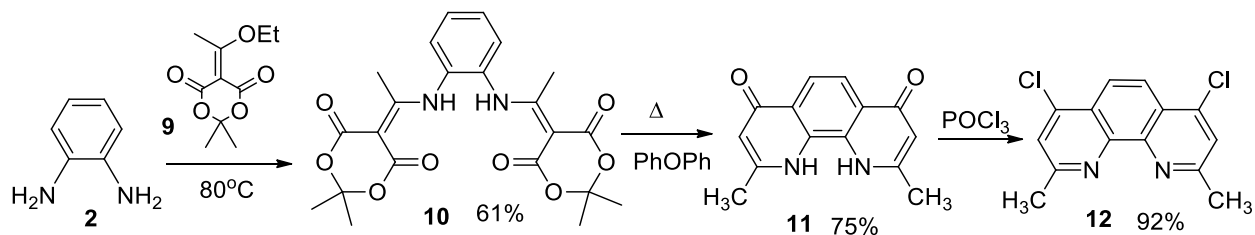


Схема 3

С помощью конденсаций Скраупа и Фридлендера и их модификаций можно также получить другие моно-, ди-, три- или тетра замещенные фенантролины. Например, реакцией 2-метилакрилового альдегида с о-фенилендиамином **2** ²⁴ с выходом 89% был получен 3,8-диметилфенантролин **13** (схема 4).

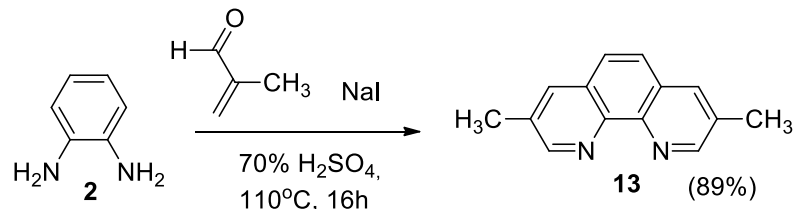


Схема 4

Реакция Скраупа замещенных 8-аминохинолинов с глицерином или акролеином в присутствии серной или фосфорной кислоты и пятиокиси мышьяка непосредственно приводит к образованию 4-замещённых 1,10-фенантролинов **14a-c** (схема 5).²⁵⁻²⁷

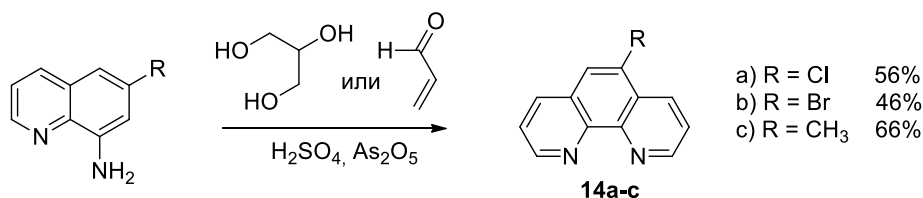


Схема 5

Кейс¹⁹ провел синтез бром- и метилзамещенных фенантролинов **13**, **21-30** из замещенных 8-аминохинолинов **15-20**, с разными количествами и положениями заместителей (Схема 6).²⁸

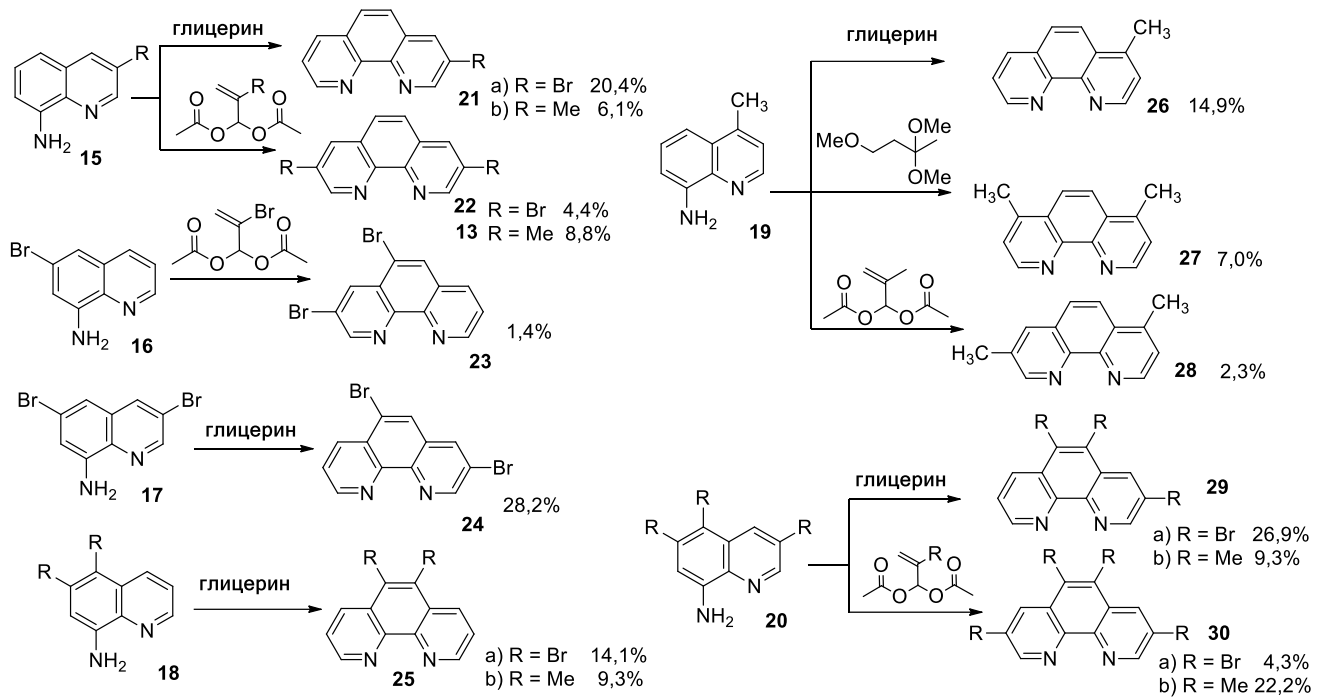


Схема 6

Исходя из 2-нитроанилина авторы работы ²⁹ синтезировали несколько фторсодержащих производных 8-аминохинолина **31**, который затем вводили в реакцию Скраупа с образованием фторированных 1,10-фенантролинов **32** с выходами от 25 до 44% (схема 7).

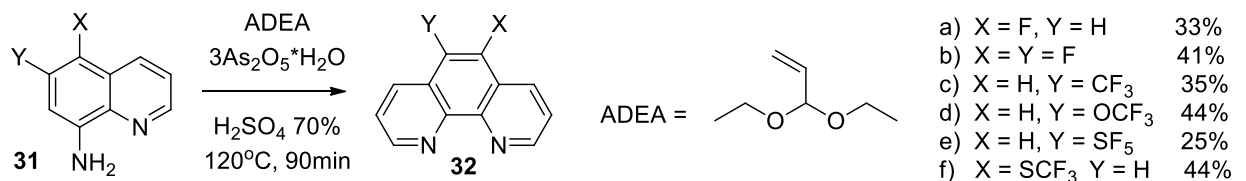


Схема 7

С помощью катализируемой кислотой Льюиса циклизации между 3-этоксциклобутанонами и 8-аминохинолинами **3** и **34** с высокой региоселективностью при комнатной температуре получен ряд несимметричных и симметричных (схема 8) производных 1,10-фенантролина **33a-n** и **35a-c**.³⁰

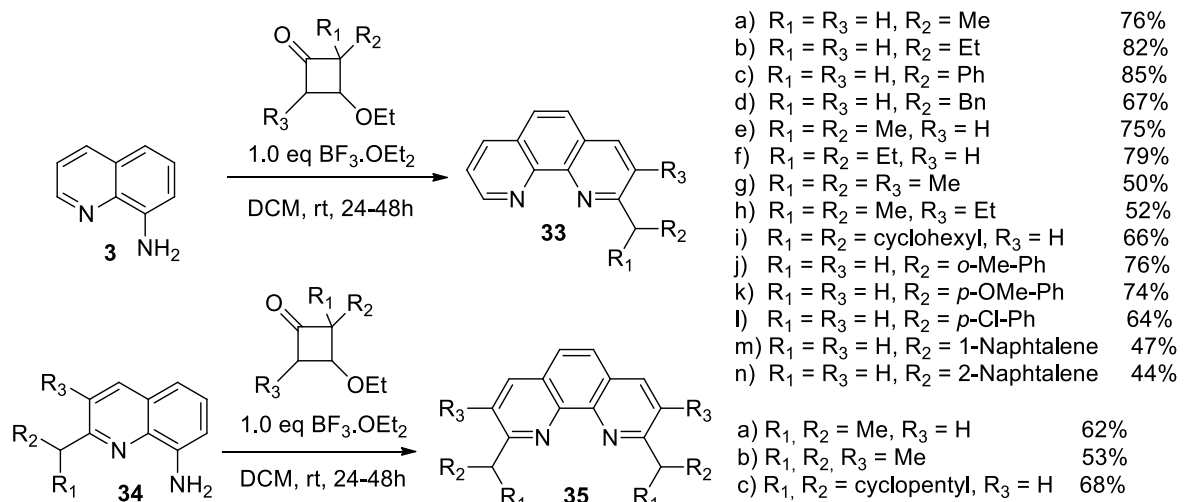


Схема 8

Еще одним общим и важным методом получения фенантролинов является реакция Фридлендера.⁸ Чаще всего в качестве строительного блока для этой цели используется о-аминобензальдегид **36**. Туммел и его коллеги получили несколько производных, включая 5,6-дигидрофенантролин **39** и конденсированный арил-фенантролин **40** (схема 9).^{31,32} Интересно, что взаимодействие **36** с **37** не приводит к образованию интермедиата **38**, поскольку вторая конденсация происходит заметно быстрее, чем первая. **38** конденсируется с 2-аминобензальдегидом **36** с образованием **39** с выходом 98%, который затем подвергается дегидрированию до **40** при кипячении в нитробензоле с 10% Pd-C в течение 48 ч.

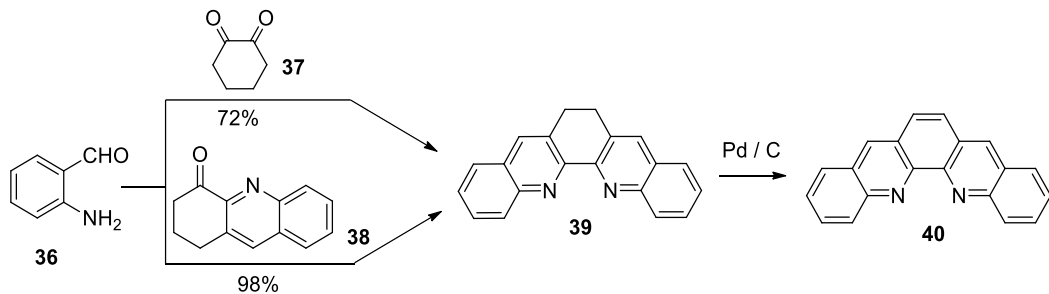


Схема 9

Лу и Джон¹⁷ использовали 2,3-диаминобензол-1,4-дикарбальдегид в реакции Фридлендера для получения 2,9-пиридилзамещенного-1,10-фенантролина **41** (схема 10). Затем Лу и Джон¹⁷ расширили эту реакцию. Двойная реакция Фридлендера 2,3-диаминобензол-1,4-дикарбальдегида **4** с 2,5-диацетилпиридином приводит к соединению **44**, которое затем может быть превращено в макроцикл **45**, содержащий в своём строении два 1,10-фенантролиновых фрагмента, связанных пиридиновыми линкерами (схема 10).

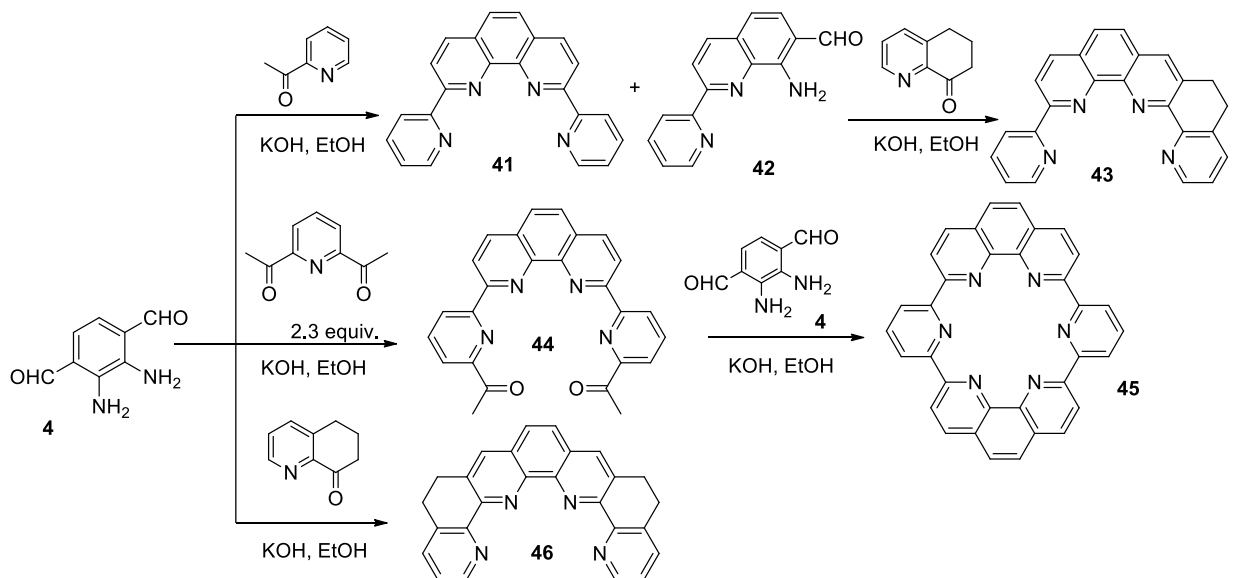


Схема 10

Из хинолинов путем конденсации Фридлендера был поучен ряд производных 2-монозамещенных 1,10-фенантролина **47a-f** (схема 11).¹⁸ Позже был опубликован синтез производных 1,10-фенантролина **47g-j** начиная с 8-амино-7-хинолинкарбоксальдегида **5** путем микроволновой

активации конденсации Фридлендера (схема 11).³³ Этот способ позволяет обойтись без использования пятиокси мышьяка в качестве окислителя. Получение исходного хинолина **5** часто является самым сложным этапом.³⁴

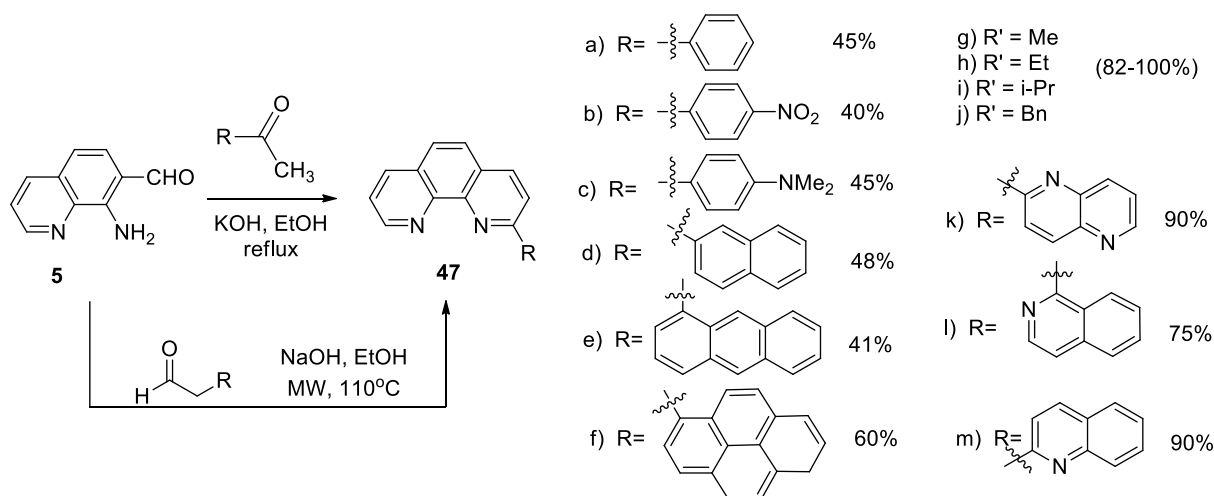


Схема 11

Конденсация Фридлендера широко применялась для как для получения несимметричных тетрадентатных лигандов **47k-m** (Схема 11),³⁵⁻³⁷ так и для симметричных мостиковых лигандов **48** (Схема 12).^{18,38-44}

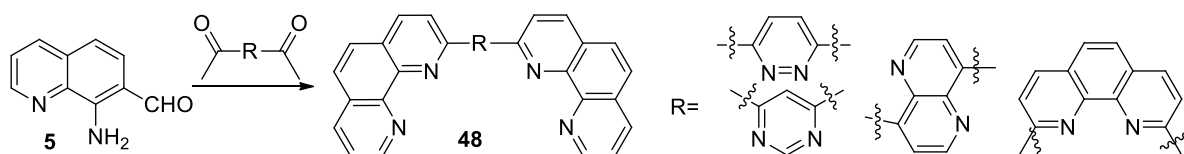


Схема 12

Алкилзамещённый фенантролин **53**, содержащий норпинанильный ((1*S*, 2*S*)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ил) заместитель в качестве хирального фрагмента (схема 13), был получен обработкой морфолиноенамина **51** норпинанилвинилкетонам.⁴⁵ Образующийся в ходе этой реакции полупродукт вводили в реакцию с двукратным избытком гидрохлорида гидросиламина в уксусной кислоте. Превращение **52** в **53** с высоким выходом было осуществлено путем дегидрирования дигидропроизводного в кипящем ксилоле в присутствии каталитического количества палладия на угле. Родиевый комплекс лиганда **53** проявил заметную каталитическую активность в реакции асимметричного гидрирования ацетофенона.⁴⁵

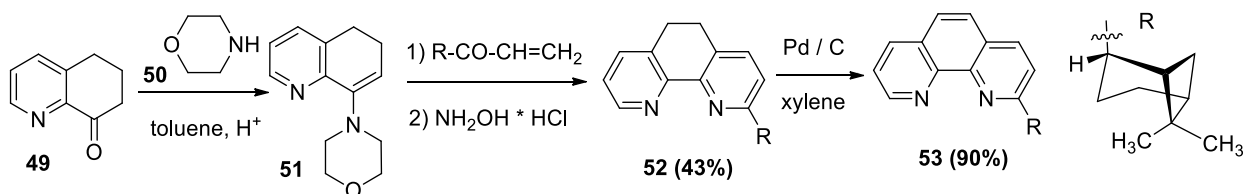


Схема 13

Многие производные 1,10-фенантролина, которые содержат заместители в фенантролиновом ядре, были получены вышеупомянутыми реакциями циклизации с

использованием соответствующим образом замещенных предшественников.^{14,19,25,46} Основными прекурсорами для функционализации и модификации разных положений фенантролинового ядра являются 1,10-фенантролин **1**, 2,9-диметил-1,10-фенантролин (неокупроин) **6** и 4,7-дихлор-2,9-диметил-1,10-фенантролин **12** (рисунок 3).

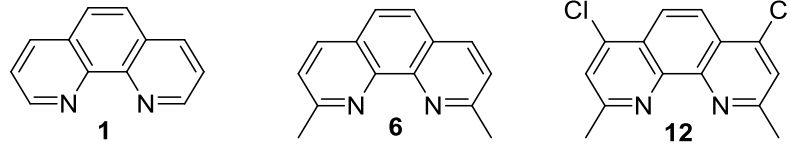


Рисунок 3

В следующем подразделе будут рассмотрены разные методы функционализации фенантролинового ядра на основе вышеупомянутых синтонов.

2.1.2. Методы функционализации и модификации фенантролинового ядра

Симметричная трансформация положений 2,9 для получения более сложных структур на основе **1** является наиболее распространённой, значительно реже встречается модификация положений 3,8-, 4,7- и 5,6-. Асимметричная функционализация **1** встречается крайне редко. Введение заместителей в фенантролиновое ядро возможно как на этапе конструирования фенантролинового ядра, так и после – различными синтетическими методами.

1,10-Фенантролин-2-карбонилхлорид **57** (схема 14) является ключевым промежуточным продуктом для получения 2-формил, 2-ацетил и 2-бензоилпроизводных 1,10-фенантролина.^{47,48} Хлорангидрид **57** получали из 1,10-фенантролина **1**, который был активирован путём его окисления пероксидом водорода в N-оксид **54**. Нуклеофильное ароматическое замещение в присутствии цианида калия и бензоилхлорида привело к образованию 2-циано-1,10-фенантролина **55**. Наконец, гидролиз нитрила в основной среде привел к образованию 2-карбокси-1,10-фенантролина **56**.⁴⁸ Также из 1,10-фенантролина можно получить 4-хлор-1,10-фенантролин **61** (схема 14).⁴⁹

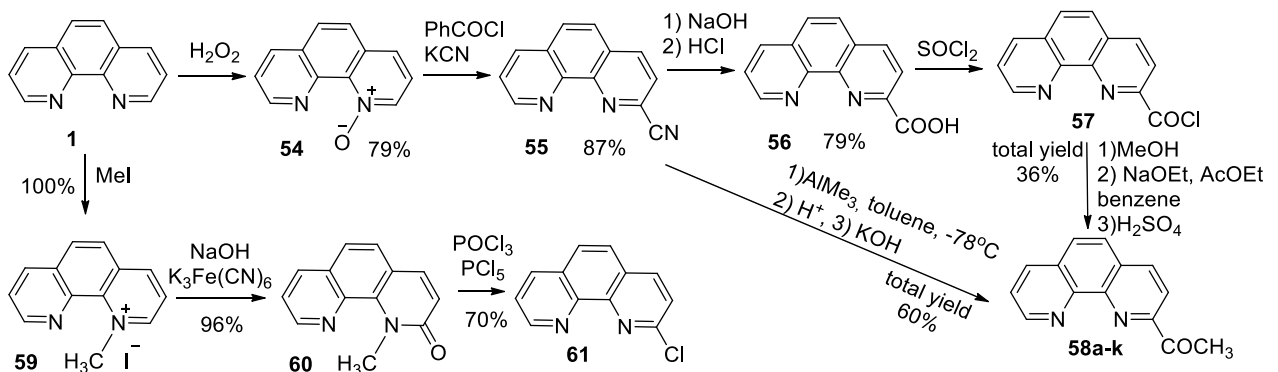


Схема 14

Конденсацией альдегидов и кетонов **58** с соответствующими замещенными анилинами в присутствии *p*-толуолсульфокислоты (*p*-TsOH) получены тридентатные лиганды общей формулы **62** (схема 15).^{48,50-51}

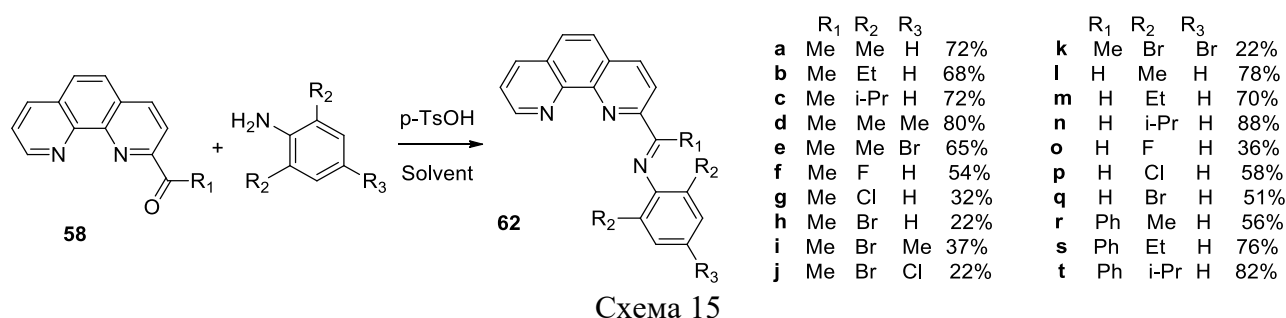


Схема 15

2-Циано-1,10-фенантролин **55**, помимо того, что является предшественником ацилхлорида **57**,^{47,48} был использован в качестве субстрата для получения 2-тетразолзамещенных фенантролинов **63**,⁵² которые далее могут подвергаться алкилированию в соответствующие производные **64** (схема 16).⁵³

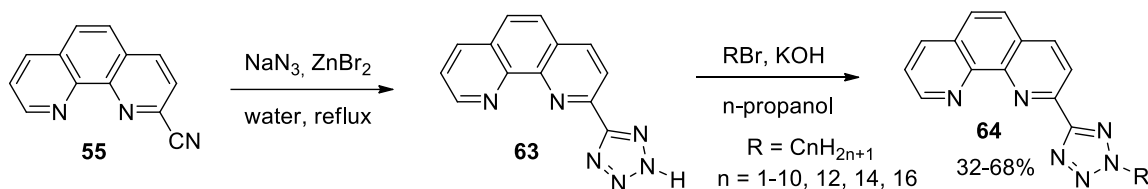


Схема 16

Эффективный метод синтеза 2,9-диарил-1,10-фенантролина **66** заключается в нуклеофильном присоединении в 2,9-положения ядра **1** соответствующего ариллитиевого реагента **65** с последующей окислительной реароматизацией (схема 17).⁵⁴

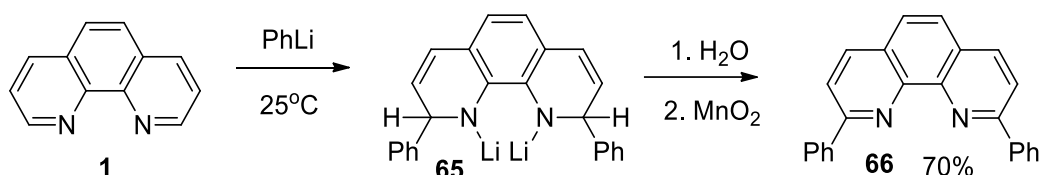


Схема 17

Этот синтетический метод имел решающее значение для разработки таких интересных молекулярных архитектур как катенаны и ротаксаны,⁵⁵ а также использовался для синтеза лигандов, содержащих фенольные заместители в 2,9-положениях (лиганд **67a**)⁵⁶⁻⁵⁸ либо несимметричные лиганды **67b**⁵⁹ и **67c**⁶⁰ (рисунок 4).

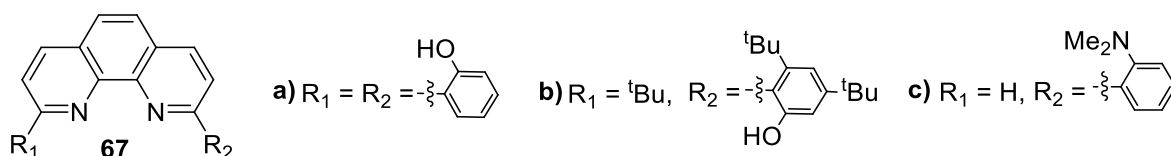


Рисунок 4

Хелквист и его коллеги показали, что йодид самария (SmI₂) может служить промотором для связывания 1,10-фенантролина с эпоксидом с образованием хиральных (гидроксиалкил)

фенантролинов **68** и **69** (схема 18), которые могут быть использованы в энантиоселективных реакциях, катализируемых металлами.⁶¹

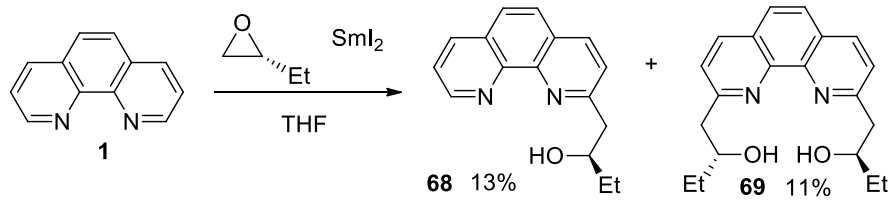


Схема 18

Хорошо известно, что симметричное замещение в 2,9-положениях фенантролина особенно эффективно для улучшения характеристик флуоресценции.⁶² Синтез 2,9-дизамещенных фенантролинов может быть осуществлен путем кросс-сочетания Сузуки соединения 2,9-дихлор-1,10-фенантролина **72**, который в свою очередь был получен из фенантролина **1** согласно схеме 19.⁶³

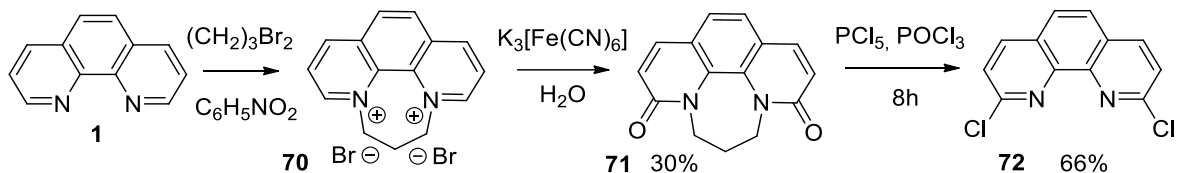


Схема 19

Шеррилл и коллеги⁶⁴ исходя из **72** синтезировали серию тетрадентатных лигандов **73**, функционализированных в 2,9-положения фенантролинового ядра координирующими биарильными заместителями (схема 20).

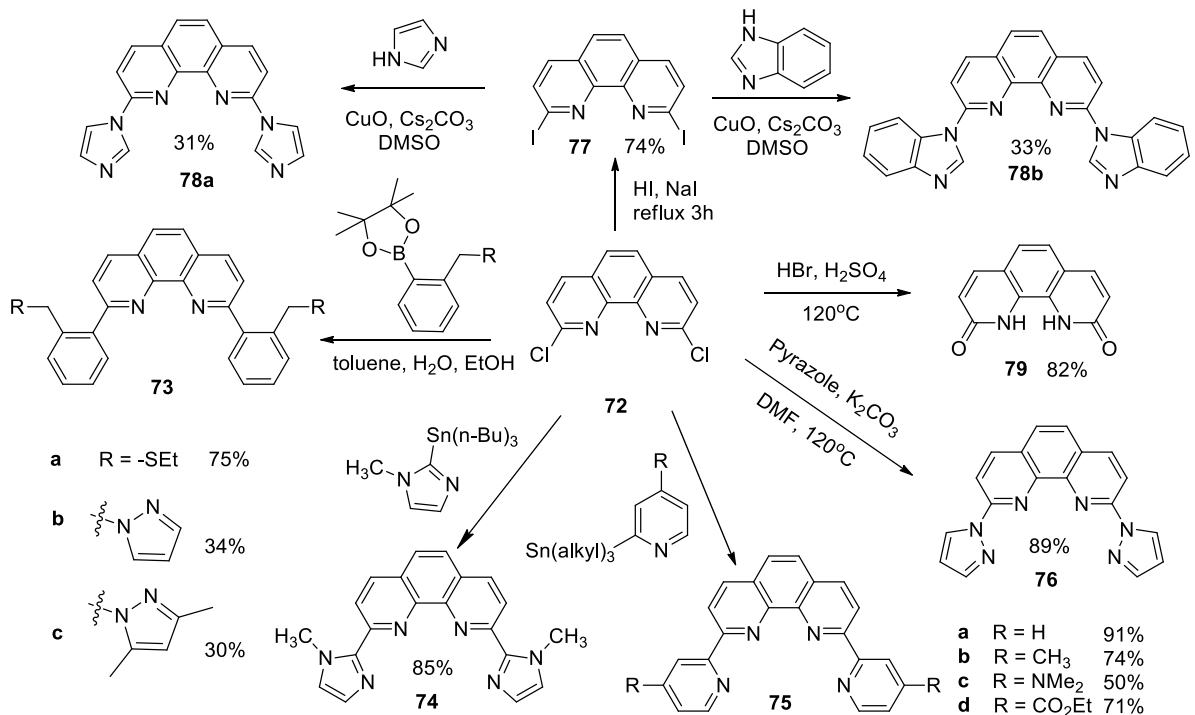


Схема 20

Синтез **73a** и **73b** был осуществлен на основе пинаколиновых эфиров арилбороновых кислот.⁶⁴ Из 2,9-дихлорфенантролина **72** с помощью реакции кросс-сочетания с 2-(трибутилстаннил)пиридинами были получены также производные **74** и **75** (схема 20), а также 2,9-бис(пиразол-1-ил)-1,10-фенантролин **76**.⁶⁵⁻⁶⁷ Реакцией 2,9-дийодо-1,10-фенантролина **77** с избытком имидазола или бензимидазола в присутствии CuO получены 2,9-ди(1H-имидазол-1-ил)-1,10-фенантролин **78a** и 2,9-бис(1H-бензо[d]имидазол-имидазол-1-ил)-1,10-фенантролин **78b**.⁶⁸ 2,9-дийодо-1,10-фенантролин **77** в свою очередь получается из дихлорофенантролина **72** (схема 20).⁶⁹ Обработка 2,9-дихлор-1,10-фенантролина **72** водным раствором HBr или водным раствором H₂SO₄ при 120°C давала 1,10-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дион **79**.⁷⁰

Сигел и коллеги синтезировали набор ди-4-метокси-2,6-диметилфенил-замещенных изомеров 2-пиридил-1,10-фенантролина **80a-f** (схема 21) с использованием палладий-катализируемого кросс-сочетания соответствующих галогенидов цинкорганических соединений и гетероциклических галогенидов.^{71,72}

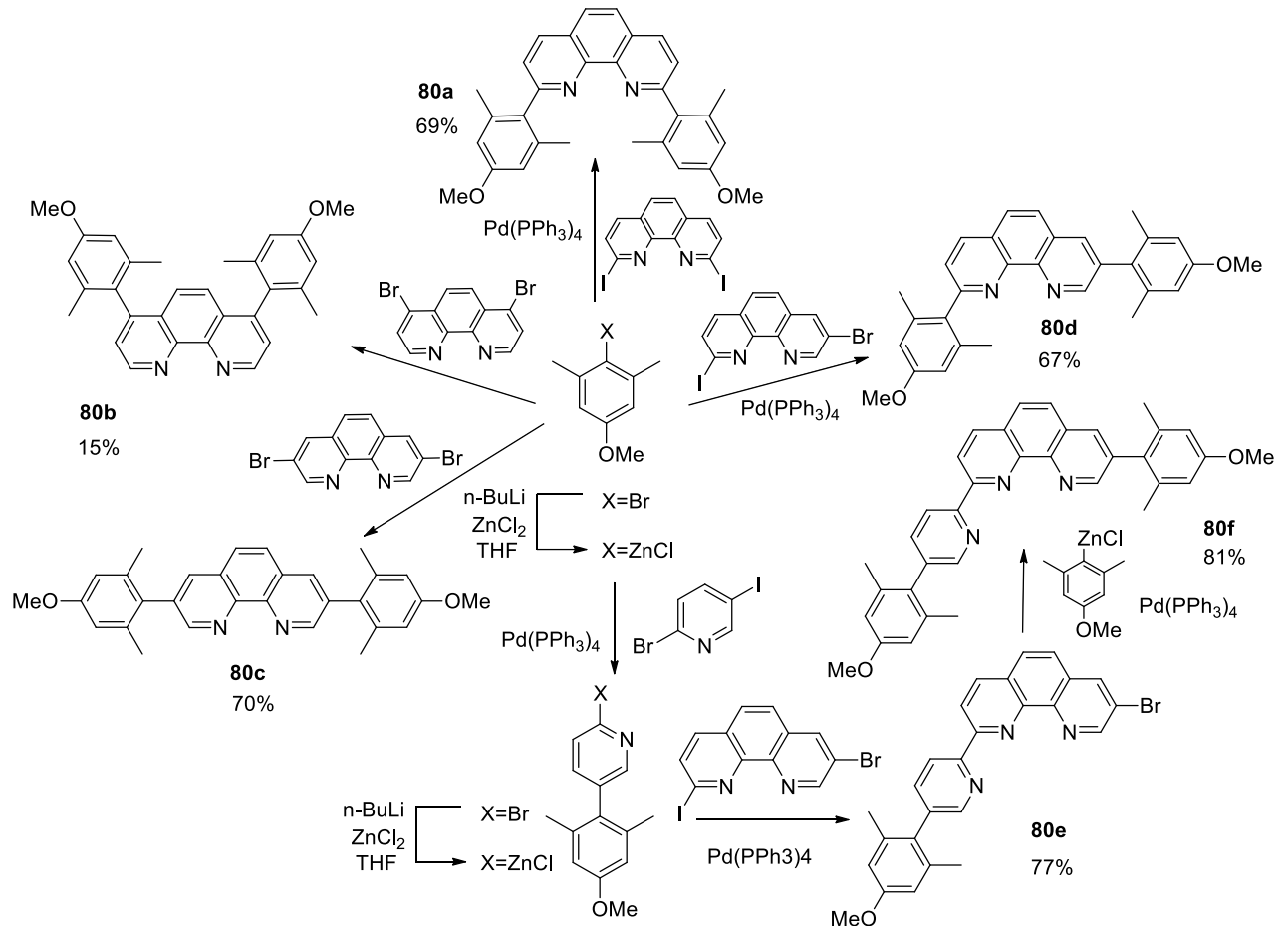


Схема 21

Неокупроин **6** (схема 22) может быть легко преобразован⁷³⁻⁷⁵ в целый ряд полидентатных и макроциклических лигандов **81-94**, включающих ядро 1,10-фенантролина.

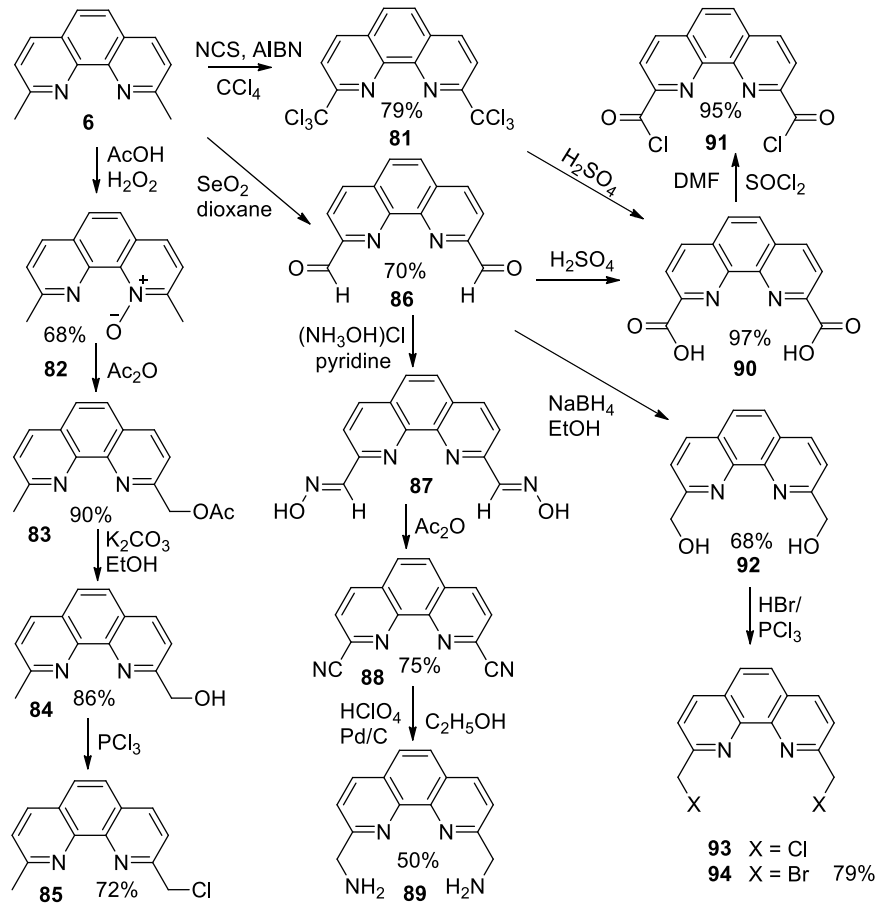


Схема 22

Неокупроин **6** также может быть селективно депротонирован по одной из метильных групп изопропиламитом лития с образованием соответствующего карбаниона, который может вступать в реакцию с алкилгалогенидами. Эта синтетическая стратегия была использована для получения мостиковых лигандов **95a** и **95b** (схема 23).⁷⁶

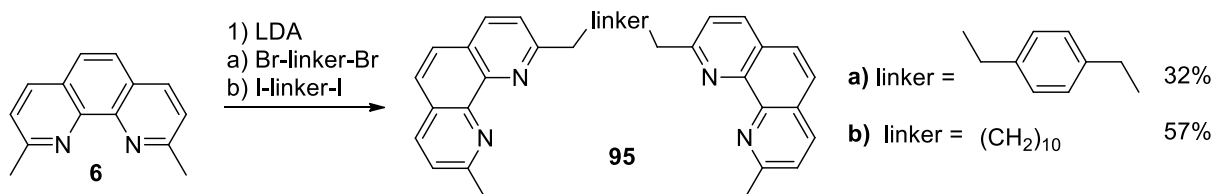


Схема 23

Аналогичный синтетический подход был использован для получения фуллеренсодержащего лиганда **98** (схема 24).⁷⁷

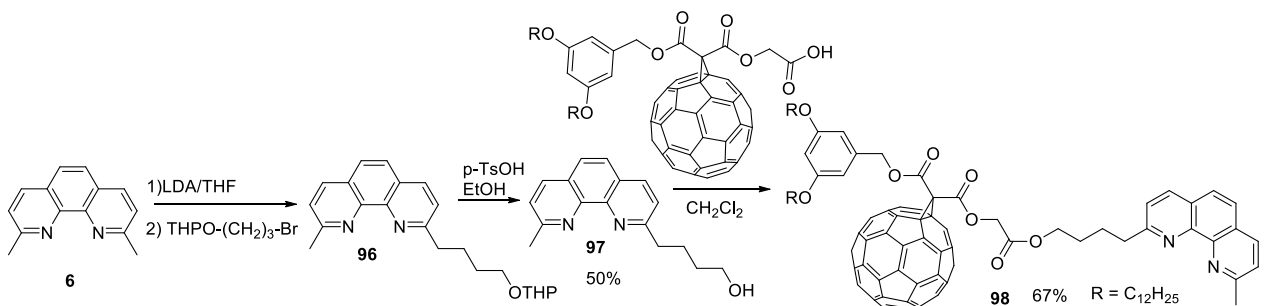


Схема 24

Алкилирование вторичного амина **99** хлоридом **85** почти с количественным выходом позволяет синтезировать лиганды **100** и **101** (схема 25). Авторы намеревались с помощью этой системы повысить чувствительность люминесценции ионов лантаноидов, используя ядро 1,10-фенантролина в качестве антенны для поглощения света и последующей передачи энергии доступному множеству возбужденных уровней, сосредоточенных на металле.⁷⁸

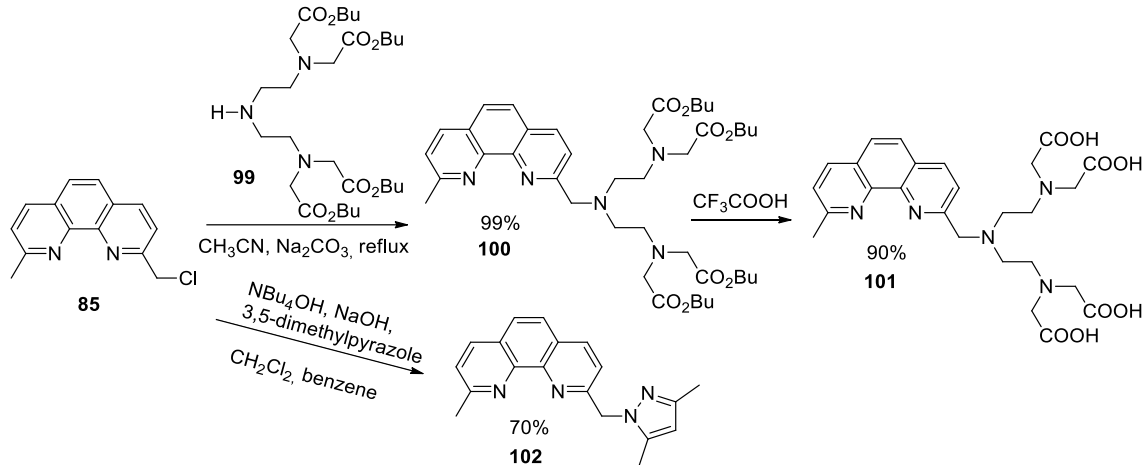


Схема 25

Стэк и его коллеги, стремясь изучить взаимодействие низкомолекулярных комплексов меди(I) с кислородом, синтезировали несимметричный тетрадентатный лиганд **102** на основе диметилпиразола (схема 25).⁷⁹⁻⁸⁰

Из 2,9-бис(бромметил)-1-10-фенантролина **94** был получен лиганд с фталимидоэтильными заместителями **103**, который превращен в лиганд **104**, содержащий два звена диэтилентриамина (схема 26).⁸¹

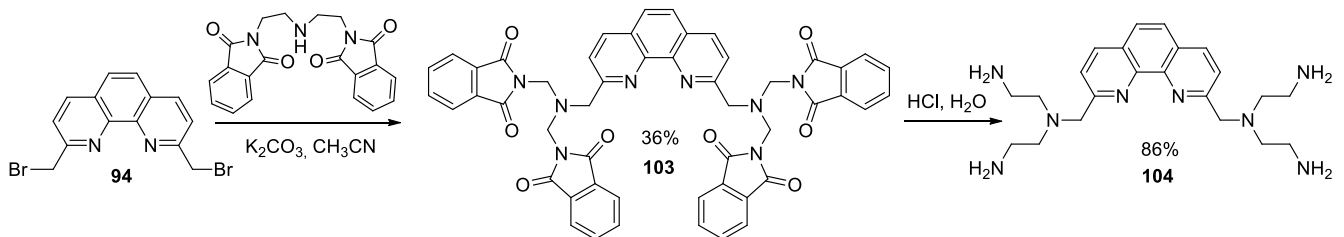


Схема 26

Лиганд **106** был получен взаимодействием **93** с 1,4,7-триазацкло[5.2.1.0^{4,10}]деканом **105** (схема 27).^{82,83}

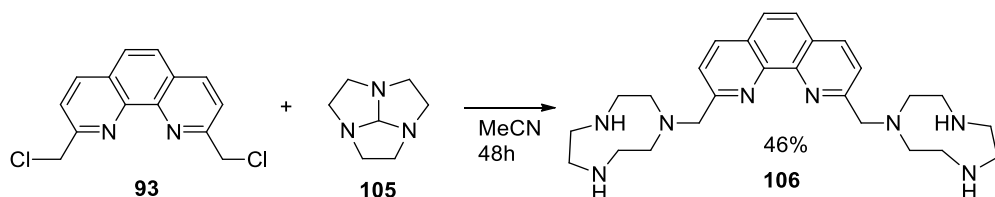
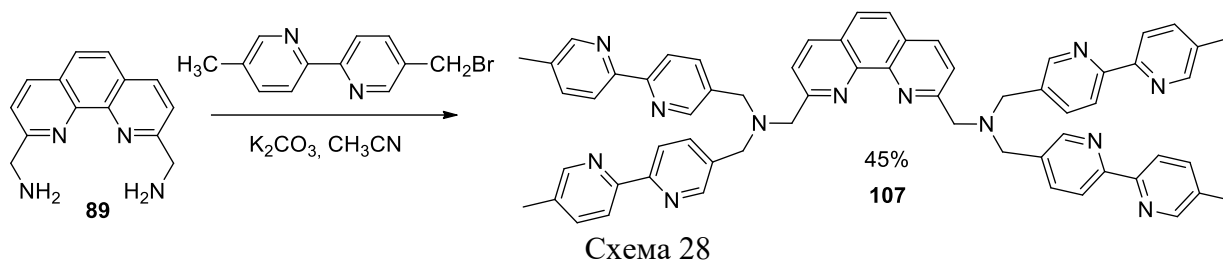
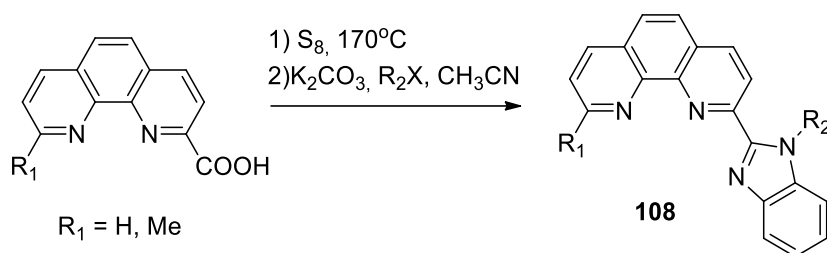


Схема 27

Из фенантролина **89** был получен полидентатный лиганд **107** (схема 28).⁸⁴

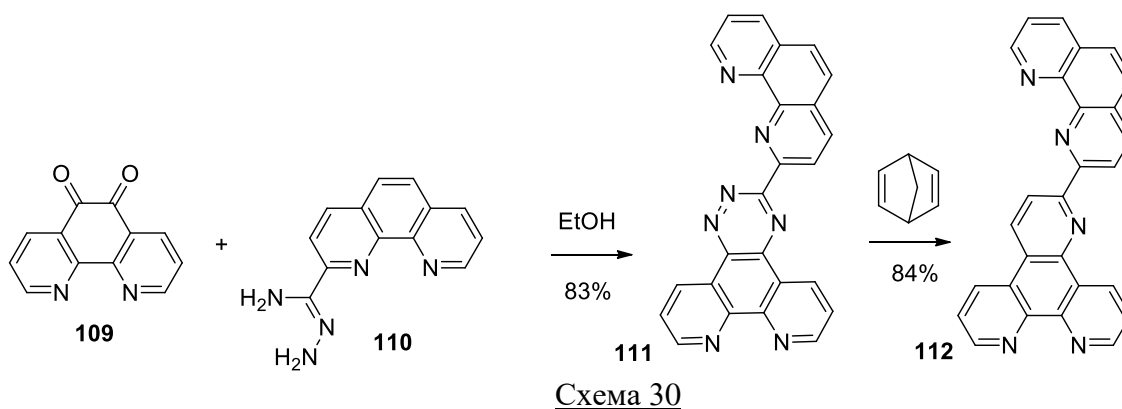


Сан и коллеги сообщили о синтезе 2-(бензимидазол-2-ил)-1,10-фенантролинов **108** (Схема 29). Ключевым этапом получения этих лигандов является конденсация фенантролиновых карбоновых кислот с *o*-фенилендиамином.⁸⁵

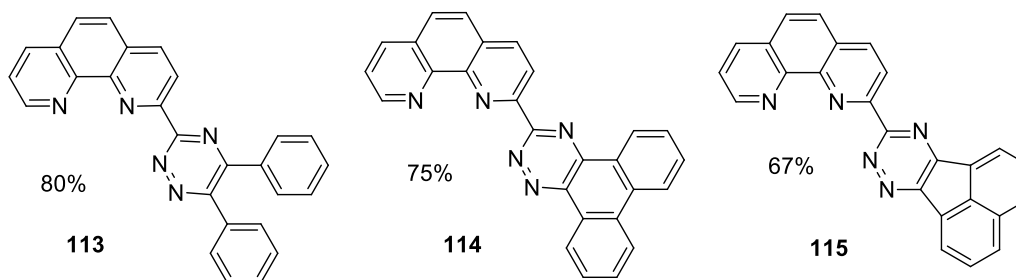


a	R ₁ = Me	R ₂ = H	42%
b	R ₁ = Me	R ₂ = Me	46%
c	R ₁ = Me	R ₂ = Et	60%
d	R ₁ = Me	R ₂ = <i>i</i> Pr	43%
e	R ₁ = Me	R ₂ = Bn	55%
f	R ₁ = H	R ₂ = H	26%
g	R ₁ = H	R ₂ = Me	51%
h	R ₁ = H	R ₂ = Et	62%
i	R ₁ = H	R ₂ = <i>i</i> Pr	32%
j	R ₁ = H	R ₂ = Bn	47%

Реакция между 1,10-фенантролин-5,6-дионом **109** и карбоксамгидразоном **110**⁸⁶ дает 1,2,4-триазин **111**, который может быть преобразован в **112** реакцией Дильса-Альдера с обращенными электронными требованиями с норборна-2,5-дионом, сопровождающейся высвобождением молекулярного азота (Схема 30).⁸⁷



Метод, разработанный Кейсом⁸⁶ для получения 1,2,5-триазиновых колец и использованный Сауэром^{87,88} был также применен для синтеза соединений **113-115** (рисунок 5).⁸⁹



Конденсация 2,9-диформил-1,10-фенантролин **86** с соответствующими гидразидами позволяет синтезировать гексадентатные лиганды **116** и **117** (схема 31).⁹⁰⁻⁹²

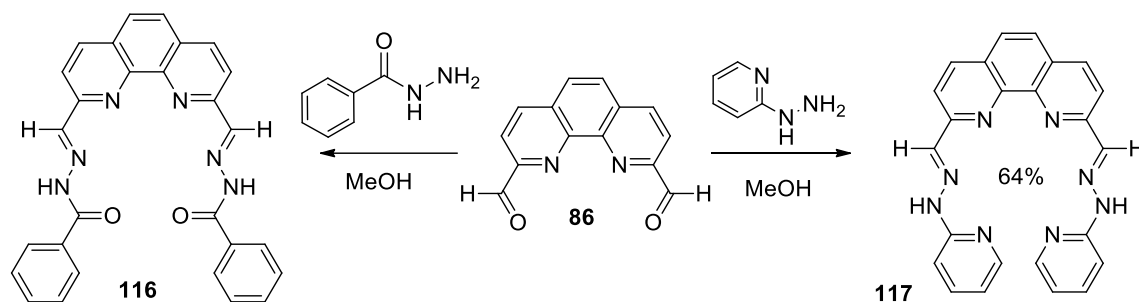


Схема 31

Исходя из 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты **90** были получены дизамещенные 1,10-фенантролин 2,9-дикарбогидразиды **120** (схема 32).^{93,94}

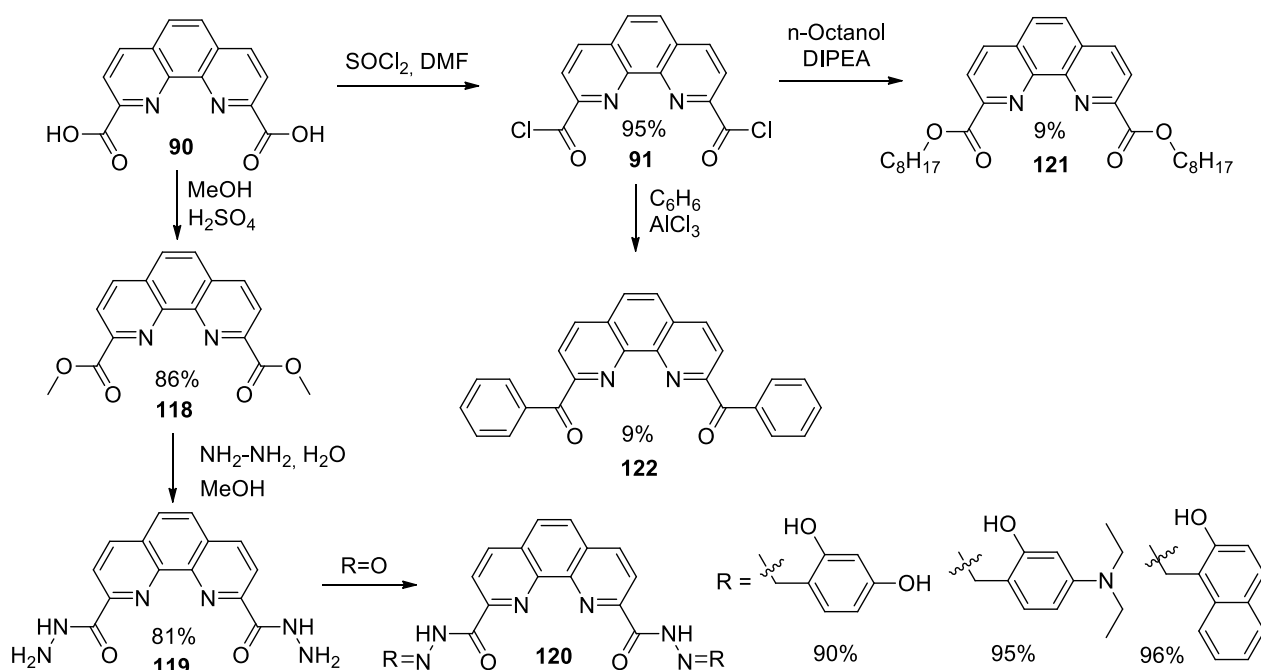


Схема 32

Хлорангидрид 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты **91** использовался для синтеза соответствующих эфиров и кетонов **121** и **122** (схема 32).⁹⁵

Реакция динитрила **88** с гидразингидратом в EtOH приводит к бис-амидразону **123**, на основе которого был получен широкий круг триазилилфенантролиновых лигандов **124-127** (схема 33).^{96,97}

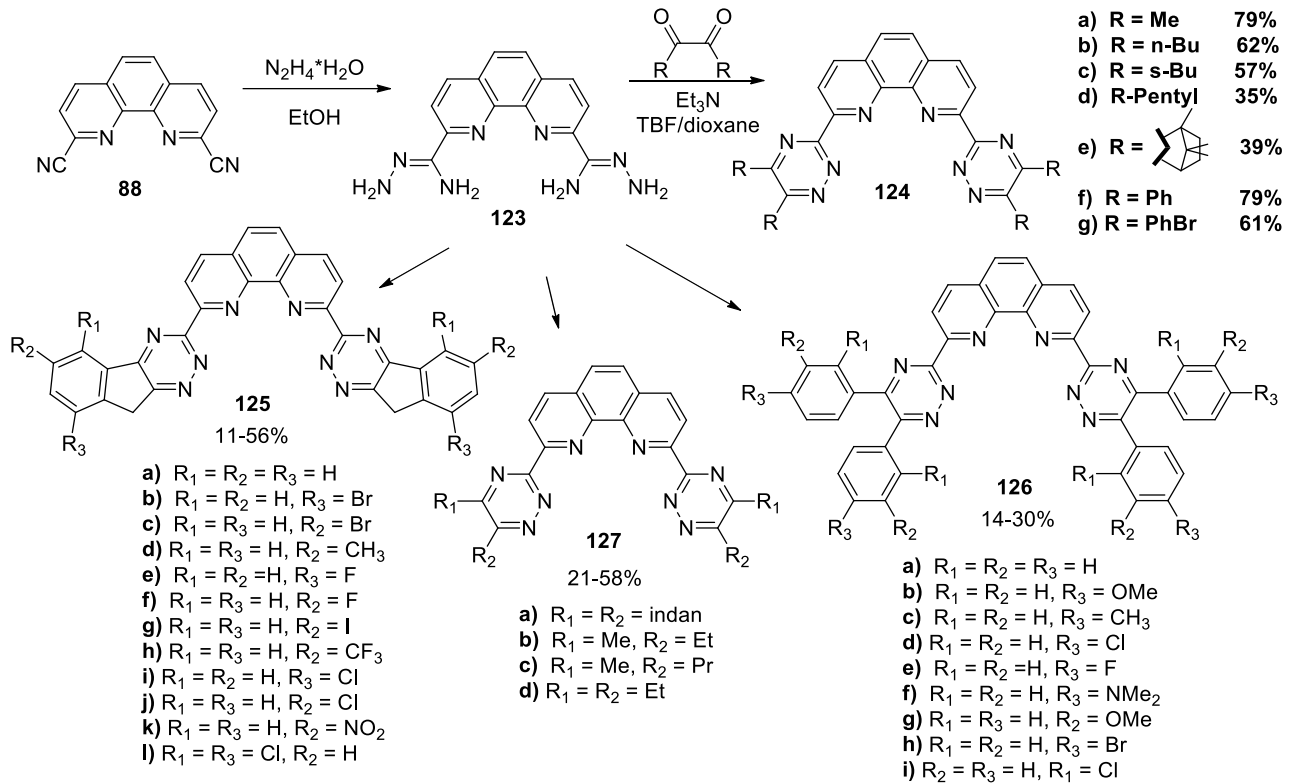


Схема 33

Другим классом N,O-гибридных производных фенантролина являются лиганды типа **129** (схема 34).^{98,99} Лиганды **129** могут быть получены в результате реакций с использованием 2-метил-1,10-фенантролина **47g** в качестве исходного соединения (схема 35). Таким же методом были получены три новых гибридных лиганда **130-132**, содержащие фрагменты гистидина в боковом амидном заместителе (схема 34).¹⁰⁰

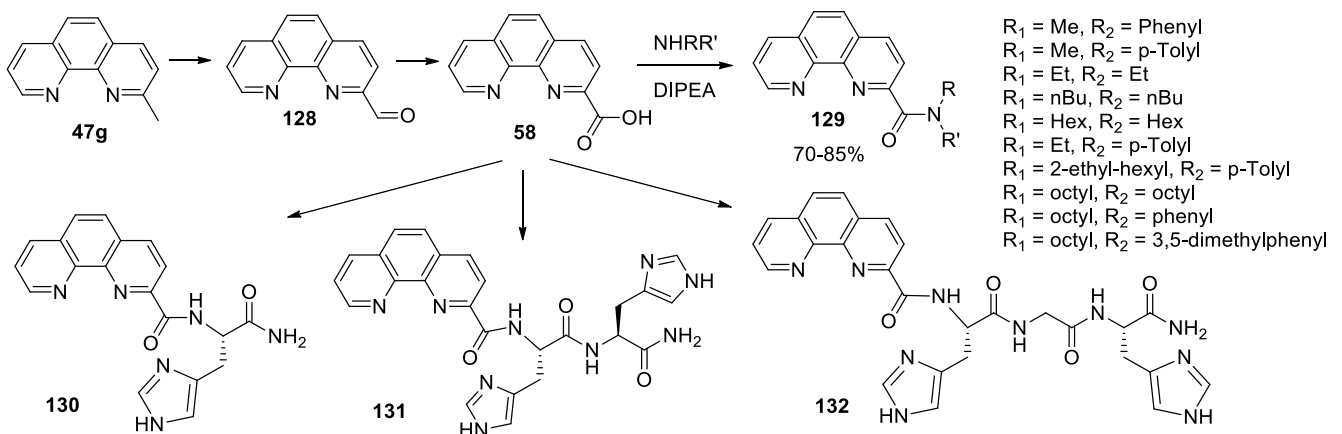


Схема 34

Несмотря на большое количество 2- и 2,9-замещенных фенантролинов, в основном они все получаются из фенантролина либо из неocupроина. Для получения несимметрично замещенного фенантролина и неocupроина исходят из N-оксида. На сегодняшний день известны имино-, пирозол-, имидазол-, триазилил-, бензимидазол-, амид- и некоторые другие типы 2,9-

дизамещенных 1,10-фенантролинов. При этом наибольшее значение сегодня имеют лиганды диамидного и бис-триазинильного типов.

3- или 3,8-дизамещенные производные 1,10-фенантролина, как и другие замещенные фенантролины могут быть получены на стадии конструирования фенантролинового ядра. В литературе есть также несколько подходов введения заместителей в 3- или 3,8- положения в уже готовое ядро фенантролина. Например, 3- или 3,8- бром замещенные фенантролины **21a** и **22** могут быть получены из **1** прямым бромированием (схема 35).¹⁰¹

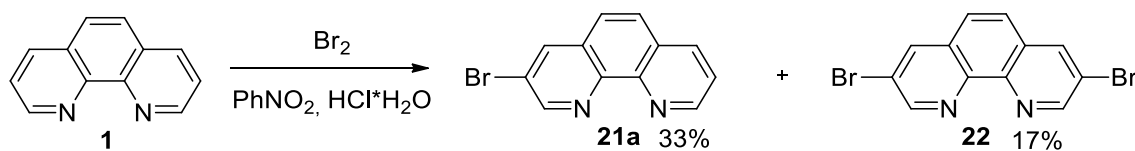


Схема 35

Из монобром или дибромзамещенных фенантролинов **21a** и **22** были получены 3- и 3,8-метокси и гидроксисимметричные и ассиметричные фенантролины **133-136** (схема 36).¹⁰²

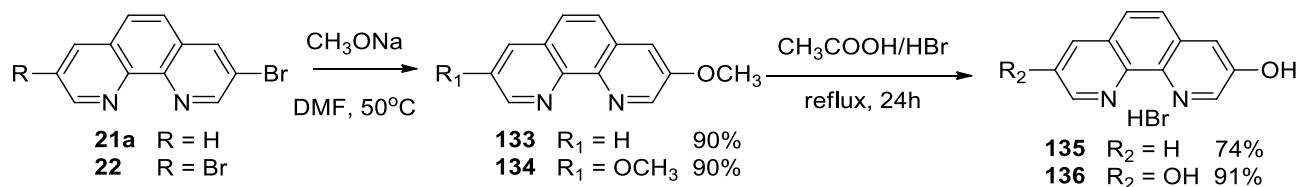


Схема 36

Для функционализации 3,8-положений в роли исходного соединения как правило выступает дибромфенантролин **22** (схема 37). Так, из 3,8-дибромфенантролина **22** с помощью реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания получили фосфорсодержащие фенантролины **142**.¹⁰³ Соединение **137** было получено Ni-катализируемым кросс-сочетанием дибромфенантролина **22** с соответствующим реагентом Гриньяра.¹⁰⁴

Недавно Ларсен и коллеги¹⁰⁵ предложили подход, основанный на палладий-катализируемой реакции дибромфенантролина **22** с $\text{TMSCH}_3\text{ZnCl}$ (TMS = триметилсилил). В данном случае диметилзамещенный фенантролин **13** был получен с выходом 64% (Схема 37). Лиганд **22** был использован в качестве исходного материала для синтеза **138** (Схема 37) посредством реакции кросс-сочетания с имидазолом с использованием метода конденсации Ульмана.¹⁰⁶

На основании того, что наиболее интенсивный электронный переход скелета 1,10-фенантролина поляризован вдоль 3-8 положений, Тор и его коллеги создали новое семейство высокоэмиссионных перестраиваемых хромофоров **143**, в которых было увеличено сопряжение в этих положениях. В данном случае был использован подход, основанный на реакции Соногаширы между **22** и соответствующими замещенными фенилацетиленами.^{107,108} Также был получен ряд 3,8-дизамещенных триметилсилильных фенантролинов **139** и **141** (Схема 37).¹⁰⁹

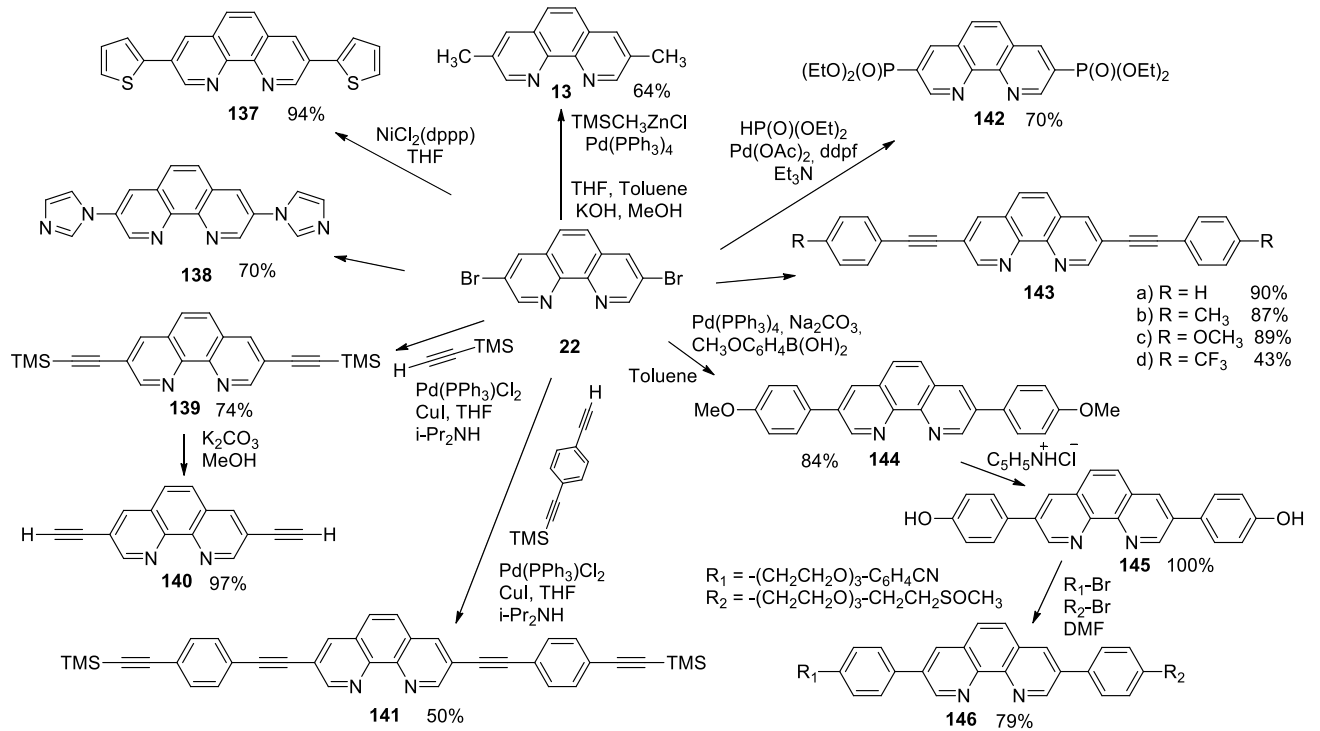


Схема 37

Соваж и его коллеги, исходя из **22**, синтезировали 3,8-бис(гидроксифенил)-1,10-фенантролин **145**, используя стандартные условия кросс-сочетания Сузуки, для получения 3,8-дианизил-1,10-фенантролина **144**. Симметричный дифенол **145** затем алкилировали эквимольной смесью двух подходящих алкилбромидов с получением 3,8-несимметрично замещенного продукта **146** (Схема 37).¹¹⁰

Исходя из 4-метил-1,10-фенантролина **26**, полученного с помощью реакции Добнера-Миллера,¹¹¹ в работе ¹¹² был предложен метод получения 4-замещенных фенантролинов **148** и **149** в качестве мономеров для получения полимерных соединений (схема 38).

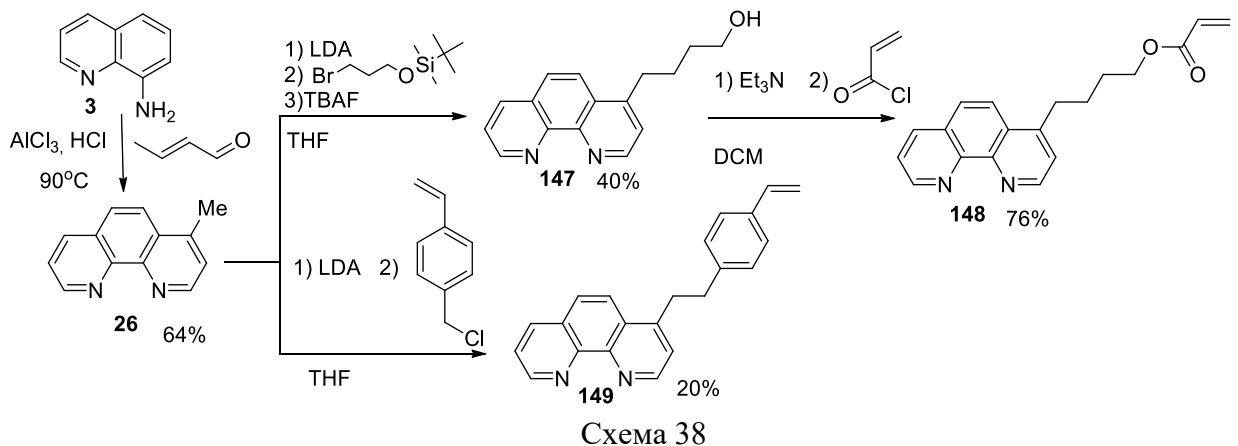


Схема 38

Из этилового эфира 4-гидрокси-1,10-фенантролин-3-карбоновой кислоты **151**,¹¹³ Стэк и его коллеги синтезировали соединение **153** (схема 39).^{114,115} Исходное соединение в свою очередь было получено путём термической внутримолекулярной циклизации 8-аминоинолинового производного **150**.

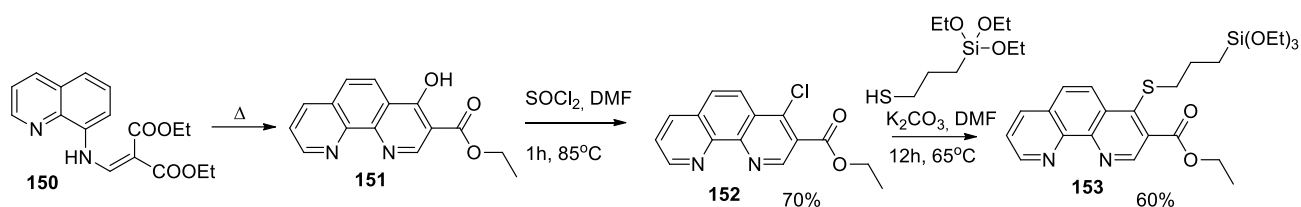


Схема 39

Галогенированные производные 1,10-фенантролина являются наиболее распространенными исходными реагентами для синтеза более сложных структур. Наилучший подход к получению различных 4,7-дизамещенных производных 1,10-фенантролина заключается в нуклеофильном ароматическом замещении атомов хлора или брома в 4,7-дигало-1,10-фенантролинах **154** и **155** (рисунок 6), синтез которых был оптимизирован Шмиттелем и коллегами в девяностых годах прошлого века.^{116,117}

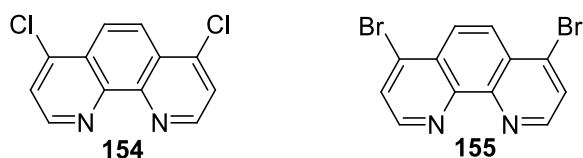


Рисунок 6

В частности, нагревание **155** в герметичной стеклянной пробирке в присутствии большого избытка п-гидрохинона и ацетата натрия в сухом ацетонитриле приводило к количественному образованию 4,7-бис(4-гидроксифенокси)-1,10-фенантролина **156a** (рисунок 7). Это соединение было успешно использовано в качестве строительного блока для получения первых моно- и бис-фенантролиновых макроциклов **156b** и **156c** с экзо-координационными участками (рисунок 7).^{116,117}

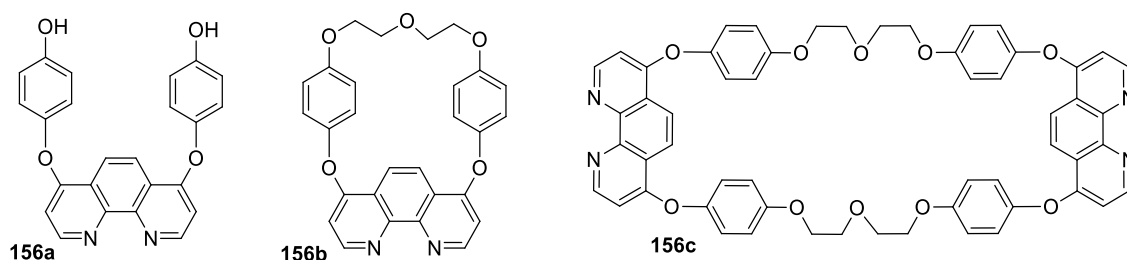


Рисунок 7

Нуклеофильное ароматическое замещение атомов хлора в **154** может быть реализовано с использованием аминов и тиолов (схема 40).^{118,119}

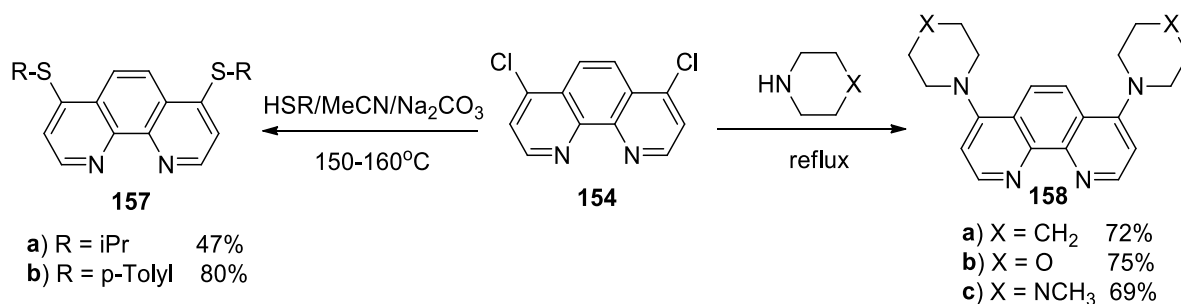


Схема 40

Два асимметрично 4,7-дизамещенных 1,10-фенантролина **159a** и **159b** были получены в условиях реакции Скраупа (схема 41). Метильная группа в 4-м положении **159a** и **159b** может быть депротонирована раствором LDA и введена в реакцию с α,α' -дибром-*p*-ксилолом с образованием спиральных бис-хелатирующих лигандов **160a** и **160b** (Схема 41).^{120,121}

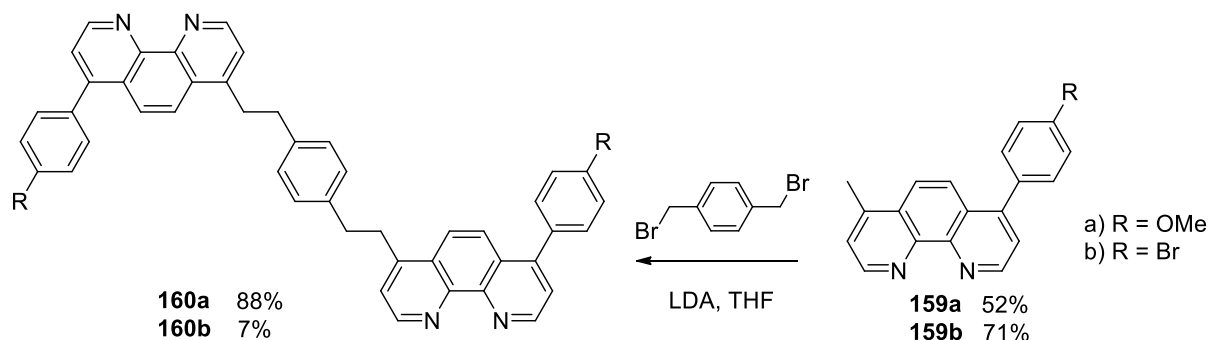


Схема 41

Недавно¹²² был предложен другой способ введения заместителей в 4,7-положения. Так, 4,7-бис(4-метокси)фенил-1,10-фенантролин **161a** и 4,7-бис(4-*tert*-бутил)фенил-1,10-фенантролин **161b** были получены из 4,7-дихлорфенантролина **154**, а из неocupроина **6** был получен 4,7-диамид-1,10-фенантролин **161c** (схема 42).

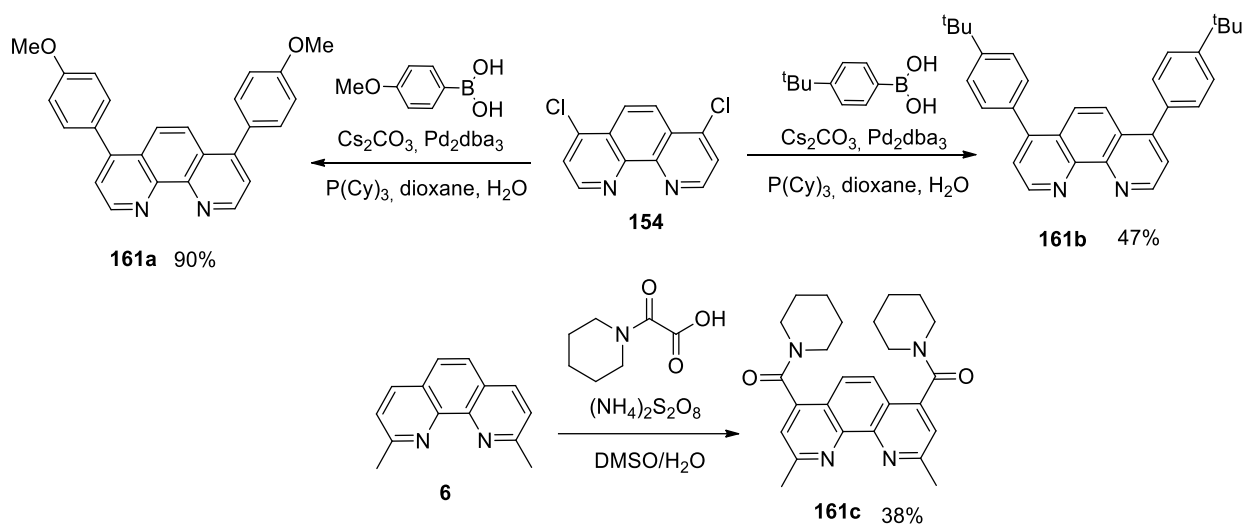


Схема 42

Кроме 4,7-дихлорзамещенного фенантролина также был получен 4,7-пентокси замещенный 1,10-фенантролин **162** (схема 43).¹²³

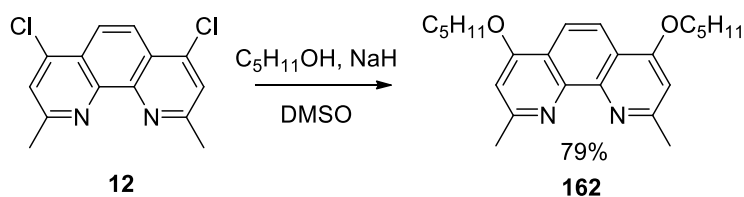


Схема 43

Из 2,9-диметил-1,10-фенантролин-4,7-диона **11** в одну стадию был впервые получен 4,7-дибутокси-2,9-диметил-1,10-фенантролин **163** (схема 44).¹²⁴ Все полученные 4,7-дизамещенные

2,9-диметил-1,10-фенантролины являются прекурсорами для получения соответствующих диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

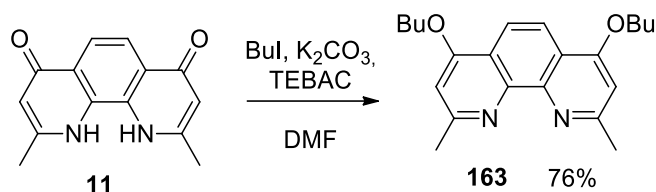


Схема 44

Ларсен и коллеги¹⁰⁵ недавно предложили метод функционализации 4,7-положений как 4,7-дизамещенных, так и 3,8,4,7-тетразамещенных фенантролинов. Дисилилметилфенантролин **165** был синтезирован из **164** депротонированием 4,7-диметильного мотива с помощью бис(триметилсилил)амида лития (LiHMDS) с последующей обработкой реакционной смеси триизопропилсилилтрифлатом (TIPSOTf). Соединение **167** было синтезировано из **166** путем нуклеофильного ароматического замещения атомов хлора пирролидином (схема 45). Условия реакции в данном случае достаточно жёсткие.

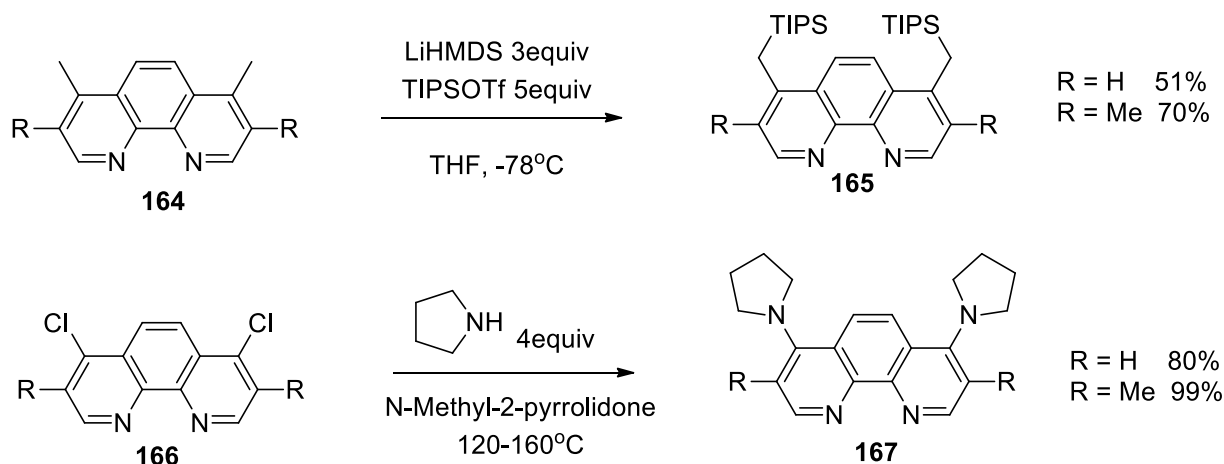


Схема 45

Поскольку присутствие заместителей в 4- и 7-положениях фенантролинового ядра оказывает большее влияние на координационные свойства лигандов по сравнению с заместителями в 3,8- и 5,6-положениях, в настоящее время различными исследовательскими группами проводится поиск новых способов функционализации фенантролина в эти положения гетероциклического ядра. Тем не менее, набор доступных заместителей сильно ограничен, а несимметричные 4,7-функционализированные полидентатные фенантролиновые лиганды практически не изучены.

Положения 5 и 6 1,10-фенантролина наиболее восприимчивы к реакциям с электрофилами. Реакция с хлорноватистой кислотой в условиях межфазного катализа позволяет получить с хорошим выходом 5,6-эпокси-1,10-фенантролин **169**, который представляет собой хороший промежуточный продукт для функционализации 5-положения фенантролина (схема 46).¹²⁵ Из

5,6-эпоксида **169** можно получить 5-азидо-1,10-фенантролин **177**.¹²⁶ Нитрование фенантролина смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ с последующим восстановлением полученного 5-нитро-1,10-фенантролина **172** дает 5-амино-1,10-фенантролин **173** (схема 46).¹²⁷

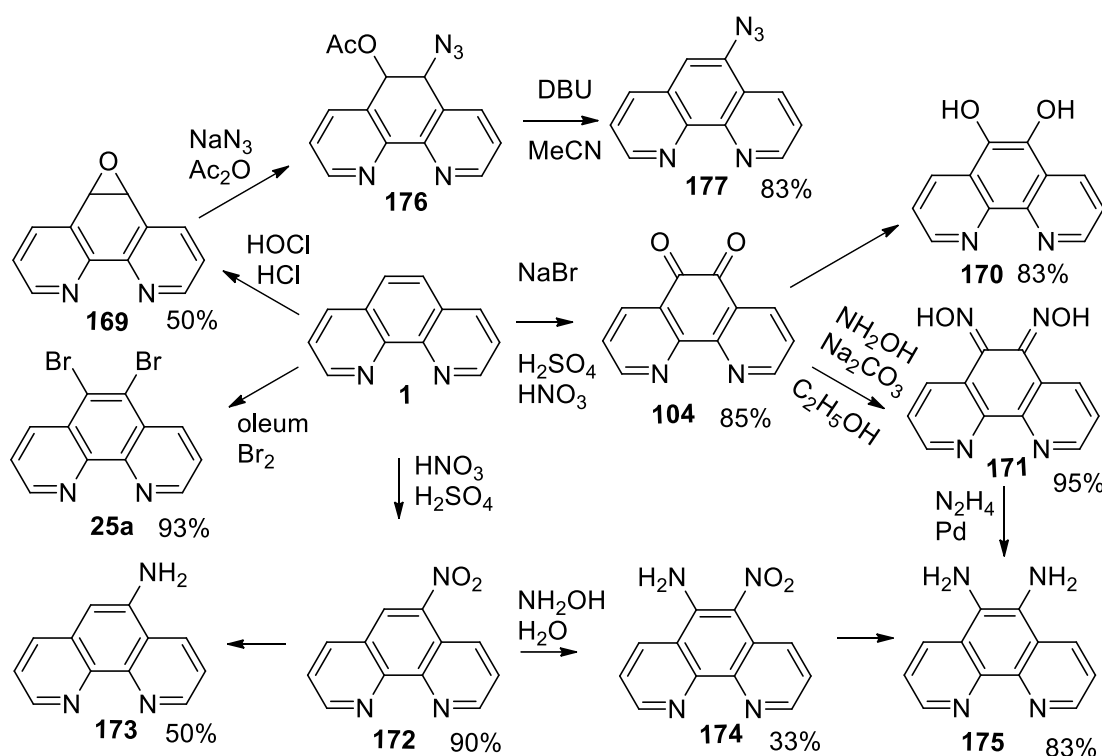


Схема 46

Другим полезным синтоном для функционализации положений 5,6 фенантролина является 5,6-диамино-1,10-фенантролин **175** (схема 46). Описаны два метода синтеза этого соединения, которые включают: (i) аминирование 5-нитро-1,10-фенантролина **172** гидроксиламином в сильнощелочных условиях с последующим восстановлением образовавшегося 5-нитро-6-амино-1,10-фенантролина **174**¹²⁸; (ii) превращение 5,6-дион-1,10-фенантролина **104** в производное диоксида **171** с последующим восстановлением¹²⁹.

Также недавно Стампер и коллеги¹³⁰ предложили новый метод синтеза 5,6-дибромфенантролина **25a** путём бромирования фенантролина **1** в олеуме (схема 46).

1,10-Фенантролин-5,6-дион **104** может быть легко восстановлен электрохимически или химически с получением 5,6-дигидрокси-1,10-фенантролина **170** (схема 46).¹³¹ Он также является хорошим исходным соединением для получения более сложных 5,6-дизамещенных фенантролинов **178-179** (схема 47).¹³²

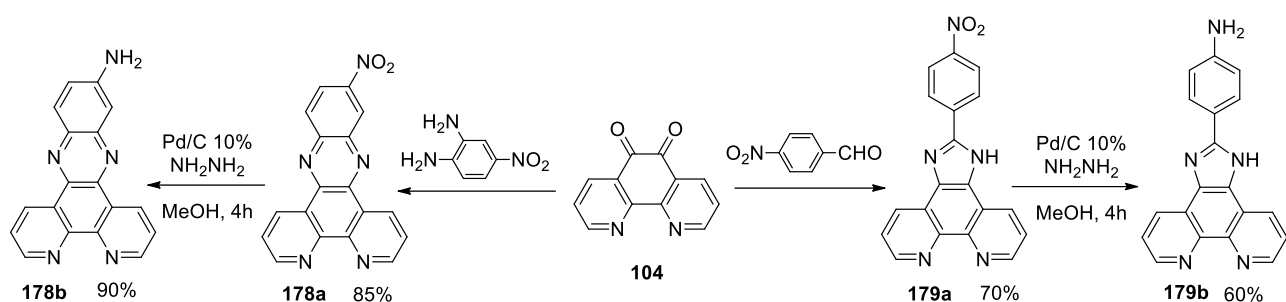


Схема 47

5,6-Эпокси-1,10-фенантролин **169** может быть преобразован в 5-циано-1,10-фенантролин **180** реакцией с избытком KCN в воде или в производные **183** взаимодействием с соответствующим нуклеофилом с последующей дегидратацией промежуточного продукта.^{124,133,134} Последующий гидролиз **180** в основных условиях приводит к образованию 5-карбоксо-1,10-фенантролина **181** (схема 48).¹³² Реакция 5,6-эпокси-1,10-фенантролина **169** с различными нуклеофилами приводит к образованию интермедиатов **182**, которые при дегидратации могут давать не только 5-замещенные производные 1,10-фенантролина,¹²⁴ но и интересные дитопные лиганды, содержащие ядро 1,10-фенантролина, функционализированное в 5-положении хелатирующими группами. Так, в соответствии с этим подходом были получены лиганды **184** и **185** (схема 48).^{124,135}

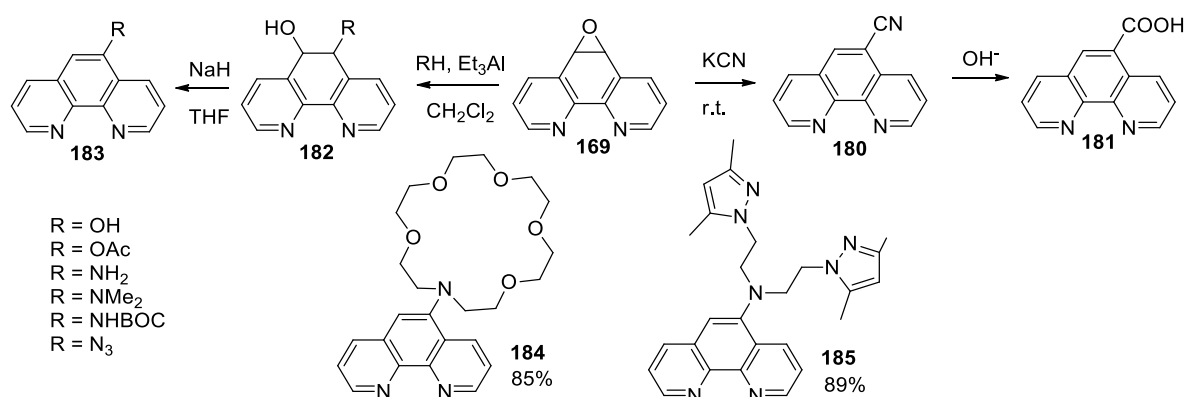


Схема 48

Исходя из 5,6-диметил-1,10-фенантролина **25b** было синтезировано замещенное фуллереном производное фенантролина **188** (схема 49).¹³⁶

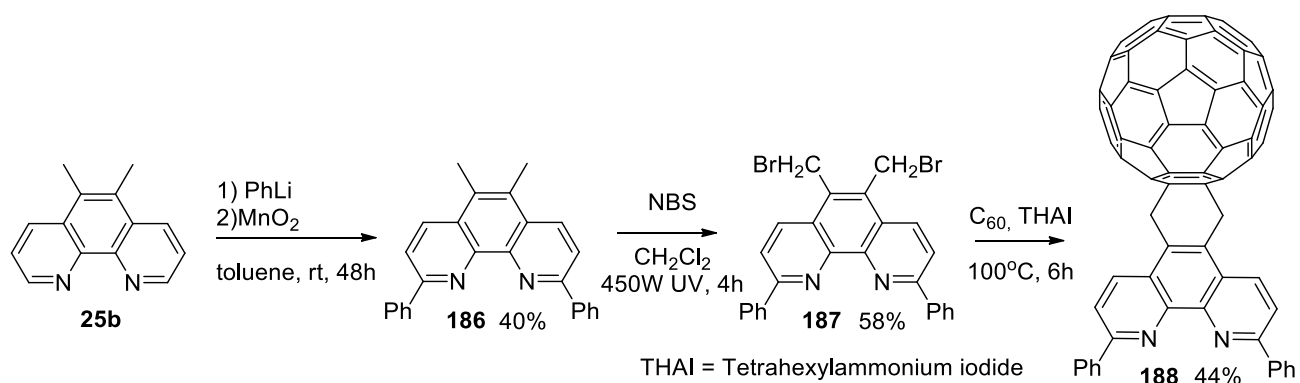


Схема 49

2.1.3. Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты являются одним из наиболее перспективных классов N,O-донорных лигандов для связывания *f*-элементов (см. раздел 2.2.1). Простейшим лигандом такого типа является 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид **189** (рисунок 8).¹³⁷

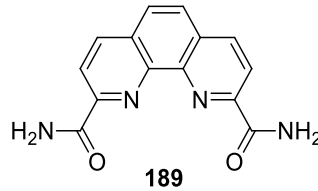


Рисунок 8

N,N'-замещённые диамиды как правило получают реакцией хлорангирида 1,10-фенантролин-карбоновой кислоты **91** с соответствующим амином в присутствии триэтиламина. Вышеуказанной методикой были получены симметричные диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты **189-195** (схема 50).^{100,123,138-156}

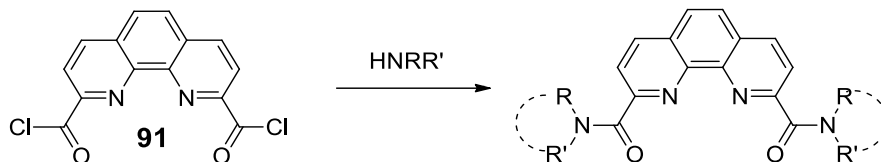
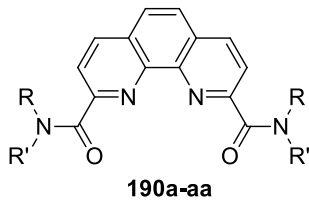
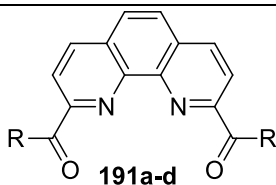


Схема 50



- a) R, R' = Me;
- b) R = Me; R' = Et;
- c) R, R' = Et;
- d) R = Me; R' = n-Pr;
- e) R = Me; R' = n-Bu;
- f) R, R' = n-Bu;
- g) R, R' = n-Hex;
- h) R, R' = n-Oct;
- i) R, R' = n-C₁₀H₂₁
- j) R, R' = n-C₁₂H₂₅
- k) R = Me, R' = Ph
- l) R = Et, R' = Ph
- m) R = Et, R' = p-Et-Ph
- n) R = Et, R' = p-Me-Ph
- o) R = n-C₈H₁₇, R' = Ph
- p) R = Et, R' = p-Hex-Ph
- q) R = Et, R' = p-F-Ph
- r) R = R' = Ph
- s) R = H, R' = Ph

- t) R = H, R' =
- u) R = H, R' =
- v) R = H, R' =
- w) R = H, R' =
- x) R = H, R' =
- y) R = H, R' =
- z) R = R' =
- aa) R = Et, R' =



- a) R =
- b) R =
- c) R =
- d) R =

Таким же методом Юань и коллеги¹⁵⁷ получили фенантролиндиамид **192** (рисунок 9) для усиления связывания лиганда с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. В патенте¹⁵⁸ карбоксилатный фенантролиндиамид **193** предложен в качестве хелатирующего агента для Eu^{3+} и Tb^{3+} (рисунок 9).

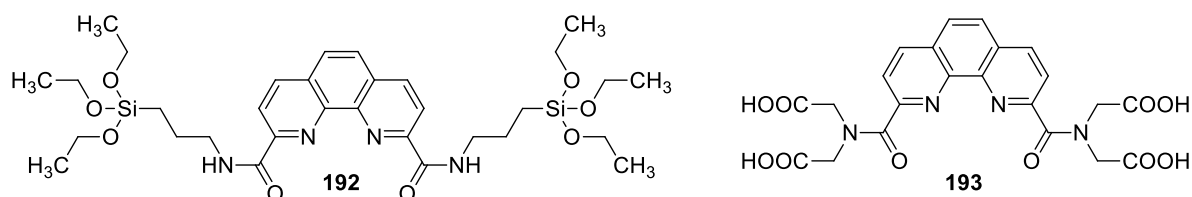


Рисунок 9

Недавно был предложен другой подход к получению фенантролиндиамидов **195a-h** из бис(2,5-диоксипирролидин-1-ил)-1,10-фенантролина **194**, который в свою очередь был получен из **90** (схема 51). В случае **195a-b** в отсутствие триэтиламина выходы реакции увеличивались почти вдвое, что указывает на существование конкуренции между триэтиламином и исходным амином.^{159,160}

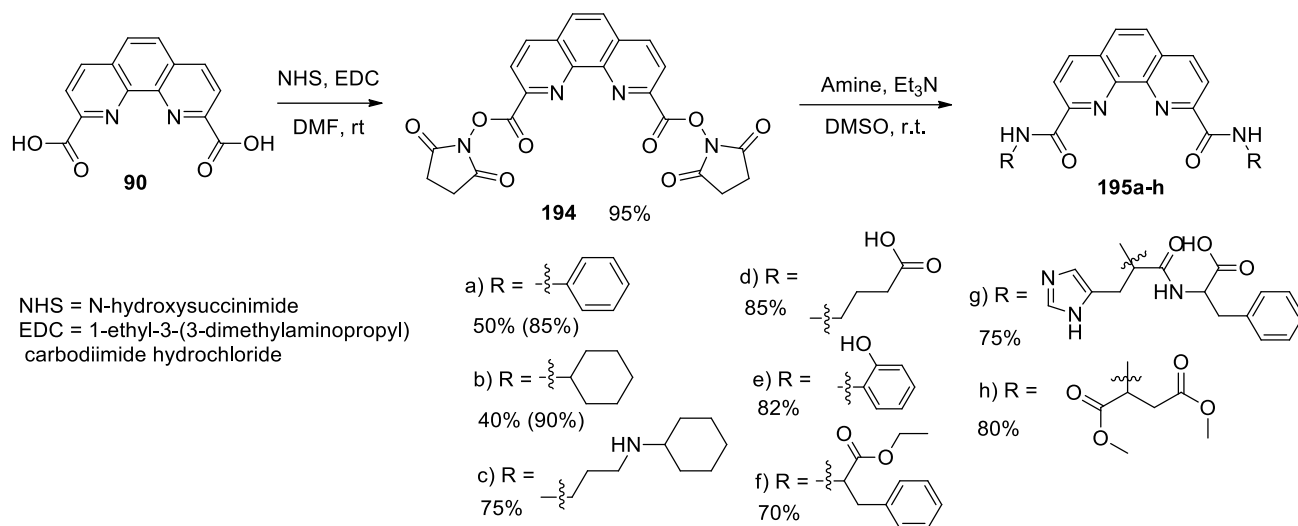


Схема 51

Авторами¹⁶¹ было получено семейство бислактамных производных **198-200**, которые имеют жесткую (фиксированную) конформацию (схема 52).

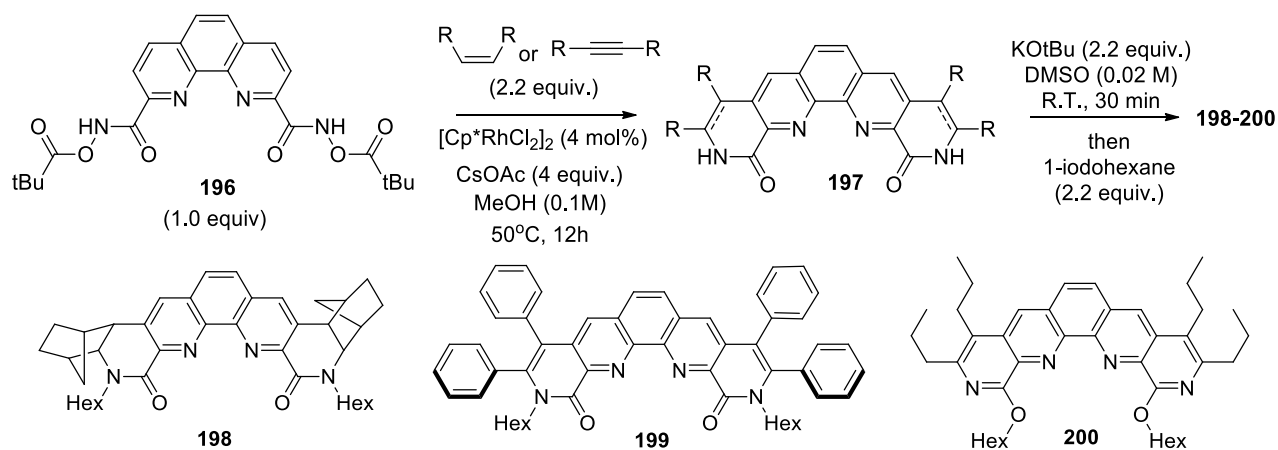


Схема 52

Фенантролиндикарбоновая кислота **90** может быть превращена в соответствующий амид **201** реакцией с избытком 1,1-карбонилдиимидазола. Затем реакция **201** с N,N-диметилэтилендиамином даёт соединение **202**, алкилирование которого 9-бромметилакридинами **203** приводит к лигандам **204** (схема 53).¹⁶²

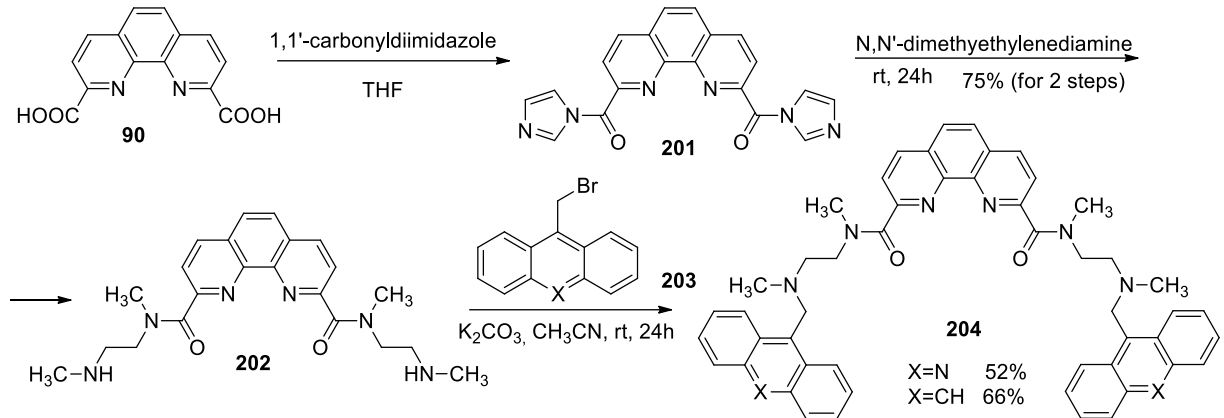


Схема 53

Ацилдихлорид **207**, синтезируемый в три стадии исходя из 4,7-дихлор-2,9-диметил-1,10-фенантролина **12**,²³ служит прекурсором для получения большинства известных на сегодняшний день 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диамидов **208** (схема 54).^{123,154,155,163}

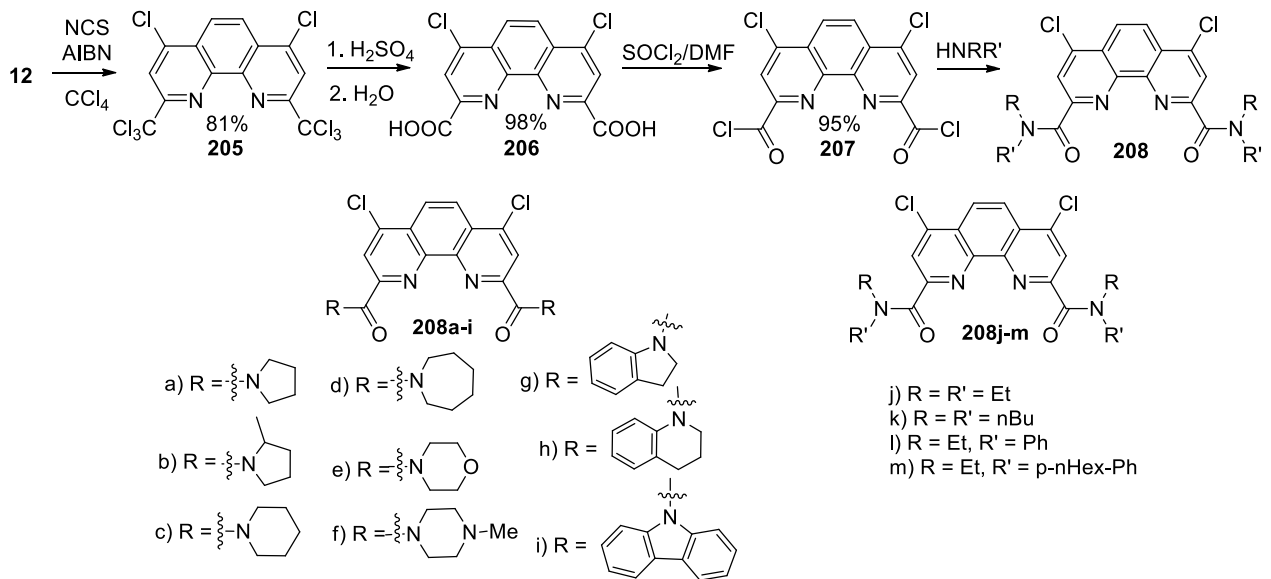


Схема 54

Кроме 4,7-дихлорзамещенных диамидов также были получены 4,7-дифенил и 4,7-дипентоксизамещенные диамиды. Например, диамид **211** был получен из коммерческого доступного 4,7-дифенил-1,10-фенантролина **209** (схема 55).¹²³

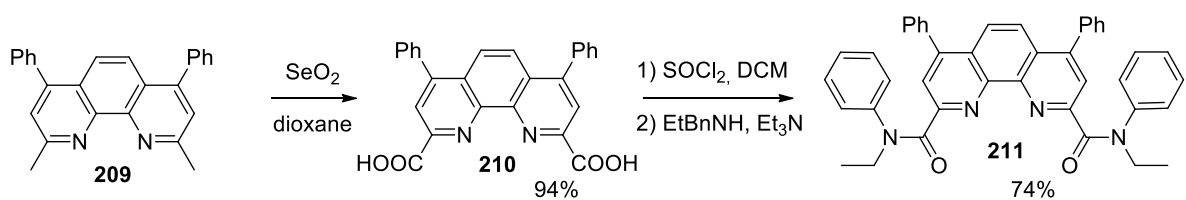


Схема 55

4,7-Пентоксифенантролиндиамиды **212** были получены в несколько стадий из соединения **162** (схема 56).¹²³

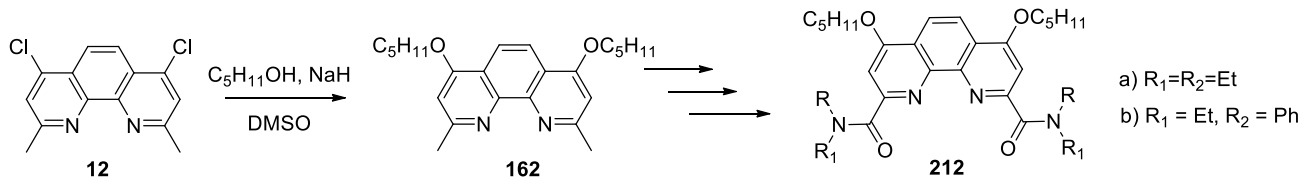


Схема 56

Зарубиным и коллегами¹²⁴ из 2,9-диметил-1,10-фенантролин-4,7-диона **11** в пять стадий был впервые получен 4,7-дибутоксифенантролиндиамид **213** (схема 57).

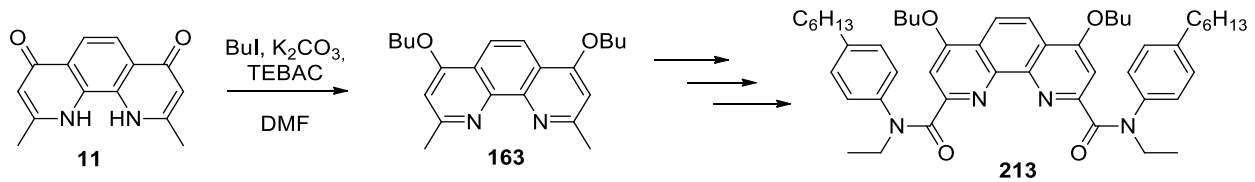


Схема 57

В работе¹²², помимо того, что был предложен другой способ введения заместителей в 4,7-положения, также был получен ряд ди- и тетразамещенных фенантролиндиамидов **214a-j** (схема 58). В той же работе¹²² был предложен способ получения 4,7-дифенил-фенантролиндиамидов. Был получен ряд диамидов с первичными (**215**), вторичными (**216**) и третичными (**217-218**) аминами (схема 58).

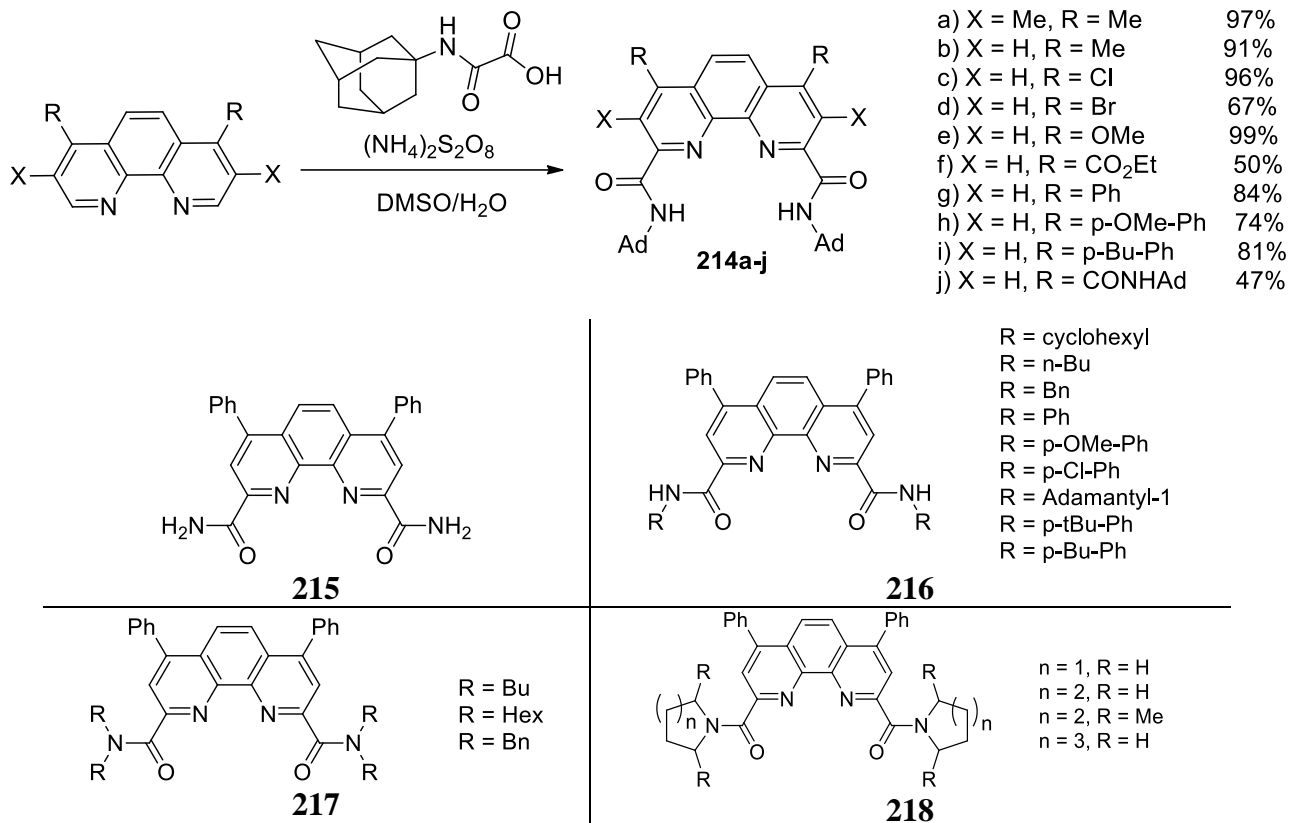


Схема 58

2.2. Жидкостная экстракция N-донорными лигандами

Несмотря на то, что в массовом сознании ядерная энергетика ассоциируется с повышенными техногенными и экологическими рисками, этот вид энергии сегодня остается одним из самых эффективных с точки зрения выработки энергии с минимальными выбросами углекислого газа в атмосферу.

Главным недостатком ядерной энергетики является необходимость переработки и утилизации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), из-за его долговременной и высокой радиотоксичности, создаваемой минорными актиноидами ($mAn = Am, Cm, Np$) и плутонием.^{23,163-168} Наиболее масштабным радиохимическим процессом является ПУРЕКС-процесс, в ходе которого уран и плутоний извлекаются три-*n*-бутилфосфатом из азотнокислых растворов ОЯТ.¹⁶⁹⁻¹⁷¹ Поскольку операции по обогащению и очистке урана сопровождают весь путь от руды до получения ядерного топлива и его последующей переработки, гидрометаллургические технологии обращения с ураном постоянно совершенствуются.^{172,173} На рисунке 10 приведён срез технологий экстракционного разделения *f*-элементов для переработки ОЯТ по состоянию на 2010 год (ПД - продукты деления).

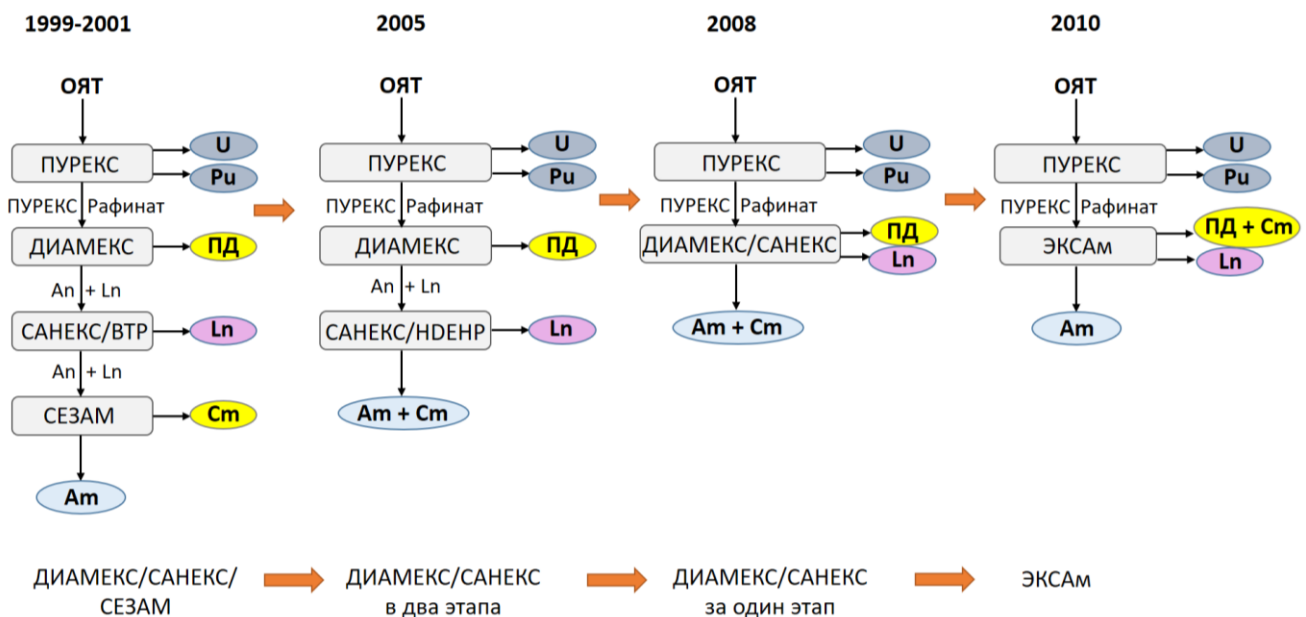


Рисунок 10

Как видно из рисунка 10, основные усилия разработчиков в данной области направлены на поиск возможных путей дальнейшей переработки так называемого ПУРЕКС-рафината, образующегося в результате реализации ПУРЕКС-процесса. ПУРЕКС-рафинат представляет собой азотнокислый раствор всевозможных элементов, в том числе минорных актиноидов и лантаноидов. Америций может быть выделен и подвергнут трансмутации в плутоний, который далее может быть повторно использован в виде так называемого МОКС-топлива (Mixed-Oxide

fuel, смесь оксидов плутония и урана) для выработки энергии в реакторах на быстрых нейтронах.¹⁷⁴

Однако большинство лантаноидов имеют большие значения сечения захвата тепловых нейтронов, и их присутствие мешает осуществлению трансмутации америция.¹⁷⁵ В этой связи разделение лантаноидов и актиноидов является необходимым этапом переработки ПУРЕКС-рафината. Из-за очень схожих химических свойств разделение mAn и Ln является наиболее сложным из известных гидрометаллургических задач.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ Для этих целей разрабатываются новые экстракционные процессы и системы экстракции, ключевым компонентом которых на сегодняшний день являются органические полидентатные лиганды.¹⁷⁹

Многие полиазотсодержащие гетероциклические соединения¹⁸⁰⁻¹⁸⁶ проявляют очень высокую селективность по отношению к актинидам. Так, например, бис-триазилилпиридины, бис-триазилилбипиридины и бис-триазилилфенантролины (Рисунок 11) извлекают америций более чем в сто раз лучше, чем европий ($SF_{Am(III)/Eu(III)} > 100$). Однако их использование в реальных технологических процессах на сегодняшний день невозможно ввиду медленной кинетики экстракции.

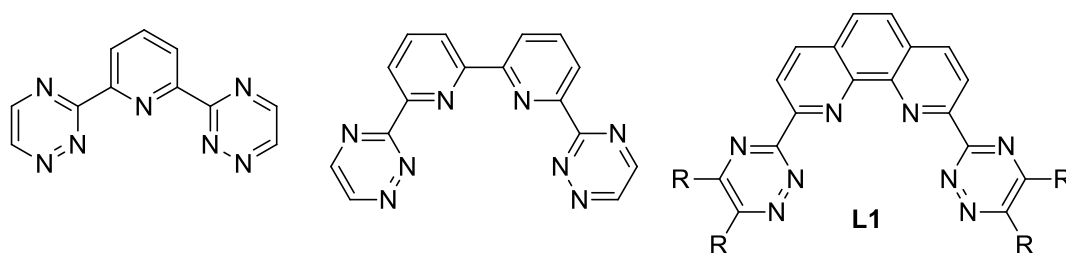


Рисунок 11

Производные нитрилтриуксусной кислоты (комплексон I) и иминодиуксусной кислоты (Рисунок 12) проявляют селективность в разделении актиноидов и лантаноидов¹⁸⁷⁻¹⁹² а также при разделении америция от кюрия¹⁹³. Однако экстрагирующая способность этих соединений снижается с увеличением концентрации азотной кислоты.

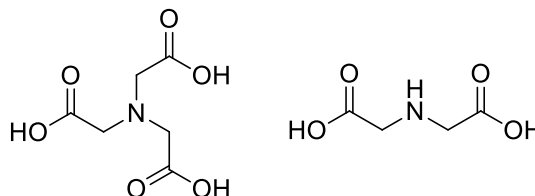


Рисунок 12

Альтернативой являются N,O-гибридные лиганды, которые имеют в своей структуре как “мягкие” координационные центры (гетероциклические атомы азота), так и “жесткие” координационные центры (амидные атомы кислорода). Комбинация жестких и мягких координационных центров открывает широкие возможности для создания лигандов, обеспечивающих связывание и разделение актиноидов за один цикл экстракции. Например, было

обнаружено, что N,O-гибридные лиганды, имеющие гетероциклические атомы азота в молекуле, способны избирательно извлекать актиниды из растворов с высокой концентрацией азотной кислоты.^{23,149,155,163,194} Обладая высокой селективностью связывания с актиноидами, такие лиганды являются перспективными для их использования в технологических процессах так называемого замкнутого топливного цикла.¹⁹⁵

На рисунке 13 приведены наиболее распространенные и изученные типы N,O-гибридных донорных лигандов, построенные на основе каркаса 1,10-фенантролина. Лиганды общей формулы **L2** (рисунок 13) с шестью координационными центрами (четыре гетероциклических атома азота и два атома кислорода амидных групп) проявляют высокую экстракционную способность для плутония и нептуния и умеренную для америция.^{196,197} В зависимости от строения заместителей, селективность таких лигандов для разделения пары Am(III)/Eu(III) может достигать 19. Структуры комплексных соединений таких лигандов с Am(III) и Eu(III) были предсказаны в работе¹⁹⁸ на основе DFT расчетов. Для бислактамных производных на примере **L3a** (рисунок 14) с использованием DFT-моделирования была оценена селективность при экстракционном извлечении Am и Eu из раствора азотной кислоты раствором **L3a** в керосине.¹⁹⁹

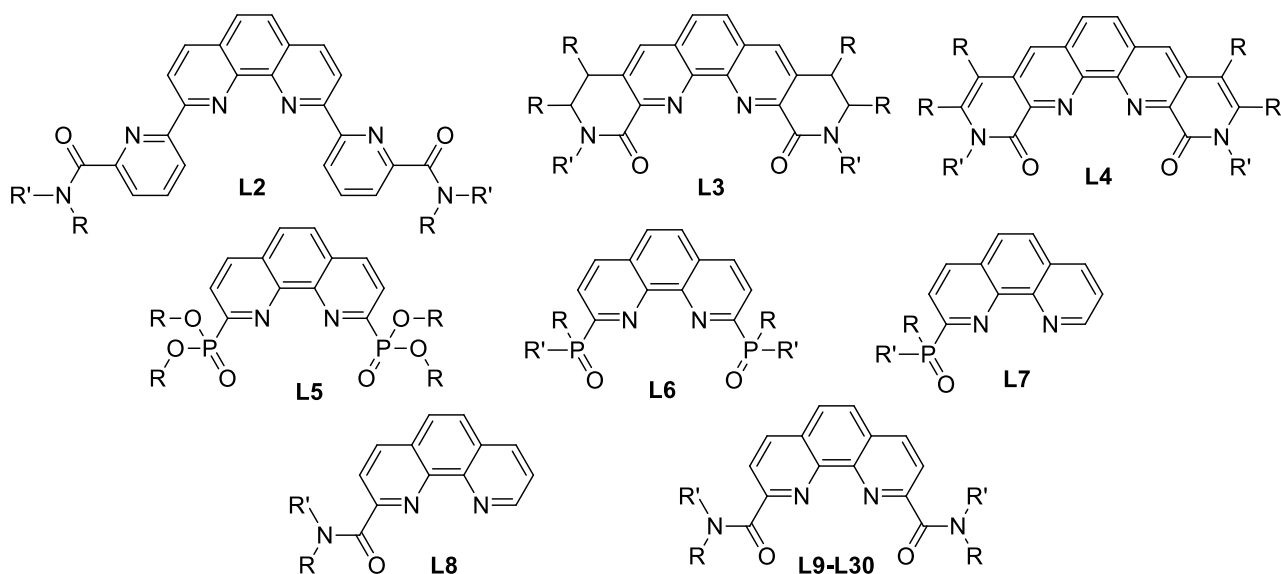


Рисунок 13

Рассчитанные энергии образования комплексов строения $M(L3a)(NO_3)_3$ в органической фазе составили -22,23 ккал/моль для Am(III) и -20,53 ккал/моль для Eu(III). Таким образом, расчёты указывают на то, что **L3a** должен более избирательно извлекать Am(III) по сравнению с Eu(III). Коэффициенты распределения для Am(III) и Eu(III) из 3M HNO₃ составили 3525 ± 292 и 17 ± 5 , соответственно, а $SF_{Am/Eu}$ 211 ± 47 . Экстракционные свойства двух других дилактамов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с насыщенным (**L3b**) и ненасыщенным (**L4a**) δ-лактамными кольцами были изучены в работе (рисунок 14).¹⁶¹

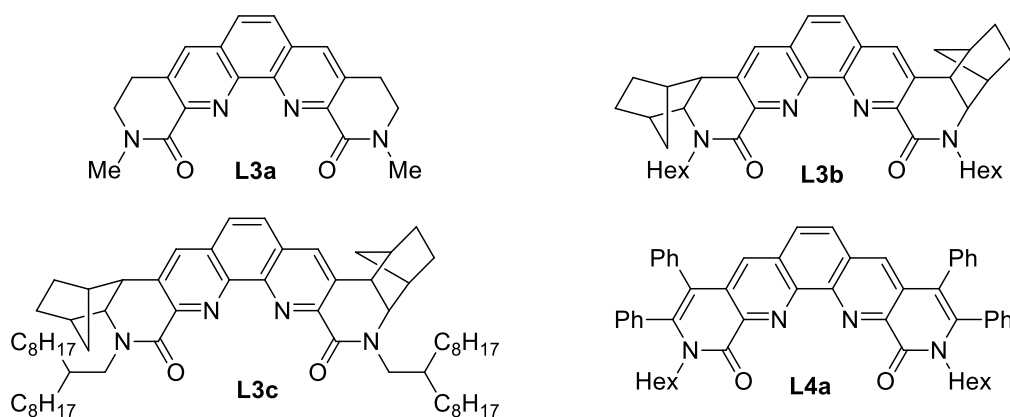


Рисунок 14

Жесткая структура дилактамов обеспечивает им очень высокое сродство к *f*-элементам и высокую селективность к An(III) по сравнению с Ln(III). Исследовано извлечение Am и Eu такими лигандами из 0,03-3М растворов HNO₃ в 1,2-дихлорэтан. Коэффициенты распределения повышались с увеличением кислотности водной фазы. Коэффициенты разделения, указанные для **L4a**, варьировались в диапазоне 100-500, с максимумом при 0,3 М HNO₃. Высокая экстрагирующая способность этих лигандов объясняется низкой энергией предорганизации лиганда. Расчеты DFT с использованием функционала B3LYP, выполненные для модельных лигандов, показали, что энергия предорганизации (ΔE_{reorg}) дилактамных лигандов составляет около 4,3–4,4 ккал/моль.

В отличие от данных,¹⁹⁹ где была предсказана селективная экстракция Am(III) для **L3a** с насыщенными лактамными кольцами, расчеты DFT¹⁶¹ показали, что лиганды **L3** с насыщенными лактамными кольцами не должны обладать селективностью в отношении Am(III). Этот эффект может быть объяснен различным способом делокализации электронов одиночной пары на N_{amide}. В случае **L3** электроны одиночной пары на N_{amide} делокализованы только по фрагменту N-C=O, что приводит к повышению донорной силы атомов кислорода амида. В случае **L4** с ненасыщенными лактамными кольцами электроны одиночной пары на N_{amide} делокализованы по фрагментам N-C=O и N-C=C, тем самым ослабляя координацию металл-лиганд и делая лиганд более селективным к Am(III). Эти расчеты были подтверждены экспериментально (рисунок 14).²⁰⁰ Оба металла одинаково хорошо экстрагировались в органическую фазу лигандом **L3c** ($D_{\text{Am}} = 268$, $D_{\text{Eu}} = 279$) без явной селективности.

Внутригрупповое выделение Ln с помощью **L3b** и **L4a** (рисунок 14) из растворов HCl и HNO₃ показало, что значения коэффициентов распределения Ln для **L3b** и **L4a** резко снижались с уменьшением ионных радиусов металлов от La до Lu.²⁰¹ Этот факт еще раз подтверждает, что характер экстракции Ln по всей серии определяется размером полости, образованной атомами-донорами лиганда, в частности расстоянием между атомами-донорами кислорода. Авторы обратили внимание на чрезвычайно высокий коэффициент разделения для La(III) по сравнению

с Lu(III), равный 1,7104, обнаруженный для **L3b**. Расчеты DFT показали, что лиганд **L3** с насыщенными лактамными кольцами был более жестким, чем лиганд **L4**, и проявлял большую энергию реорганизации при комплексообразовании с Lu(III) по сравнению с комплексообразованием с La(III). Кроме того, было предсказано, что лиганд с пятичленными лактамными кольцами (вместо шестичленных колец в **L3** и **L4**), с большим расстоянием между атомами донора кислорода, должен проявлять повышенную селективность по отношению к Ln(III) с большими ионными радиусами. Данные экстракции^{161,200} и расчеты DFT²⁰² показали, что в органической фазе присутствовали комплексы лиганд–металл как 1:1, так и 2:1. В то же время при исследовании пяти кристаллических комплексов **L3b** с Pr³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ и Tb³⁺ методом РСА наблюдали только комплексы лиганд–металлы в соотношении 1:1.¹⁶¹

Были исследованы экстракционные свойства тетраэтил (1,10-фенантролин-2,9-диил)фосфоната **L5a** (рисунок 15).²⁰³

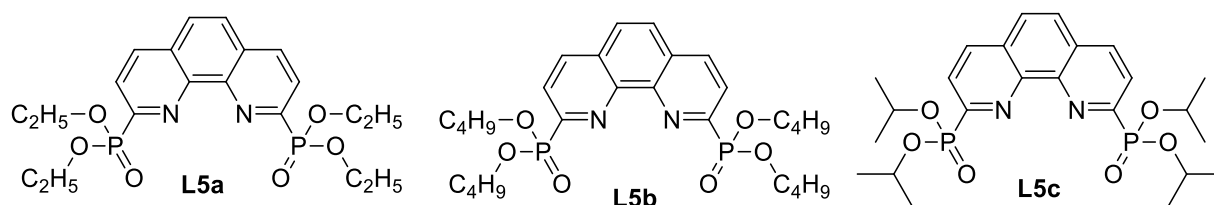


Рисунок 15

0,01 М раствор **L5a** в метанитробензотрифториде (F3) эффективно извлекает Am(III) и Eu(III) из растворов азотной кислоты. Америций извлекается лучше, чем европий, при этом коэффициент разделения Am(III)/Eu(III) составляет ~7. Значения коэффициентов распределения значительно возрастают с повышением кислотности, достигая ~30 в 3М HNO₃. Числа сольватации, определенные методом сдвига равновесия, составляют 1,44± 0,07 для Am(III) и 1,43±0,02 для Eu(III). Авторы объясняют неравномерность чисел сольватации одновременным присутствием в органической фазе комплексов состава с соотношениями М:лиганд, равными 1:1 и 1:2.

Экстрагирующая способность **L5b** значительно выше, чем у **L5a**.²⁰⁴ Коэффициенты распределения Am(III) при экстракции из 3М азотной кислоты 0,01 м раствором **L5b** достигали ~200. В то же время коэффициенты разделения Am(III)/Eu(III) для 1–3М HNO₃, как и для **L5a**, составляли в среднем ~7. Сольватные числа, определенные для **L5b** методом сдвига равновесия, составляют 1,82±0,04 для Am(III) и 1,82±0,02 для Eu(III), что указывает на присутствие в органической фазе преимущественно комплексов стехиометрического состава MeL₂. При этом была отмечена быстрая кинетика экстракции.

Экстракция индивидуальных лантаноидов (La, Eu, Lu) из различных кислот (HCl, HNO₃, HClO₄) 0,01М раствором в октанолу была изучена в работе.²⁰⁵ Значения коэффициентов

распределения лантаноидов увеличивались в ряду $\text{La} < \text{Eu} < \text{Lu}$. Введение разветвленных алкильных заместителей в **L5c**²⁰⁶ увеличило селективность разделения Am(III)/Eu(III) до 14.

Также известны фосфорсодержащие системы, которые тестировались в качестве экстрагентов. В литературе известен лиганд, имеющий фенильные заместители при атоме фосфора **L6a** (рисунок 16).²⁰⁷ Экстрагирующая способность **L6a** заметно выше, чем у фосфонатов, таких как **L5b**. Однако коэффициенты разделения $\text{SF}(\text{Am}/\text{Eu})$ **L5** очень низкие (0,5–2,1 для извлечения из 0,1–4М HNO_3).²⁰⁸

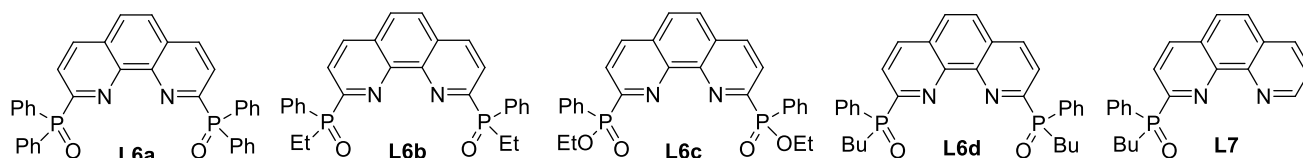


Рисунок 16

Тетрадентатные лиганды **L6b** и **L6c** проявляют высокую экстракционную способность и умеренную селективность для Am/Eu .²⁰⁹ Было проведено сравнение двух фосфиноксидных фенантролиновых лигандов, тетрадентатного **L6d** и тридентатного **L7** (рисунок 16).²¹⁰ Тетрадентатный лиганд (**L7d**) (рисунок 16) эффективно извлекает как Am(III) , так и Eu(III) из кислого раствора. В то же время тридентатный лиганд **L7** практически не извлекает эти ионы. Зависимости экстракционной способности и селективности по отношению к фосфорорганическим производным гетероциклических соединений активно изучались с использованием методов квантовой химии.²¹¹⁻²¹⁴

Амиды 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты **L8a** и **L8b** (рисунок 17) содержат три реакционных центра – два атома азота и один атом кислорода. Наличие двух мягких реакционных центров приводит к повышению селективности в паре Am(III)/Eu(III) . Было показано, что амидный кислород отклоняется от плоскости фенантролинового фрагмента.²¹⁵

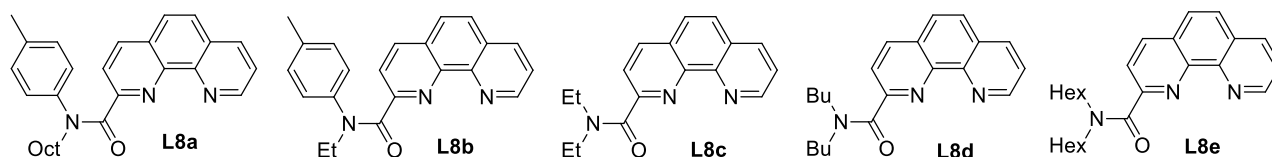


Рисунок 17

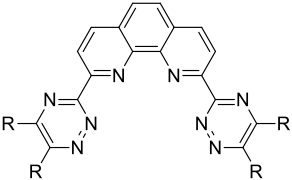
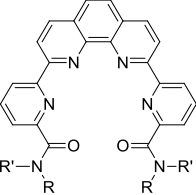
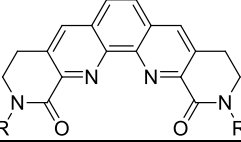
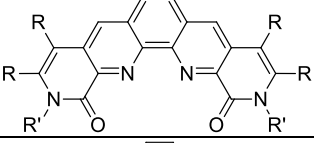
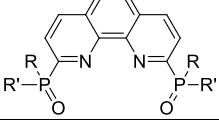
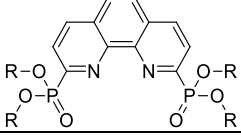
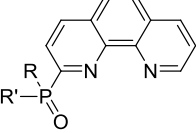
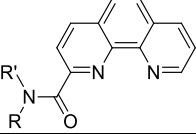
Предложенный и запатентованный способ^{215,216} селективного выделения трансплутониевых элементов из кислых растворов предусматривает использование в качестве экстрагента 0,5М раствора лиганда **L8a** в хлороформе. Во время экстракции из 1М азотной кислоты Am избирательно экстрагируется с коэффициентом разделения $\text{SF}(\text{Am}/\text{Eu}) = 20$. Коэффициенты распределения составляют $D_{\text{Am}} = 6$, $D_{\text{Eu}} = 0,3$.

Для лиганда **L8b** при экстракции Am , Sm и Eu в экстракционной системе отмечено образование комплексов типа $\text{M}(\text{NO}_3)_3\text{L}$ и $\text{M}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$, и константы их экстракционного

равновесия следуют порядку $\text{Am(III)} > \text{Cm(III)} > \text{Eu(III)}$.²¹⁷ При этом значения D_M ($M = \text{Am}, \text{Cm}$ и Eu) резко снижаются по мере увеличения кислотности водной фазы, поэтому экстракция лигандами этого типа возможна только из растворов с концентрацией HNO_3 ниже 0,01 моль/л.

Экстракция Am и Eu N, N -диалкил-1,10-фенантролин-2-амидами **L8b**, **L8c**, **L8d** (рисунок 17) в хлороформе была изучена в работе.²¹⁸ Было определено, что самое высокое соотношение $SF_{\text{Am/Eu}}$ составляет $(7,6 \pm 0,3)$ при кислотности около 0,0001 моль/л. При концентрации HNO_3 выше 0,01 моль/л экстракция сильно подавляется. В таблице 1 приведены сравнительные данные экстракции обсуждаемых выше лигандов.

Таблица 1. Сравнительные $SF_{\text{Am/Eu}}$ для фенантролиновых лигандов различных типов

Лиганд	Шифр	Заместители	Рабочая концентрация	$SF_{\text{Am/Eu}}$
	L1	R = циклогексил R = изатин R = алкил R = бензил	1-4 М HNO_3	1-400
	L2	R = алкил R' = арил	3М HNO_3	19-26
	L3	R = алкил	3М HNO_3	160-250
	L4	R = алкил R' = арил	1-6 М HNO_3	>200
	L5	R = R' = алкил R = алкил R' = арил	0,1-4 М HNO_3	0.5-2.1
	L6	R = R' = алкил	1-3 М HNO_3	7-14
	L7	R = алкил R' = арил	0,1-4 М HNO_3	Нет экстракции Am
	L8	R = алкил R' = арил	<1М HNO_3	20-50

Сравнение разных типов экстракционных систем на основе фенантролина проблематично из-за нехватки экспериментальных данных по жидкостной экстракции лантанидов по всему ряду.

2.2.1. Применение диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты в качестве экстрагентов для разделения *f*-элементов

Существенными преимуществами диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (рисунок 18) являются высокая окислительная, гидролитическая и радиационная стабильность, а также высокая селективность в связывании катионов *f*-элементов (лантаноидов и актиноидов).^{23,137,138,167,219-225}

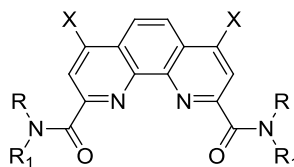


Рисунок 18

Эти усовершенствованные характеристики открывают реальные перспективы для их использования в качестве экстрагентов для разделения *f*-элементов. Решение таких задач требует получения точных данных о структуре и свойствах комплексов Ln и An в процессе экстракции. Фенантролиндиамиды могут образовывать комплексы 1:1 и 2:1 с лантаноидами и актиноидами. Очень важно выявить закономерности в изменениях этих параметров с увеличением атомных номеров в серии комплексов фенантролиндиамидов с Ln и mAn.

В литературе последнего десятилетия активно обсуждаются жидкостная экстракция, координационная химия, а также результаты теоретических исследований 1,10-фенантролин-2,9-диамидов по отношению к Am³⁺, Cm³⁺, Bk³⁺, Cf³⁺, Eu³⁺ и Nd³⁺. В некоторых исследованиях исследовался более широкий диапазон элементов Ln³⁺.^{138,148,150-152,154,163,190,226} Варьируя заместители при амидных атомах азота и вводя заместители в ядро фенантролина можно точно регулировать экстракционные свойства лигандов, т.е. изменять способность атомов-доноров отдавать электроны и влиять на растворимость комплексов органических средах.

Далее будут рассмотрены три основных типа 1,10-фенантролин-2,9-диамидов: содержащие в амидных функциях линейные алкильные заместители, лиганды с алициклическими амидными функциями, а также N,N'-диалкил-N,N'-диарилзамещённые 1,10-фенантролин-2,9-диамиды.

Эксперименты по жидкостной экстракции с первым из перечисленных типов лигандов (рисунок 19), выявили несколько ключевых результатов.^{95,138,151,226,227}

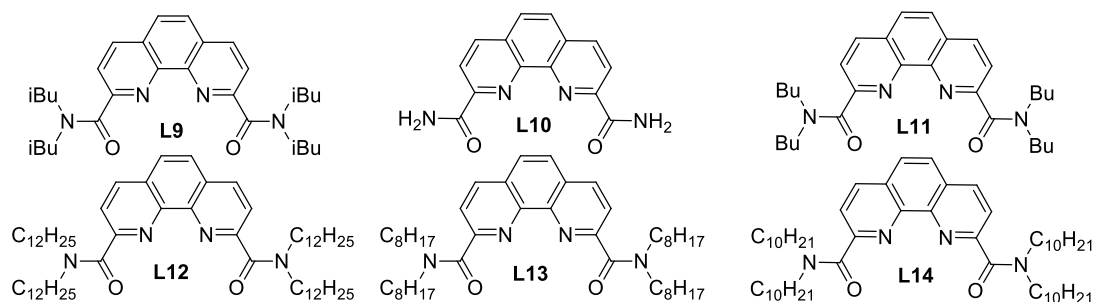


Рисунок 19

Значения коэффициентов разделения приведены в таблице 2.

Таблица 2. Факторы селективности для пар $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Cm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

Лиганд	$SF_{\text{Am}/\text{Eu}}$	$SF_{\text{Cm}/\text{Eu}}$	Водная фаза [HNO ₃] М	Органический растворитель	Ссылки
L9	4,4	N/A	0,01	2-бром-октановая кислотая в н-додекане	227
L10	7,4	N/A	0,01	2-бром-октановая кислотая в н-додекане	227
L11	8,9	N/A	3; 2	F3	138
L12	6,5	3,5	3	додекан	151
	10,0	4	3	F3	
L13	41,7	N/A	1	Бромированный дикарболлид кобальта и орто- нитрофенилгексилловый эфир	95
L14	51,0	N/A	0,1 HClO ₄ , 2M LiClO ₄	н-додекан – н-октанол (5:1)	227

Из таблицы 2 видно, что лиганды **L9-L14** оказываются селективными в отношении разделения пары $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ и, в ряде случаев, в отношении пары $\text{Cm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. Выбор растворителя в этих системах влияет на взаимодействие М-Л. Влияние диэлектрической постоянной различных органических растворителей было исследовано Цуцуи и соавторами.¹⁵¹ Как правило, с увеличением диэлектрической проницаемости наблюдается рост значений D_{Am} , D_{Eu} и D_{Cm} . Особенного внимания заслуживает F3 - полярный ароматический фторированный растворитель, обладающий повышенной нагрузочной способностью по отношению к металлам по сравнению с другими нефторированными или ароматическими фторированными растворителями.¹³⁸

При сравнении данных по экстракции лигандами с алкильными заместителями, основные результаты показывают на отсутствие прямой зависимости между длиной алкильной цепи амидного фрагмента и $SF_{\text{Am}/\text{Eu}}$.

Для лигандов **L15-L20** с алициклическими амидными заместителями (рисунок 20), известны коэффициенты распределения Am^{3+} , Cm^{3+} и Eu^{3+} (таблица 3).

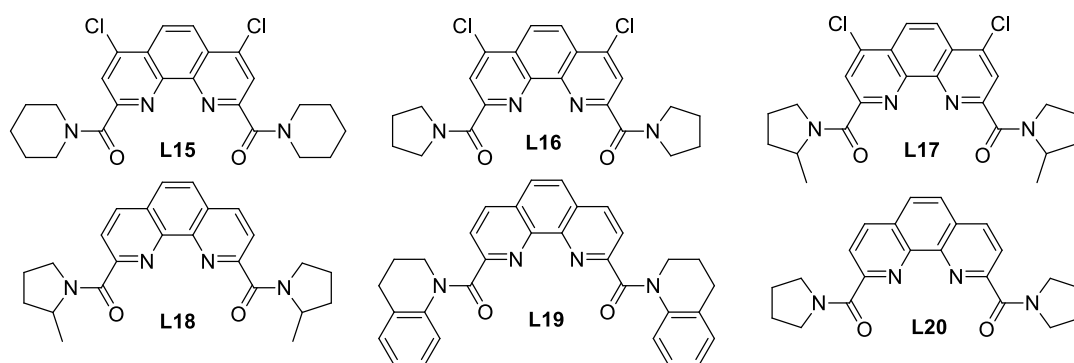


Рисунок 20

Все исследования лигандов **L15-L20** проводились в F3 при относительно высокой концентрации HNO_3 , что позволяет проводить прямое сравнение между экстрагентами.

Таблица 3. Факторы селективности для пар $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Am}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$

Лиганд	$\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$	$\text{SF}_{\text{Am}/\text{Cm}}$	Водная фаза [HNO_3], М	Ссылки
L15	4	2,6	4; 5	154,163
L16	12 15,6	3,8	3-5; 1 3	154,163
L17	13	3,3	3	154,163
L18	27	2,2	3	154,163
L19	45	N/A	3	149
L20	14 55	N/A	3 4	148,154

Несмотря на отсутствие четкой зависимости $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$ или $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Cm}}$ от концентрации кислоты, можно отметить, что лиганд **L20** имеет самый высокий показатель $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$, равный 55 при использовании 4М HNO_3 .^{148,154} Лиганд **L20** не исследовался в качестве экстрагента для разделения Am/Cm , но **L18** (который отличается от **L20** метильной группой в α -положении пирролидина) показал многообещающие результаты с $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Cm}}$, равным 2,2. Из таблицы 3 видно, что 4,7-хлорированные производные **L16** и **L17** имеют более высокие значения $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Cm}}$, чем **L18**.^{154,163} Это демонстрирует влияние электронного эффекта, поскольку у хлорированных экстрагентов определенные значения $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$ оказываются более низкими по сравнению с нехлорированными производными, в то время как $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Cm}}$, напротив, имеют бóльшие значения по сравнению с нехлорированными производными. Эти результаты объясняются общим снижением основности лиганда, что повышает селективность в паре $\text{Am}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$.¹⁴⁸

Более того, несмотря на схожесть структур **L15** и **L16**, из приведенных данных по экстракции видно, что расширение цикла в амидных заместителях не оказывает благоприятного влияния на $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$ или $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Cm}}$.¹⁶³ Это объясняется тем, что связи Phen-CO в пиперидиновом лиганде имеют больший вращательный барьер, что приводит к более медленному связыванию катиона металла и сниженным коэффициентам распределения по сравнению с пирролидиновым производным. Несмотря на это, исследование Ваном и коллегами¹⁴⁹ лиганда **L19**, имеющего более объемные амидные заместители по сравнению с **L15**, показало, что в случае **L19** в 3М HNO_3 значения $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$ достигают 45. Однако эти данные требуют дополнительной экспериментальной проверки. В целом же, $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$ для фенантролиндиамидов с алициклическими заместителями оказываются более высокими при сравнении с диамидами, замещёнными линейными алкильными заместителями (таблицы 2 и 3).

Важно заметить, что наличие атомов хлора в 4,7 положениях фенантролиндиамидов приводит к увеличению селективности в разделении пары $\text{Am}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$.¹⁹⁴

Также в качестве экстрагентов для разделения *f*-элементов были исследованы алкиларилзамещенные фенантролиндиамиды **L21-L29** (рисунок 21).

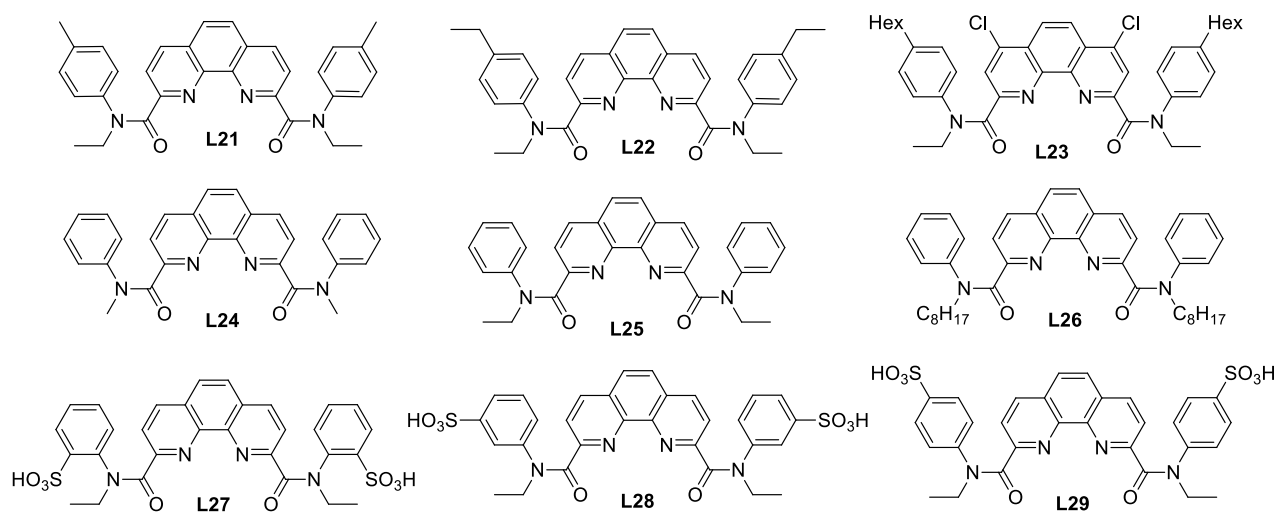


Рисунок 21

В таблице 4 приведены коэффициенты разделения для лигандов **L21-L29**.

Экспериментально определённые данные жидкостной экстракции показывают, что *N,N'*-диалкил-*N,N'*-диарилзамещенные фенантролиндиамиды показывают более высокие значения $SF_{Am/Eu}$ по сравнению с тетраалкилзамещёнными аналогами.^{152,228-230} Так, проведённые исследования свойств лиганда **L21** выявили высокую селективность в отношении пары Am^{3+}/Eu^{3+} . Наибольшее значение $SF_{Am/Eu}$ для этого лиганда было отмечено Сю и соавторами¹⁵² при использовании 1М HNO_3 в качестве водной фазы и циклогексанона в качестве органического растворителя и составило 67 единиц, что превышает значение $SF_{Am/Eu}$ лиганда **L13**, равное 41,7.^{95,148}

Таблица 4. Факторы селективности для пар Am^{3+}/Eu^{3+} и Am^{3+}/Cm^{3+}

Лиганд	$SF_{Am/Eu}$	$SF_{Am/Cm}$	Водная фаза [HNO_3] М	Органический растворитель	Ссылки
L21	67	N/A	1	Циклогексанон	152
	50	N/A	3	F3	228
L22	51	2,8	1	F3	138,155
	19-99		5,2	Нитробензол и HDCC	164
L23		6,5	0,5	F3	138,155
L24	60	N/A	2	F3	146
L25	29-71	N/A	0,05	Нитробензол и HDCC	164
	10		2	1-октанол	245
	20		2	F3	146
L26	30	N/A	2	F3	146
	20		2	1-октанол	
	30		4	TBP/1-октанол(3/7)	
L27	249*	N/A	N/A	N/A	234
L28	8350*				
L29	184*				

* Данные квантово-химических расчётов в приближении к газовой фазе

Эффект от введения атомов хлора в 4 и 7 положения фенантролиндиамидов были изучены Аляпышевым и коллегами на примере лигандов **L22** и **L23** для Am^{3+} , Cm^{3+} и Eu^{3+} в F3 (таблица 4).^{138,155} Полученное значение $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Cm}}$, равное 6,5 для лиганда **L23**, является весьма многообещающим.¹⁵⁵ Это также показывает, что электронодефицитные атомы Cl в *para*-положениях к координирующим атомам азота оказывают большое влияние на селективность в разделении пары $\text{Am}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$.

Макрлик и коллеги исследовали лиганды **L21** и **L25** в нитробензоле и HDCC (H^+ дикарболилкобальтат) в отношении Am^{3+} и Eu^{3+} (таблица 4).^{231,232} В результате показано, что присутствие алкильной группы в арильном заместителе амидных функций приводит к увеличению $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$. Но данное предположение не может быть точным, поскольку данные $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$ представлены в виде широких диапазонов. Для лиганда **L25** Янг и коллеги провели сравнительное исследование в 1-октаноле и F3, показав, что в случае F3 значения $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$ оказываются более высокими, что объясняется большей полярностью этого растворителя.¹⁴⁶

Матвеевым и коллегами была исследована радиолитическая устойчивость лиганда **L23**, при этом было показано, что этот лиганд подвергается радиолизу после 25 кГр облучения.²³³

Одним из основных продуктов облучения и “старения” была замена атома хлора гидроксильной группой, что привело к резкому падению $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$.¹⁹³ Вместе с этим, наличие атомов хлора является ценным с точки зрения появления селективности в разделении пары Am/Cm, поэтому замена хлора на какие-либо другие электронодефицитные группы, более устойчивые к радиолизу, представляется весьма перспективной задачей. Таким образом, эта область требует дополнительных исследований.

С помощью квантово-химических расчетов были рассчитаны $\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$ для лигандов **L27**, **L28** и **L29**, которые отличались положением заместителя в арильном фрагменте амидной функции.²³⁴ При этом было показано, что сульфогруппа в *meta*-положениях лиганда **L28** ($\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$ равен 8350) оказывает существенно большее влияние, чем наличие этой группы *ortho*- либо *para*-положениях (таблица 4). Таким образом, в данном случае влияние электронного фактора превосходит вклад стерического фактора в исследованном ряду лигандов. Однако в данном случае авторы проводили расчеты без учета эффекта растворителя, что могло привести к получению некорректных данных.

Лиганды **L30**, **L16** и **L23** (рисунок 22) также были исследованы для экстракции урана.²³⁵

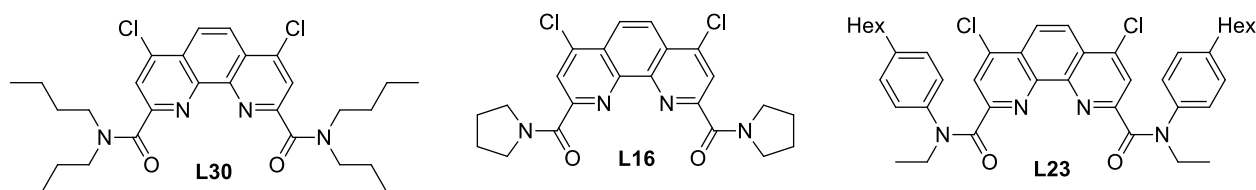


Рисунок 22

Проведённые исследования выявили различия в соотношениях распределения урана в двухфазной системе F3 / азотнокислые растворы нитрата уранила в зависимости от типа лиганда. Так, на основе жидкостной экстракции и спектрофотометрического титрования в ультрафиолетовом диапазоне было показано, что способность к комплексообразованию возрастает в ряду $L30 < L16 < L23$. Экстракционные системы 0,5М L30/F3 и 0,15М L23/F3 демонстрируют высокую производительность по отношению к катиону уранила и являются перспективными для извлечения урана из концентрированных растворов азотной кислоты в первом цикле процесса GANEX.

В целом, 1,10-фенантролин-2,9-диамиды демонстрируют хорошую селективность в разделении пар Am^{3+}/Eu^{3+} и Am^{3+}/Cm^{3+} .

К важным достоинствам фенантролиндиамидов следует отнести быстрое достижение экстракционного равновесия и отсутствие образования третьей фазы в процессе жидкостной экстракции в системе водная фаза/органический растворитель.²³⁶ Наиболее перспективным типом лигандов этого класса являются N,N'-диалкил-N,N'-диарилзамещенные фенантролиндиамиды. Наличие и положение заместителя в арильном фрагменте также оказывают существенное влияние на экстрагирующие способности лиганда. Фенантролиндиамиды также могут быть использованы для извлечения и экстракции урана. Заместители в *para*-положениях к координирующему атому азота (4 и 7 положения фенантролинового ядра) оказывают большое влияние на $SF_{Am/Cm}$. Представленные результаты показывают перспективность использования лигандов этого класса в реальных промышленных процессах по извлечению и разделению *f*-элементов из ОЯТ.

2.3. Координационная химия диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Изучение взаимодействий металл-лиганд (M-L) имеет как фундаментальное, так и прикладное значение в различных областях – в металлокомплексном катализе, в создании люминесцентных материалов, в химическом анализе, в экстракционном разделении *f*-элементов при переработке ОЯТ.²³⁷ Характер и степень таких взаимодействий определяются сложным сочетанием ковалентных и электростатических контактов, стерическими требованиями к ионам металлов и лигандам, свойствами выбранных растворителей и разбавителей.^{5,82} С фундаментальной точки зрения исследование взаимодействий металл–лиганд необходимо для дизайна лигандов, обладающих оптимальными свойствами для конкретных применений.

Известно, что лантаноидное сжатие является общим явлением, вызывающим изменения в составе, структуре и химических свойствах комплексов по всему ряду лантаноидов.^{238,239} Уменьшение радиуса центрального иона примерно на 0,20 Å при переходе от La^{3+} к Lu^{3+} ^{240,241} приводит к различным структурным изменениям. Однако часто уменьшение ионного радиуса

лантаноидов происходит плавно на определенной части этого ряда, а затем координационная геометрия резко меняется – в частности, может уменьшаться координационное число металла. Кроме того, лантаноидное сжатие вызывает структурные изменения в координационных полимерах²⁴²⁻²⁴⁴ и приводит к широкому разнообразию режимов координации в комплексах Ln^{3+} с каликсаренами в зависимости от радиуса Ln^{3+} .^{245,246} Изменения в структуре комплексов вызывают изменения в их физических и химических свойствах.²⁴⁷

Учет эффекта лантаноидного сжатия особенно важен при разработке лигандов для селективного разделения лантаноидов и актиноидов методом жидкостной экстракции,^{2-179,248} а также для внутригруппового разделения лантаноидов.^{23,138,149}

Кристаллические структуры некоторых комплексов нитратов Ln^{3+} в соотношении 1:1 и 2:1 с фенантролиндиамидами известны из литературы. Точные структурные данные являются основой для всех последующих рассуждений о свойствах таких комплексов, включая корреляции “структура-свойство” и моделирование поведения катионов Ln^{3+} в экстракционных системах, а также разработку высокоселективных лигандов для них. Поскольку структурные изменения могут происходить в комплексах с различными лигандами в разных точках ряда лантаноидов, очень желательно иметь полные наборы рентгеновских данных для всех катионов, чтобы проследить зависимости “свойства от Z (порядковый номер РЗЭ)”. Только в одной работе²⁴⁹ проведены структурные исследования комплексов полного ряда лантаноидов (исключая радиоактивный Pm) с N,N,N',N'-тетрабутилфенантролиндиамид (**L11**) и с N,N,N',N'-тетрабутил-4,7-дихлор-фенантролиндиамид (**L30**) (рисунок 23).

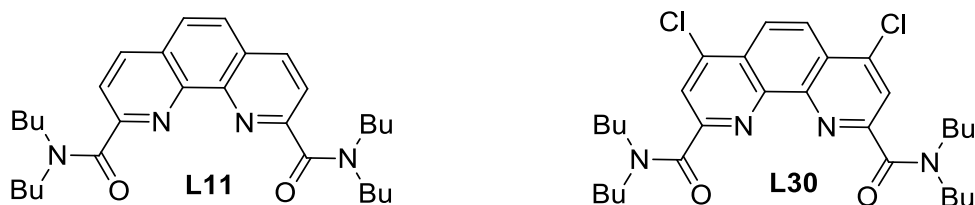


Рисунок 23

Структуры комплексов **L11** с нитратами La, Nd, Eu и Lu и комплекса **L30** с нитратом Lu были опубликованы ранее.^{167,250} В связи с эффектом лантаноидного сжатия в случае комплекса **L11** с тринитратом лантаном координационное число металла равно 10, и все три нитрато-группы бидентатны, а в случае комплекса **L11** с тринитратом лютеция одна нитрато-группа становится монодентатной, и координационное число металла уменьшается до 9 (рисунок 24).

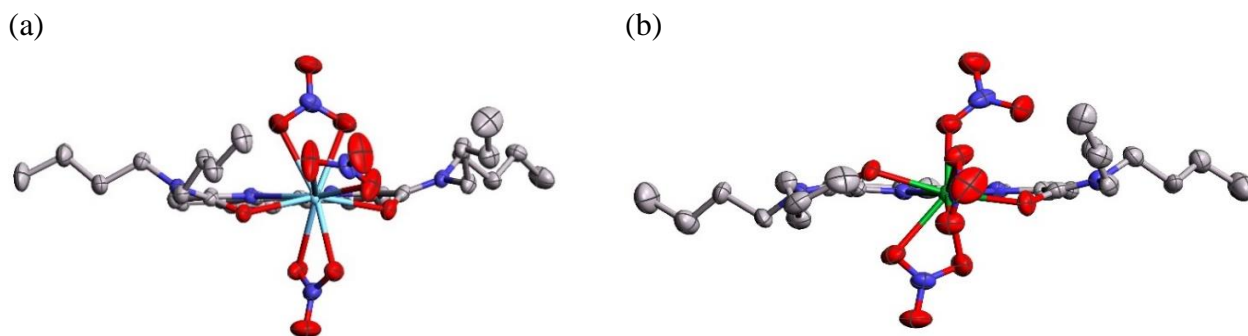


Рисунок 24

Также были определены кристаллические структуры $\mathbf{L11} \cdot \mathbf{Y}(\text{NO}_3)_3$ и $\mathbf{L30} \cdot \mathbf{Y}(\text{NO}_3)_3$, поскольку иттрий является близким кристаллохимическим аналогом гольмия и диспрозия. Во всех комплексах лиганды $\mathbf{L11}$ и $\mathbf{L30}$ координируют центральные ионы с помощью двух атомов азота феноantroлина и двух амидных атомов кислорода. В комплексах, образованных ранними и средними лантаноидами, все три нитрат-иона являются бидентатными, что дает координационное число, равное 10. В комплексах тяжелых лантаноидов, начиная с Ho для $\mathbf{L11}$ и Yb для $\mathbf{L30}$, координационное число металла уменьшалось до 9, и один нитрат переходит в монодентатный режим координации или заменяется молекулой воды. Связи Ln-N в комплексах с $\mathbf{L30}$ на 0,02–0,06 Å длиннее, чем в комплексах $\mathbf{L11}$ по всему ряду лантаноидов. С уменьшением радиуса центрального иона все координационные связи становятся короче, но их укорачивание происходит неравномерно. В комплексах с $\mathbf{L11}$, между Dy и Ho, наряду с уменьшением координационного числа, длины связей Ln(Y)-N резко уменьшаются, тогда как связи Ln(Y)-O(NO₃) укорачиваются в гораздо меньшей степени, а Ln(Y)-O(амид) расстояния меняются почти непрерывно. В комплексах с $\mathbf{L30}$ происходит аналогичное резкое укорачивание связей Ln(Y)-N до уменьшения координационного числа до 9.

В литературе известны также как расчетные, так и кристаллографические данные некоторых комплексов с лигандами $\mathbf{L31}$, $\mathbf{L32}$, $\mathbf{L10}$ и $\mathbf{L14}$. (рисунок 25)

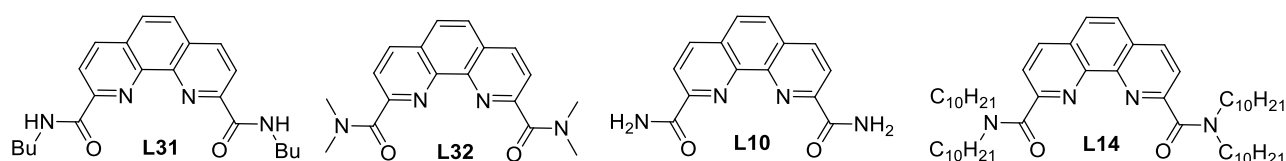


Рисунок 25

Отмечено,²⁵¹ что анионы солей Ln(III) играют решающую роль в твердотельных структурах и свойствах образующихся комплексов. В комплексах с перхлоратом Eu и хлоридом Tb металл 10и и 9и координированный, соответственно, и окружен двумя лигандами и молекулой растворителя. При использовании нитратных солей получают изоструктурные комплексы с 10-ти координированными Ln(III).

Также были получены и изучены комплексные соединения лиганда **L32** с перхлоратами Eu(III) и Nd(III) стехиометрии M(III)/L равной 1:2.¹⁵⁰ Катионы Nd и Eu 10-ти координированы, посредством координации 2 молекул лиганда и 2 молекул растворителя (вода или метанол). Три противоиона перхлората находятся во внешней координационной сфере. Среднее расстояние Nd/Eu–OL короче, чем Nd/Eu–NL, так как основность O-донора жестче, чем у N-донорных центров.

Значения расчётных длин связей с Am³⁺ и Eu³⁺ и некоторые данные PCA для комплексов с **L10**, **L14** и **L32** приведены в таблице 5.

Каждый из комплексов, указанных в таблице 5, имеет стехиометрию 1:2 M:L. Некоторые исследователи учитывали только координацию нитратов,²⁵² в то время как в других работах также была учтена координация воды.²²⁷

Таблица 5. Длина связей M-O и M-N в комплексах с Am³⁺, Eu³⁺, Cm³⁺ и Th⁴⁺.

Лиганд	Метал	Метод	Стехиометрия	M-O(Å)	M-N (Å)	Ссылка
L32	Am ³⁺	Расчетный	1:2:2	2,545	2,588	252
	Cm ³⁺		1:2:2	2,438	2,541	150
	Am ³⁺		1:1:0	2,415	2,556	253
	Eu ³⁺	PCA	1:2:2	2,56 (2,490)	2,649 (2,698)	150 254
	Th ⁴⁺	PCA	1:2	2,399	2,695	254
L10	Am ³⁺	Расчетный	1:2:0	2,408	2,605	227
	Eu ³⁺		1:2:0	2,402	2,612	
	Am ³⁺		1:2:1	2,527	2,648	
	Eu ³⁺		1:2:1	2,520	2,677	
	Am ³⁺		1:1:3	2,496	2,657	
	Eu ³⁺		1:1:3	2,537	2,713	
L14	Am ³⁺	Расчетный	1:2:0	2,409	2,615	227
	Eu ³⁺		1:2:0	2,449	2,681	

Ясно, что длины связей M-O в комплексах короче, чем длины связей M-N. Вероятно, это связано с пространственным затруднением лиганда, вытесняющего координационный узел, что приводит к удлинению длин связей M-N, в то время как атомы O могут связываться теснее. Дальнейшее сравнение длин связей M-N между Am³⁺ и Eu³⁺ показывает, что длины связей Am-N обычно короче, чем у связей Eu-N.^{150,253,254}

В то время как Am³⁺ и Eu³⁺ являются изоэлектронными, Nd³⁺ является аналогом Am³⁺ по размеру. По этим причинам ожидается, что длины связей Eu-N будут больше, чем длины связей Am-N, на 0.03 Å из-за жесткости фенантролинового ядра и лантаноидного сжатия.²³⁹ Экспериментально было обнаружено, что ионы одинакового размера, независимо от селективности по лиганду, могут иметь почти идентичную длину связи.²⁵⁵ Стехиометрия комплексов фенантролиндиамидов с *f*-элементами может быть определена различными

способами. Стехиометрия в растворе может быть определена с помощью анализа зависимости наклона жидкостной экстракции от лиганда, УФ-видимой спектроскопии, люминесценции и РСА кристаллических комплексов. На основе этих анализов также могут быть проведены измерения константы стабильности и сделаны выводы о прочности образования различных комплексов М-Л.

Проведено тщательное исследование комплекса **L16** (рисунок 26) с нитратом уранила и применены квантово-химические расчеты для объяснения обнаруженных закономерностей.²³⁵

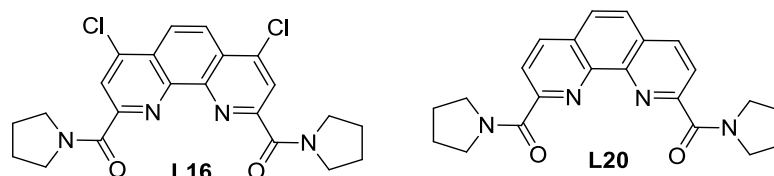


Рисунок 26

Комплекс уранила с лигандом **L16** имеет состав $[L_2UO_2(NO_3)]^+ H(NO_3)_2^- 2PhCH_3$. Атом урана восьмикоординирован, и его координационное окружение близко к гексагональной бипирамиде (рисунок 27). Два атома кислорода уранила занимают осевые положения, тогда как два атома нитратного кислорода и два атома кислорода вместе с двумя атомами азота **L16** образуют экваториальную плоскость.

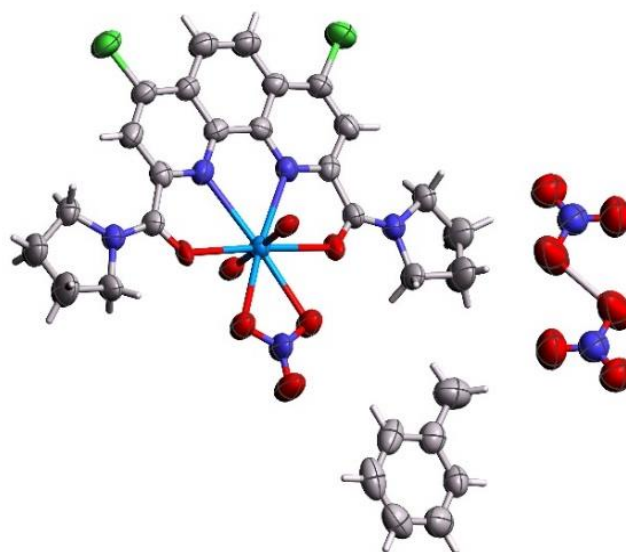


Рисунок 27

Отсутствие твердотельных структур для комплексов лигандов с большинством актинидов частично восполняется проведением квантово-химических расчётов.

Как уже было отмечено выше, фенантролиндиамиды образуют в растворе комплексы стехиометрии МL равной 1:1 и 1:2.^{138,150,151,254,256,257}

Стехиометрия комплексов с гетероциклически функционализированными фенантролиндиамидами показала соотношения М:Л:нитрат 1:1:3 и 1:2:1, которые представляют

собой 10-координатные соединения, в которых каждый нитрат участвует в бидентатной координации кислорода.^{147-149,154} Константы стабильности гетероциклически замещенных фенантролиндиамидов (рисунки 27 и 28) лигандов приведены в таблице 6.

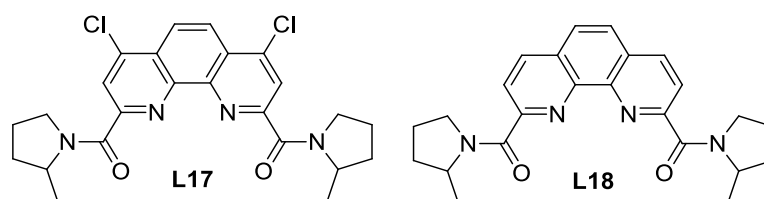


Рисунок 27

Лиганды **L17** и **L18** имели более высокие константы стабильности (около половины логарифмической единицы) при соотношении 1:1 с Eu^{3+} и Nd^{3+} , чем **L16** и **L20** с Eu^{3+} и Nd^{3+} . Это свидетельствует о дальнейшем усилении взаимодействия М-Л с **L17** и **L18** лигандами.

Таблица 6. Константы стабильности рассчитанные методом УФ-титрования.

Лиганд	Метал	$\text{Log}\beta_1$	$\text{Log}\beta_2$	Растворитель	ССЫЛКИ	
L16	Eu^{3+}	$5,90\pm 0,02$	$11,66\pm 0,05$	CH_3CN	154	
	Nd^{3+}	$5,85\pm 0,02$	$11,64\pm 0,05$	CH_3CN		
L17	Eu^{3+}	$6,08\pm 0,02$	$11,82\pm 0,05$	CH_3CN	154	
	Nd^{3+}	$6,11\pm 0,02$	$11,85\pm 0,05$	CH_3CN		
L18	Eu^{3+}	$6,40\pm 0,03$	$12,12\pm 0,05$	CH_3CN	154	
	Nd^{3+}	$6,42\pm 0,02$	$12,04\pm 0,05$	CH_3CN		
L20	Eu^{3+}	$5,46\pm 0,04$	$(11,62\pm 0,04)$	$\text{MeOH} (\text{CH}_3\text{CN})$	148	
	Nd^{3+}	$5,47\pm 0,03$		$(11,78\pm 0,04)$	$\text{MeOH} (\text{CH}_3\text{CN})$	154
		$(5,96\pm 0,02)$				

Из полученных кристаллических структур для фенантролиндиамидных лигандов две представляют собой комплексы **L20** с La^{3+} и Er^{3+} . Для исследованных лигандов наблюдаются ожидаемые тенденции изменения длин связей М-О и М-Н в комплексах (Рисунок 28, таблица 7).^{147-149,258}

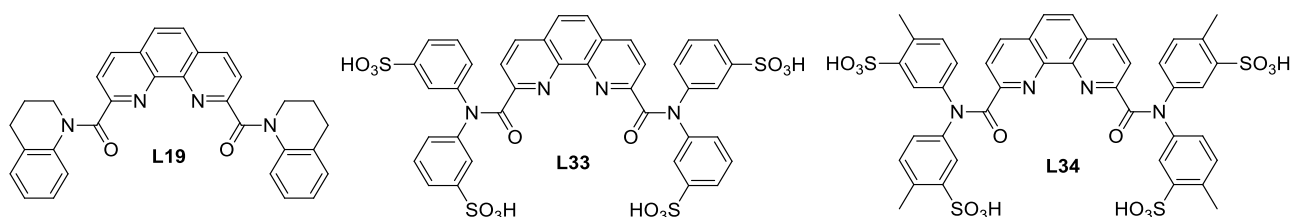


Рисунок 28

В основном изучались комплексы стехиометрии 1:1:3 (М:Л:анион), за исключением работы Рен и коллег,¹⁴⁷ а также Ванг с соавторов,¹⁴⁹ где также изучено соотношение М:Л:анион

равное 1:2:1. Самая длинная и самая короткая длина связи Am-N наблюдалась с **L33** в комплексе 1:1 и **L19** в комплексе 1:2, о чем сообщили Рен с коллегами,¹⁴⁷ также Ванг, соответственно.¹⁴⁹

Таблица 7. Длина связей М-О и М-N в комплексах с Am³⁺, Eu³⁺, La³⁺Cm³⁺ и Er³⁺.

Лиганд	Металл	Метод	Стихиотетрия М : L : анион	М-О (Å)	М-N (Å)	ссылки
L19	Am ³⁺	Расчетный	1:1:3	2,525	2,653	149
	Eu ³⁺		1:1:3	2,568	2,701	
	Am ³⁺		1:2:1	2,541	2,636	
	Eu ³⁺		1:2:1	2,54	2,676	
L20	La ³⁺	РСА	1:1:3	2,50	2,77	148
	Er ³⁺		1:1:3	2,36	2,54	
L33	Am ³⁺	Расчетный	1:1:3	2,546	2,766	147
	Eu ³⁺		1:1:3	2,501	2,797	
	Am ³⁺		1:2:1	2,579	2,685	
	Eu ³⁺		1:2:1	2,500	2,672	
L34	Am ³⁺	Расчетный	1:1:3	2,571	2,733	258
	Eu ³⁺		1:1:3	2,531	2,737	

Этот результат указывает на то, что в комплексе 1:2 координационный центр насыщен и заставляет лиганд связываться с металлом более тесно, чем в комплексе 1:1. В комплексах Am-L 1:2 в обоих случаях длины связей Am-N были больше, чем длины связей Am-O. Такая же тенденция наблюдалась в комплексах 1:1.

Для алкил-арилзамещенных лигандов сообщалось как о 10, так и о 12 координационных комплексах. О 12-координатном комплексе сообщалось только для La³⁺ с **L22** стехиометрии 1:2 М:L (рисунок 29).

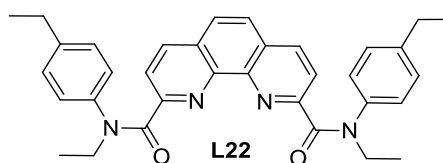


Рисунок 29

Для того же лиганда **L22**, комплексы с Nd³⁺ и Gd³⁺ были 10-координатными с одним лигандом и тремя бидентатными нитрат-ионами (рисунок 30).¹³⁸

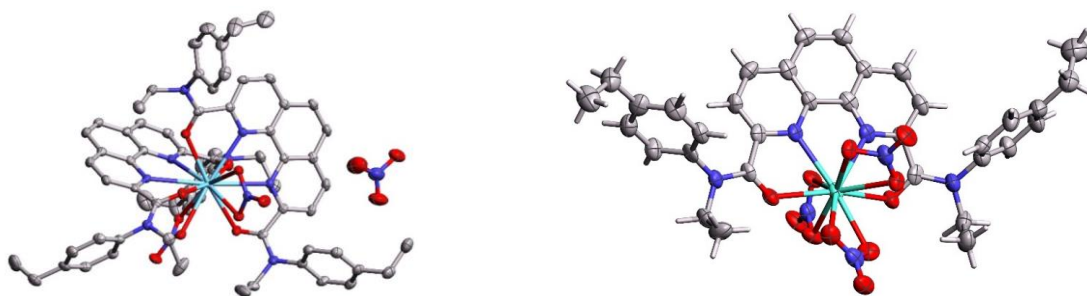


Рисунок 30

Для комплексов алкил-арилзамещенных лигандов (рисунок 31) экспериментальные и расчетные длины связей М-О и М-Н приведены в таблице 8. Этот класс лигандов также продемонстрировал в целом те же тенденции длины связи комплекса М-Л, что и в предыдущих разделах.^{152,165,230,231,258,259}

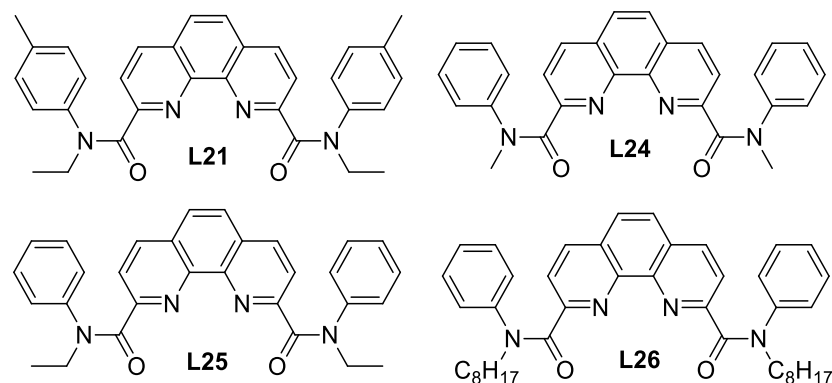


Рисунок 31

В случае лиганда **L21** в работе²⁶⁰ сообщается как о комплексе с лантаном стехиометрии ML как 1:1, так и 1:2. Были получены кристаллические структуры $LaL21(NO_3)_3(H_2O)$ и $[LaL21_2(NO_3)_2][(NO_3)]$. Также Сяо и др. сообщили о кристаллических структурах UO_2^{2+} и Th^{4+} с **L21**, и они показали, что длины связей металл-азот (М-Н) в кристаллической структуре UO_2^{2+} составляют в среднем 2,596 Å, в то время как в кристаллической структуре Th^{4+} составляет в среднем 2,692 Å.¹⁵⁶ Кристаллическая структура UO_2^{2+} имела типичную гексагональную бипирамидальную геометрию, которая наблюдается в комплексах уранила. Кристаллическая структура Th^{4+} давала 12-координатный комплекс с четырьмя нитратами, связывающимися бидентатным способом, при сохранении соотношения М:Л 1:1. Расчётное исследование связывания лиганда **L21** с UO_2^{2+} и Th^{4+} выявило длины связей 2,718 Å и 2,803 Å, соответственно. Они значительно длиннее, чем экспериментально определенные длины связей, хотя это распространенный недостаток при расчёте длин связей методом DFT. Длины кристаллографических связей отличаются в среднем на ~ 0,1 Å от расчётных, что является существенной разницей, но тренды в изменении расчётных длин связей соответствуют кристаллографическим данным.

Расчетные структуры **L21** были изучены в комплексе 1:1:3 или 1:2:1 с Am^{3+} и Eu^{3+} , при этом выявлены отклонения между длинами М-Н связей. Длины связей Am^{3+} , определенные Лю и Ванг для **L21** короче, чем у Сяо и Чжан.^{152,165,230,259} Кроме того, Лю и коллеги исследовали структуру **L21** с Sm^{3+} , Vk^{3+} и Cf^{3+} для комплексов 1:1 и 1:2. В целом, было замечено, что длины связей 1:1 М-О/Н были больше, чем у комплексов 1:2, что в первую очередь связано со стерическими ограничениями в координирующей полости при связывании лиганда с металлом. Также были изучены расчетные структуры для комплексов с лигандами **L24-L26** (рисунок 31, таблица 8).

Таблица 8. Расчетные длины связей М-О и М-N в комплексах Am³⁺, Eu³⁺, Cm³⁺, Bk³⁺, Cf³⁺

Лиганд	Метал	Стехиометрия	М-О (Å)	М-N (Å)	Ссылки
L21	Am ³⁺	1:1:3	2,569	2,678	152
			2,519	2,646	259
			2,528	2,645	165
	Eu ³⁺	1:1:3	2,510	2,729	152
			2,552	2,689	259
	Am ³⁺	1:2:1	2,535	2,685	230
			2,530	2,635	165
	Eu ³⁺	1:2:1	2,490	2,667	230
	Cm ³⁺	1:1:3	2,543	2,743	165
	Bk ³⁺	1:1:3	2,501	2,676	
	Cf ³⁺	1:1:3	2,512	2,640	
	Cm ³⁺	1:2:1	2,516	2,658	
Bk ³⁺	1:2:1	2,499	2,632		
Cf ³⁺	1:2:1	2,491	2,609		
L24	Am ³⁺	1:1:3	2,553	2,748	146
	Eu ³⁺	1:1:3	2,509	2,755	
	Am ³⁺	1:2:1	2,538	2,689	
	Eu ³⁺	1:2:1	2,492	2,666	
L25	Am ³⁺	1:1:3	2,553	2,731	146
	Eu ³⁺	1:1:3	2,513	2,735	
	Am ³⁺	1:2:1	2,537	2,684	
	Eu ³⁺	1:2:1	2,493	2,658	
L26	Am ³⁺	1:1:3	2,542	2,743	146
	Eu ³⁺	1:1:3	2,504	2,750	
	Am ³⁺	1:2:1	2,534	2,686	
	Eu ³⁺	1:2:1	2,489	2,661	

Существует много расхождений в тенденциях, показанных для Am³⁺ и Eu³⁺ для этого лиганда, что вызывает вопросы о сопоставимости полученных данных. Различия в функционалах и базисных наборах, используемых в квантово-химических расчётах, создают неопределенность при проведении сравнений между исследованиями.

Таким образом, координационная химия 1,10-фенантролин-2,9-диамидов изучена лишь на примере некоторых лигандов и как правило, только для выбранных лантанидов и актинидов. Показано, что лантаноидное сжатие может проявляться как в виде смены типа координации металла и изменения его координационного числа металла.

Лиганды могут образовать как комплексы стехиометрии М:L 1:1, так и 1:2. На стехиометрию комплексов влияют не только структура лиганда, но также противоион металла и растворитель. Наличие заместителей в 4 и 7 положениях 1,10-фенантролин-2,9-диамидов также может оказывать влияние на координационные свойства лиганда и строение образующихся комплексов, однако в данной области пока выполнены лишь единичные исследования, большая часть из которых является результатом совместной работы в данной области кафедр органической химии и радиохимии химического факультета МГУ.

2.4. Выводы по литературному обзору

1. Известные синтетические подходы к функционализированным производным 1,10-фенантролина можно разделить на две большие группы, – конденсацию органических соединений, имеющих в своём строении функциональные группы, приводящую к созданию фенантролинового остова и функционализацию фенантролиновых субстратов.
2. Введение функциональных групп возможно в различные положения остова 1,10-фенантролина, при этом получены функционализированные 1,10-фенантролины как симметричного, так и несимметричного строения.
3. Среди функционализированных 1,10-фенантролинов особенного внимания заслуживают такие производные, которые имеют в положениях 2 и 9 фенантролинового остова заместители. Такие соединения являются полидентатными лигандами и способны к координации с катионами различных металлов, в том числе лантаноидов и актиноидов.
4. Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, содержащие в своём строении как «жесткие», так и «мягкие» центры связывания, находятся в фокусе пристального внимания исследовательских коллективов различных стран, как отечественных, так и зарубежных. Повышенный интерес к этому классу соединений обусловлен возможностью их практического применения в качестве экстрагентов для процессов переработки отработавшего ядерного топлива, которое в больших количествах образуется при выработке электроэнергии на атомных станциях.
5. Дополнительная функционализация диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, а также вариация строения заместителей в амидных фрагментах оказывает сильное влияние на координационные свойства таких лигандов по отношению к f -элементам и позволяет осуществлять настройку их экстракционной способности.
6. В настоящее время известны лишь единичные примеры 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, которые имели бы в положениях 4 и 7 функциональные группы. Набор таких заместителей включает хлор и алкокси-группы, остальные известные примеры исчезающе малы и фигурируют, в основном, в патентной литературе.
7. Несимметричные 4,7-функционализированные представители диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, которые имели бы различные заместители в 4 и 7 положениях фенантролинового остова, на сегодняшний день практически не изучены, поэтому разработка эффективных подходов к синтезу таких соединений, а также изучение из координационной химии и возможных практически ценных свойств является актуальной задачей, обладающей высокой степенью научной новизны.

3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез незамещенных и 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов*

Как было показано в литературном обзоре, диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты являются одним из наиболее перспективных классов экстрагентов для разделения *f*-элементов. Комплексообразующие и экстракционные свойства лигандов могут существенно отличаться и быть правильными образом настроены за счёт вариации заместителей как в амидной функции, так и в фенантролиновом ядре.

В соответствии с этим, первым этапом работы стал синтез фенантролиндиамидов, отличающихся строением амидных фрагментов, а также наличием либо отсутствием атомов хлора в положениях 4 и 7 фенантролинового остова. Решение этой задачи потребовало реализации многостадийных цепочек синтеза хлорангидридов соответствующих 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот. Синтез ацилдихлорида **4** был осуществлен нами в три стадии исходя из 2,9-диметил-1,10-фенантролина **1** (схема 1).

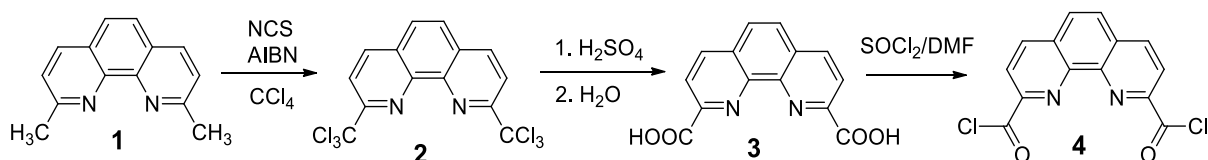


Схема 1. Синтез дихлорангидрида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

В случае ацилдихлорида **12** потребовалась реализация более длинной цепочки превращений, при этом в качестве исходного строительного блока в данном случае выступает *o*-фенилендиамин (схема 2).

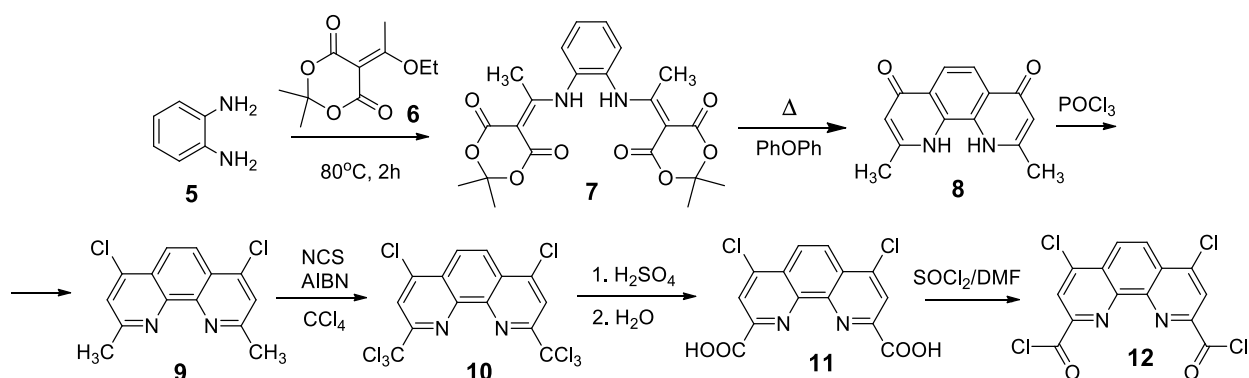


Схема 2. Синтез дихлорангидрида 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

* При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Петров В.С., Авакян Н.А., Лемпорт П.С., Матвеев П.И., Евсюнина М.В., Рознятовский В.А., Тарасевич Б.Н., Исаковская К.Л., Устынюк Ю.А., Ненайденко В.Г. Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты: синтез, структура и растворимость // Известия Академии наук. Серия химическая – 2023. –V.72. –P.697-705 (0,5 п.л.). IF=1.222 (WoS – JIF). Степень участия 35%

Далее нами был осуществлён синтез вторичных аминов **15a-c**. Соответствующие ацетанилиды **14a-c** были получены посредством ацилирования соответствующих анилинов **13a-c** (схема 3).

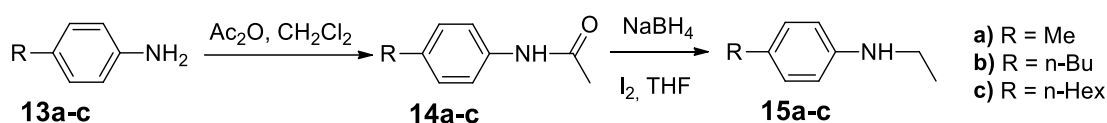


Схема 3. Синтез вторичных аминов

Далее дибутиламин, пирролидин и нами синтезированные амины **15a-c** вводились в реакцию в ацилдихлоридами **4** и **12** в присутствии Et₃N, давая фенантролиндиамиды **16-25** (схема 4, рисунок 1). Исключением являются лиганды **17** и **22**, где реакция с хлорангидридами проводилась без участия Et₃N, и в качестве акцептора образующегося HCl выступал избыток пирролидина.

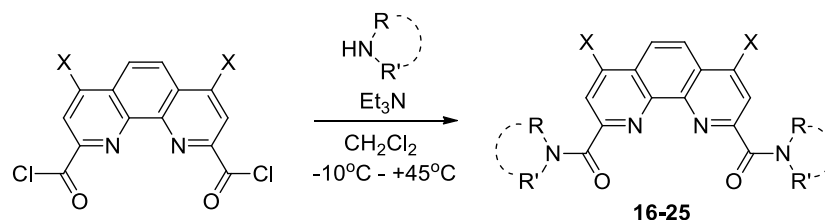


Схема 4. Синтез фенантролиндиамидов **16-25**

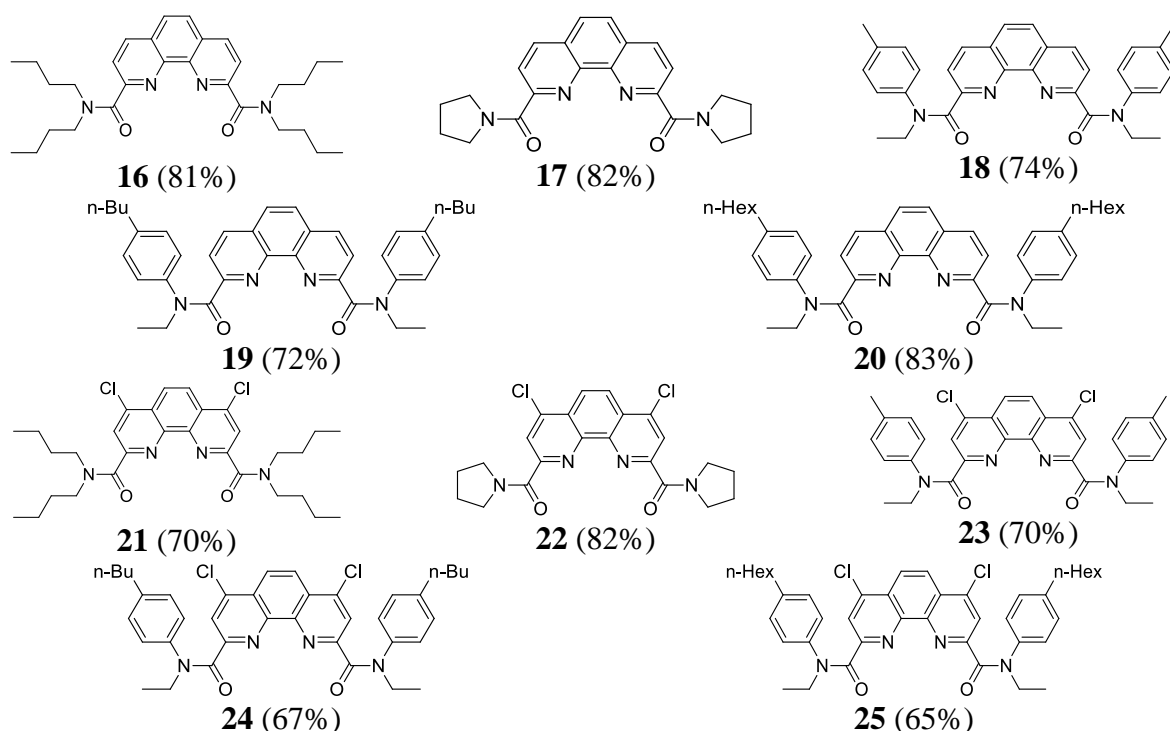


Рисунок 1. Перечень полученных диамидов **16-25**

Выбор диамидов обусловлен тем, что комплексные соединения лиганда **16** с нитратами РЗЭ хорошо изучены, диамид **17** содержит компактные амидные заместители и рассматривался нами в качестве удобной модели для квантово-химических расчетов, а диамиды **18-20** исследуются в

качестве перспективных экстрагентов для разделения *f*-элементов. Полученные фенантролиндиамиды, кроме **20**, представляют собой белые или желтоватые порошки. Структура лигандов была изучена как в твердом виде, так и в растворе. Сдвиг полосы CO в ИК-спектре находится в диапазоне от 1610 до 1670 см⁻¹. При этом полосы, как правило, расщеплены ввиду наличия конформеров и кристаллического полиморфизма.

Полученные диамиды относятся к классу ариламидов с двумя амидными группами в молекуле и существуют в растворах в виде смесей конформеров, взаимопревращения которых сильно зависят от температуры. Спектры ЯМР ¹H показывают, что при 25°C в растворах всех этих соединений вращение вокруг связей C(O)–NR₂ происходит медленно. Диамиды **16**, **17**, **21** и **22** продемонстрировали относительно быстрое вращение вдоль связей “Phen”–C(O) при 25°C по шкале времени ЯМР, в результате в спектрах наблюдаются узкие сигналы. Диамиды **18-20**, **23-25** содержат ароматические заместители в амидных фрагментах, что приводит к затруднённому вращению вокруг связей “Phen”–C(O). В результате сигналы в спектрах ЯМР этих диамидов при 25°C сильно уширены, но становятся узкими при повышении температуры до 60°C. На рисунке 2 приведены фрагменты спектров ЯМР ¹H диамида **24**, записанные в C₆D₆ при комнатной и при повышенной температурах.

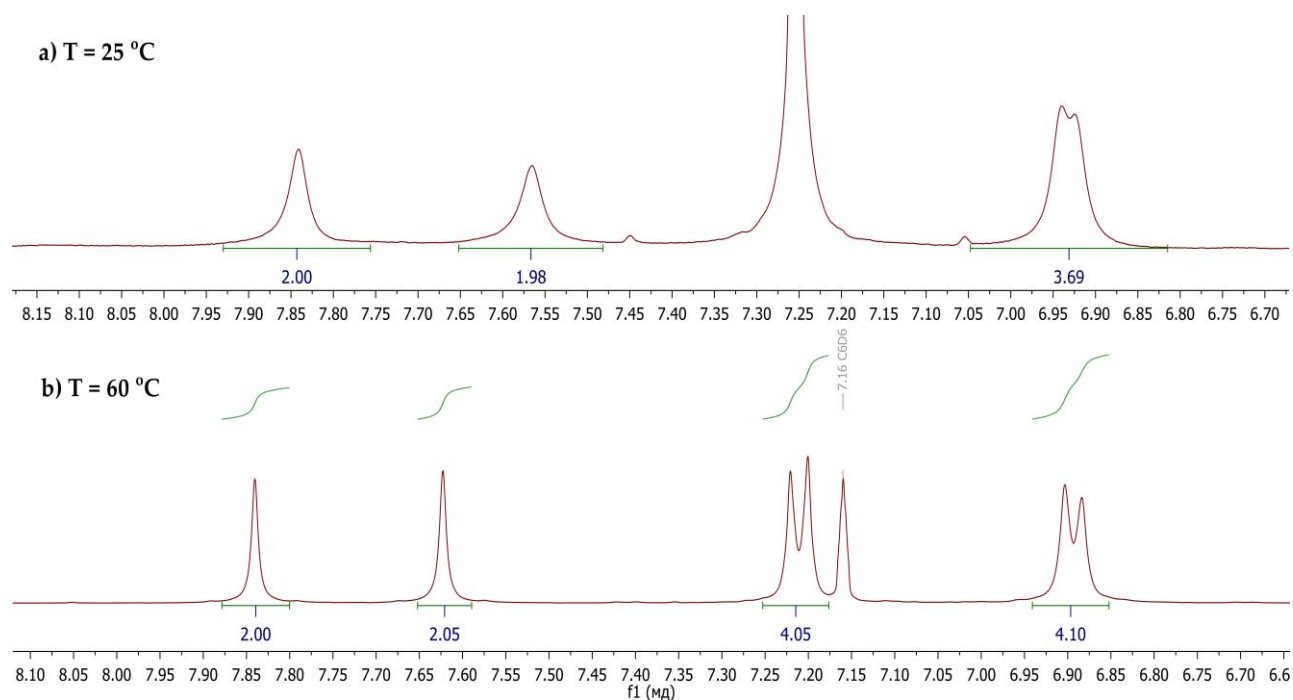


Рисунок 2. Фрагмент спектра ЯМР ¹H в C₆D₆ лиганда **24**.

С помощью двумерных ЯМР спектров COSY, NOESY, HSQC и HMBC, записанных в C₆D₆ при 60°C нам удалось выполнить полное отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C для лиганда **24** (рисунок 3).

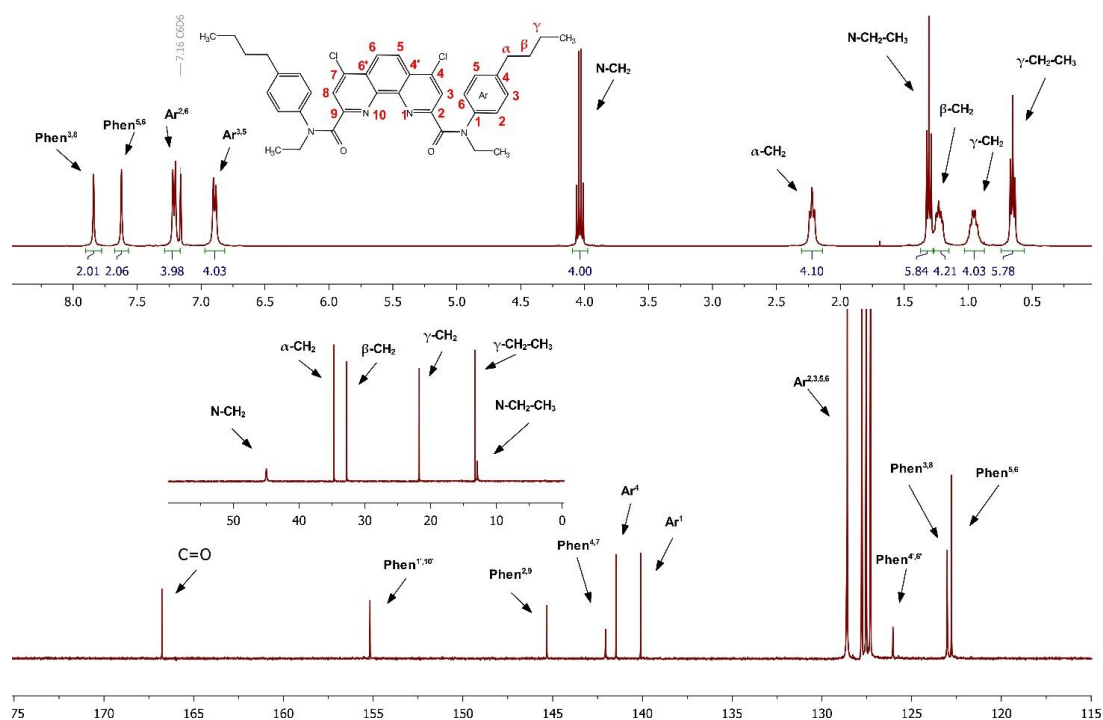


Рисунок 3. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР лиганда **24** при 60°C .

3.2. Синтез 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов[†]

Наличие атомов хлора ценно с точки зрения разделения пары Am/Cm,¹⁵⁵ а также возможности дальнейшей модификации лигандов, в частности, осуществления реакций нуклеофильного замещения, с целью снижения брэнстедовской основности синтезируемых лигандов. Однако важно помнить о том, что разрабатываемые экстрагенты должны быть устойчивы к радиолизу,²⁶¹ и в свете этого тезиса присутствие атомов хлора является нежелательным. Введение фтора в целевую молекулу меняет такие важнейшие параметры, как липофильность, растворимость, связывание с рецепторами, метаболизм, проницаемость мембран, кислотно-основные характеристики, конформационные свойства соединений, устойчивость к окислителям и воздействию окружающей среды. Это важно при создании новых лекарств и материалов.²⁶²⁻²⁶⁶ Замена атомов хлора на атомы фтора могла рассматриваться как один из возможных способов повышения радиационной устойчивости, поскольку прочность связи C-F (115,7 ккал/моль) существенно больше, чем энергия связи C-Cl (77,2 ккал/моль). Также, введение фтора в строго заданные положения органических молекул представляет собой

[†] При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Avagyan N.A., Lempert P.S., Lysenko K.A., Gudovannyu A.O., Roznyatovsky V.A., Petrov V.S., Vokuev M.F., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. First Example of Fluorinated Phenanthroline Diamides: Synthesis, Structural Study, and Complexation with Lanthanoids // *Molecules* – 2022. –V.27. –P.4705-4722 (1,06 п.л.). IF=4.411(WoS – JIF). Степень участия 55%.

сложную и актуальную задачу современной органической химии и используется как рабочий инструмент в создании новых материалов и ценных субстратов для дальнейших трансформаций.

Для введения атомов фтора в структуру 1,10-фенантролин-2,9-диамидов нами были опробованы два синтетических подхода (Схема 5).

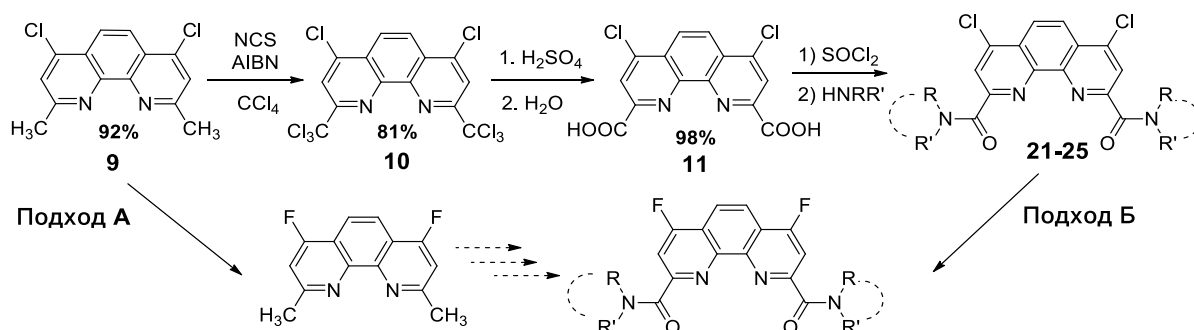


Схема 5. Рассмотренные подходы к 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диамидам

Первый подход представлял из себя нуклеофильное замещение атомов хлора на фтор на более ранней стадии с последующим превращением в фенантролиндиамиды. В связи с этим мы решили исследовать нуклеофильное замещение атомов хлора в 4,7-дихлор-2,9-диметилфенантролине **9** с использованием фторида калия и цезия в качестве нуклеофилов (схема б).

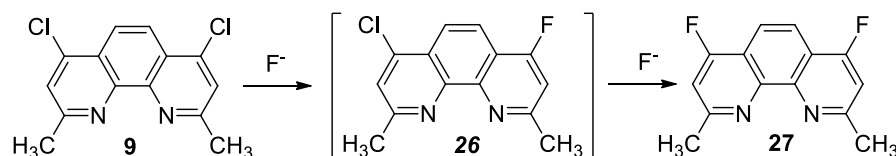


Схема 6. Синтез 4,7-дифтор-2,9-диметилфенантролина **27** путем фторирования **9**.

Мы провели серию модельных экспериментов, чтобы найти условия для нуклеофильного замещения атомов хлора в 4,7-дихлор-2,9-диметилфенантролине, используя различные растворители, фторирующие агенты и время реакции (таблица 1). Мониторинг реакции проводили методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{19}F . Полученные данные указывают на то, что реакция протекает полностью в течение 24 часов в случае большого избытка прокаленного фторида цезия в сухом ДМСО при температуре 110°C .

Таблица 1. Модельные опыты по замещению хлора в диметилдихлорфенантролине.

[F]-агент	KF		CsF	
Растворитель	2,5 экв	5,0 экв	2,5 экв	5,0 экв
N-метилпирролидон	> 96 часов	> 96 часов	> 96 часов	> 96 часов
Ацетонитрил	> 96 часов	> 96 часов	> 96 часов	> 96 часов
Диметилсульфоксид	> 96 часов	> 48 часов	> 36 часов	~ 24 часа
Диметилформамид	> 96 часов	> 96 часов	> 48 часов	> 48 часов

Сигналы исходного фенантролина **9**, промежуточного монофторированного фенантролина **26**, а также желаемого фторсодержащего фенантролина **27** могут быть идентифицированы благодаря значительной разнице в химических сдвигах **9**, **26** и **27**. На рисунке 4 показана типичная спектральная картина для реакционной смеси этих продуктов после выделения из реакционной смеси через 8 часов нагревания при температуре 110°C.

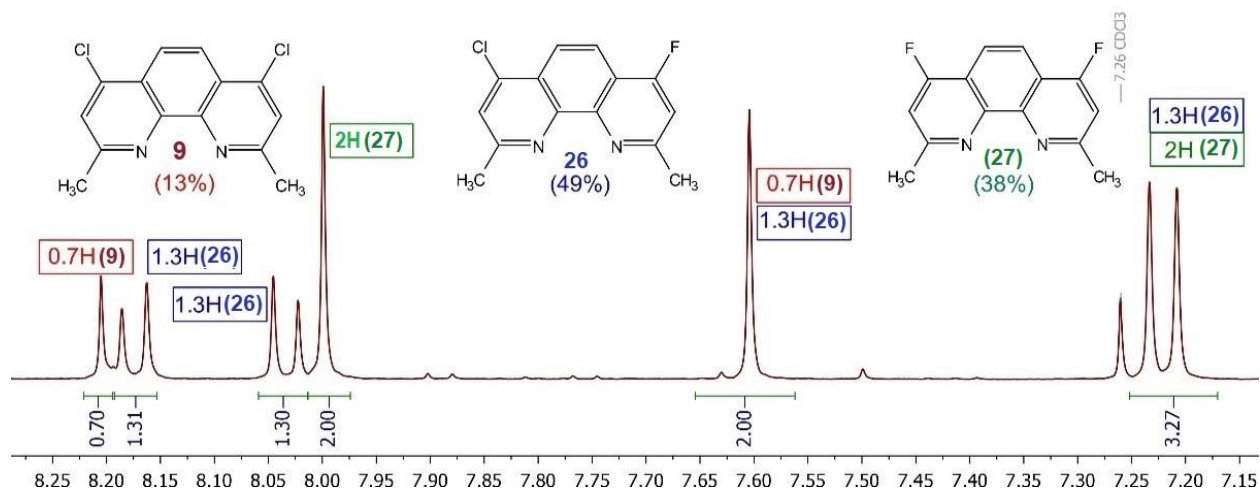


Рисунок 4. ^1H ЯМР (CDCl_3) спектр смеси **9**, **26** и **27**

В соответствии с выбранными условиями был получен фторированный фенантролин **27** с выходом 33%. Продукт представляет собой желтоватый порошок, хорошо растворимый в хлористом метиле, хлороформе, ацетоне и других органических растворителях. При проведении синтезов нами было отмечено, что присутствие влаги отрицательно влияет на выход **27** из-за возможного конкурентного нуклеофильного замещения атомов галогена гидроксильными группами. Выделение и очистка продукта **27** затруднены из-за его склонности к возгонке. Кроме того, промежуточный продукт **26** обладает близкой хроматографической подвижностью и растворимостью.

Таким образом, мы приступили ко второму подходу - к исследованию нуклеофильного фторирования ранее выбранных модельных дихлорфенантролиндиамидов **21-25**. В качестве фторирующих агентов были также выбраны KF и CsF , и реакцию проводили в сухом ДМСО. Используя ^{19}F ЯМР-мониторинг реакционной смеси, было обнаружено, что 4 часа нагревания при 80°C в сухом ДМСО при использовании прокалённого CsF приводят к полной конверсии **21-25** лигандов (схема 7). В результате мы выделили фторированные лиганды **28-32** в виде белых или желтоватых порошков с выходом 72 - 88% (рисунок 5).

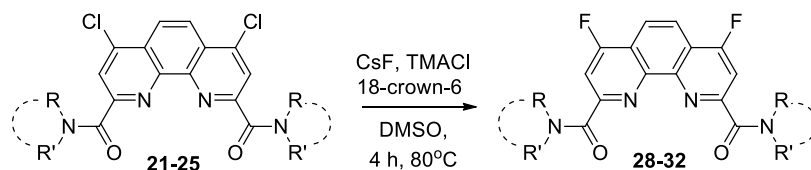


Схема 7. Синтез фторированных фенантролиндиамидов **28-32**

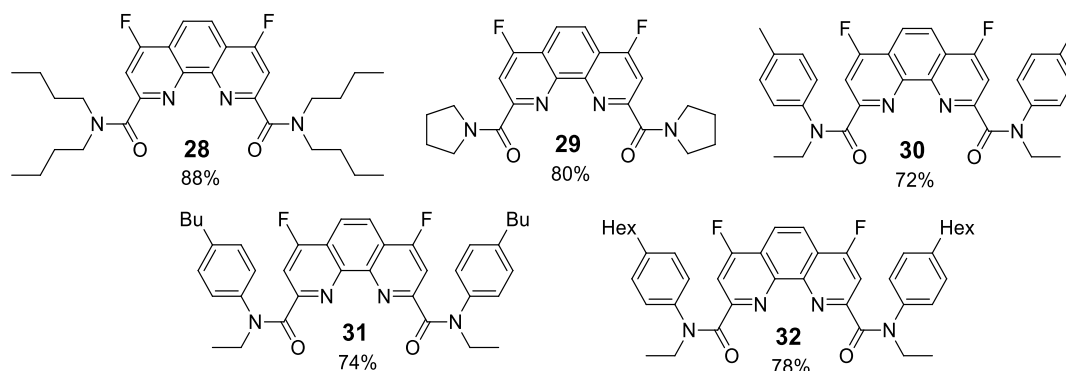


Рисунок 5. Структуры синтезированных 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диамидов **28-32**

Подробные аналитические данные и детальные методы синтеза приведены в экспериментальной части. Мы также продолжили оптимизацию синтеза диамидов **28-32** и экспериментально подтвердили возможность использования KF в качестве фторирующего агента, более доступного по сравнению с CsF. Полная конверсия исходного дихлордиамида в аналогичных условиях достигается за 72 часа. Структуры диамидов **28-32** были изучены с помощью многоядерного ЯМР. Полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР было выполнено с использованием методов ЯМР-спектроскопии 2D и ^{19}F (рисунок 6).

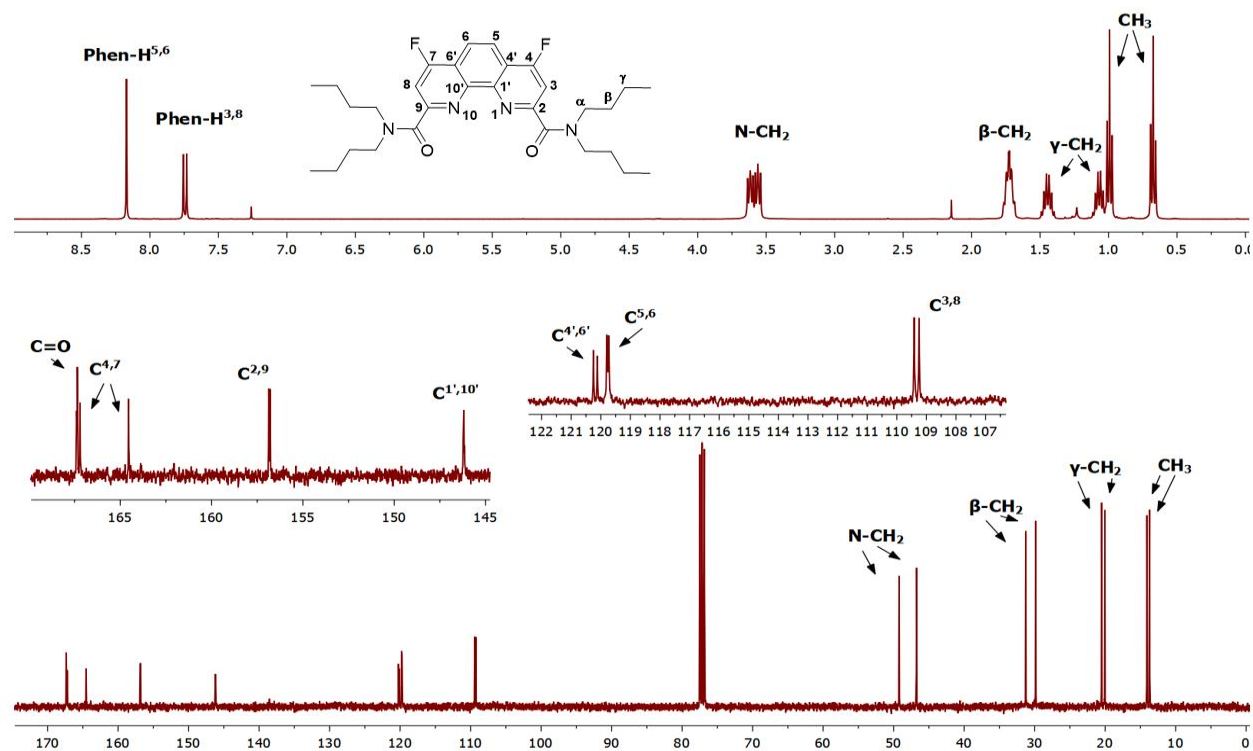


Рисунок 6. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР лиганда **28** в CDCl_3

Как и другие диамиды, изученные нами ранее, дифторфенантролигдиамиды относятся к классу ариламинов с двумя амидными группами и существуют в растворах в виде смесей конформеров, взаимопревращения которых сильно зависят от температуры. В связи с этим, регистрацию спектров для диамидов **30-32** проводили в C_6D_6 при 60°C . Структура фторированных диамидов также была однозначно подтверждена данными РСА на примере соединений **28**, **29** и **31** (рисунок 7).

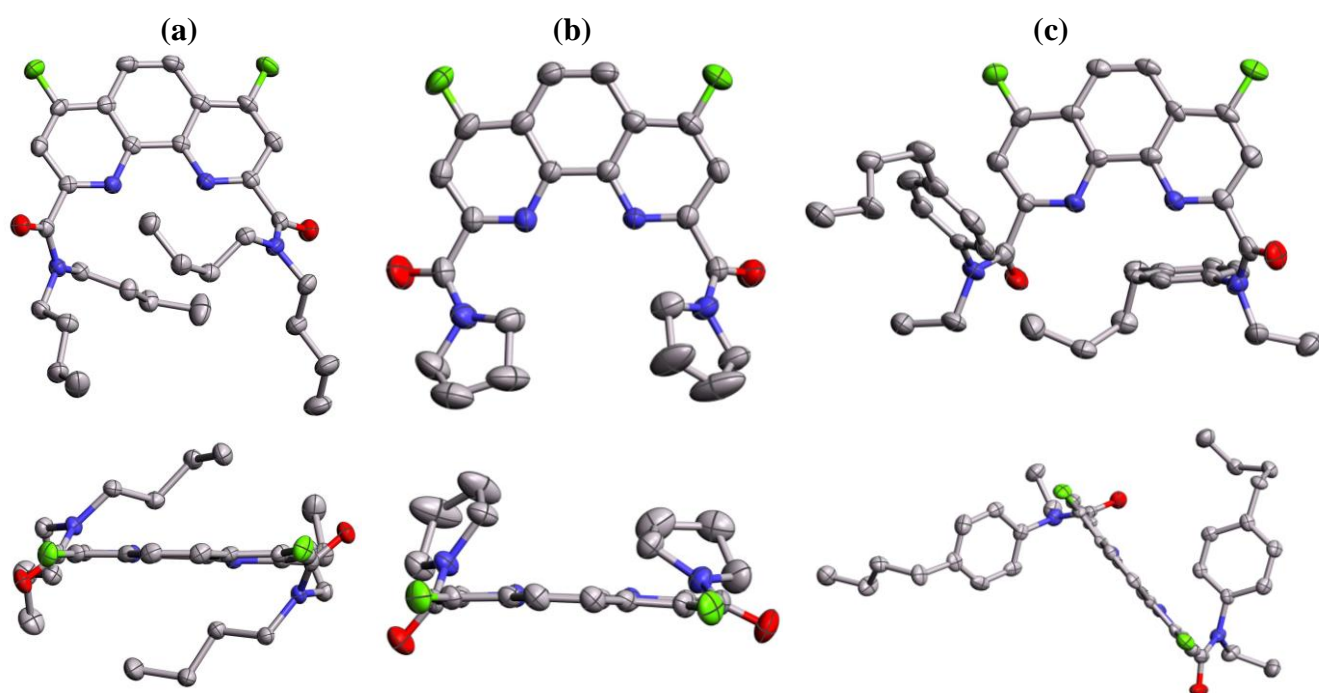


Рисунок 7. Структуры диамидов а) **28**, б) **29**, с) **31** в двух проекциях.

Длины и углы соединения в **28**, **29** и **31** аналогичны друг другу и близки к ожидаемым значениям для этого класса соединений. Пары двугранных углов выхода $C=O$ групп, выведенных из плоскостей фенантролиновых ядер в противоположных направлениях, составляют $131,8^\circ$ ($136,3^\circ$), $124,4^\circ$ ($152,7^\circ$) и $126,4^\circ$ ($69,4^\circ$) для диамидов **28**, **29** и **31**, соответственно. Во всех трех кристаллах молекулы вовлечены в centrosymmetric димеры путем π - π стэкинг взаимодействия с межплоскостным расстоянием, равным 3.4\AA (рисунок 8).

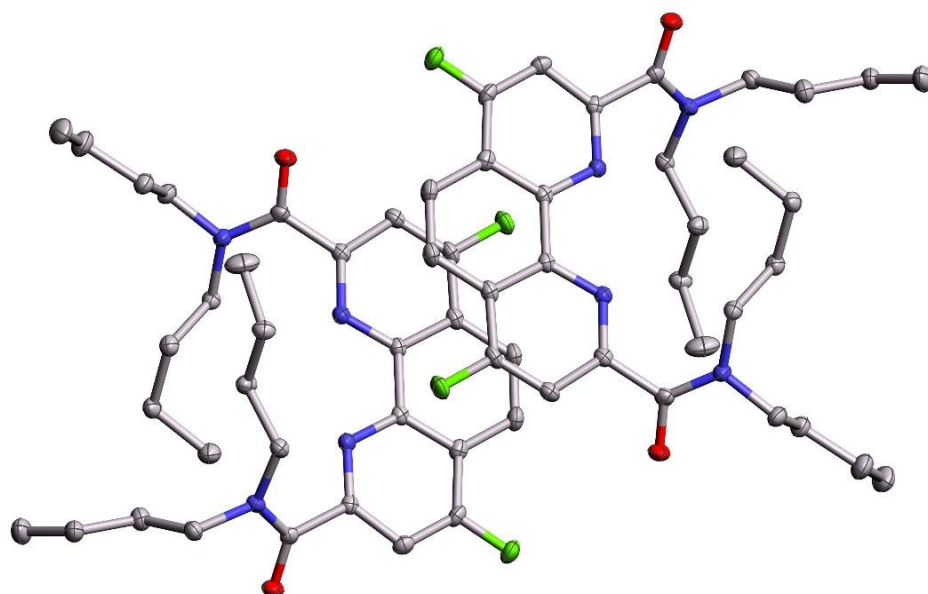


Рисунок 8. Центросимметричный димер в кристалле диамида **28**.

3.3. Гидролиз диамидов по связям С-Ф, С-Сl. Синтез оксо-производных и их строение[‡]

Поскольку в процессах экстракционного разделения предполагается использование кислых сред, на примере диамидов **21** и **28** мы изучили возможность их кислотного гидролиза (схема 8).

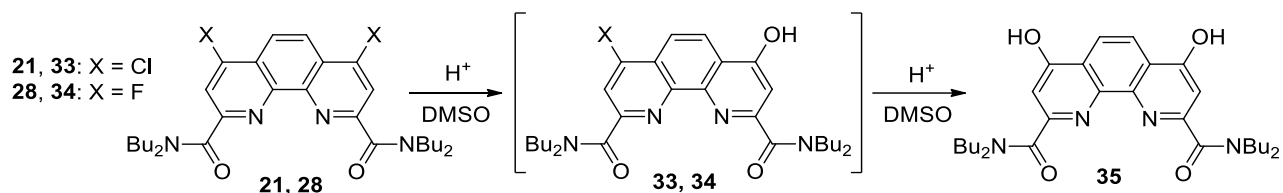


Схема 8. Гидролиза галогенсодержащих диамидов **21** и **28**

Используя ЯМР ¹H, мы изучили и сравнили кинетику кислотного гидролиза диамидов **21** и **28** в ДМСО-d₆ (рисунок 9). Выбор субстратов обусловлен их достаточной растворимостью в ДМСО и более простыми спектральными картинками по сравнению с N,N'-диалкил-N,N'-диарилдиамидами.

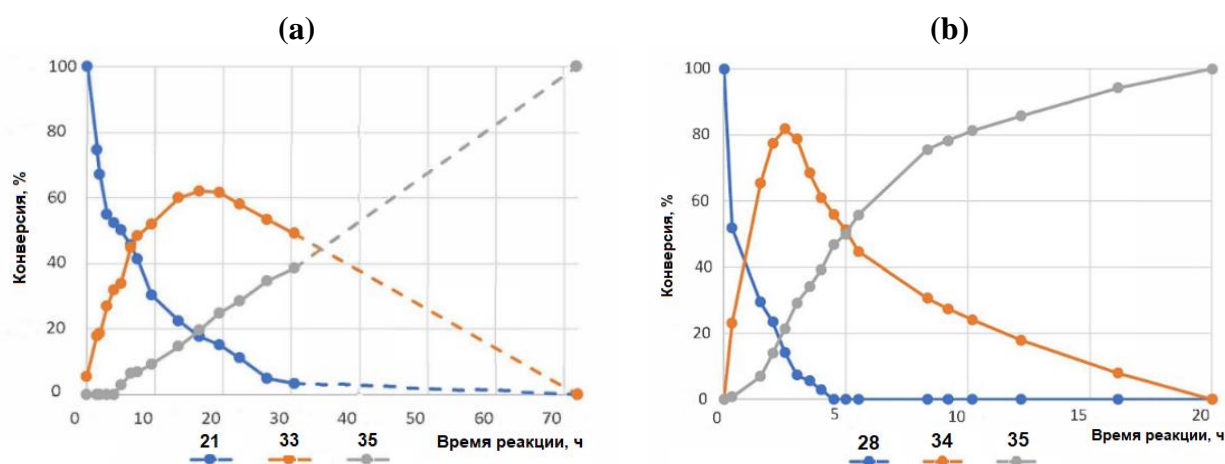


Рисунок 9. Гидролиз (а) диамида **21** при 80°C и (б) диамида **28** при 30°C в ДМСО-d₆

В результате было установлено, что в присутствии HCl диамид **21** полностью превращается в продукт гидролиза **35** за время более 72 часов при 80°C, в то время как диамид **28** гидролизуется намного быстрее и в более мягких условиях, при 30°C за 20 часов. Также в спектрах были идентифицированы соответствующие несимметричные интермедиаты **33** и **34**. Интермедиат **33** нам удалось выделить в качестве индивидуального соединения. Подбор условий гидролиза 4,7-дихлор-замещённых субстратов позволяет в ряде случаев останавливать процесс на образовании диамидов, содержащих в строении лишь один атом хлора. Так, диамид **36** удаётся выделить в

[‡] При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Avagyan N.A., Lempert P.S., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Yakushev A.A., Lyssenko K.A., Perfilyev P., Isakovskaya K.L., Aksenova S.A., Nelyubina Y.V., Vokuev M.F., Rodin I., Glorizov I.P., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. First 4,7-oxygenated 1,10-phenanthroline 2,9-diamides: synthesis, tautomerism and complexation with REE nitrates // Dalton Transactions – 2024. – DOI:10.1039/D3DT03643J (0,75 п.л.)- IF=4.39 (WoS – JIF). Степень участия 55%

качестве индивидуального продукта с выходом 98%. На рисунке 10 приведена библиотека полученных продуктов гидролиза. Соединения такого типа ранее не были описаны в литературе.

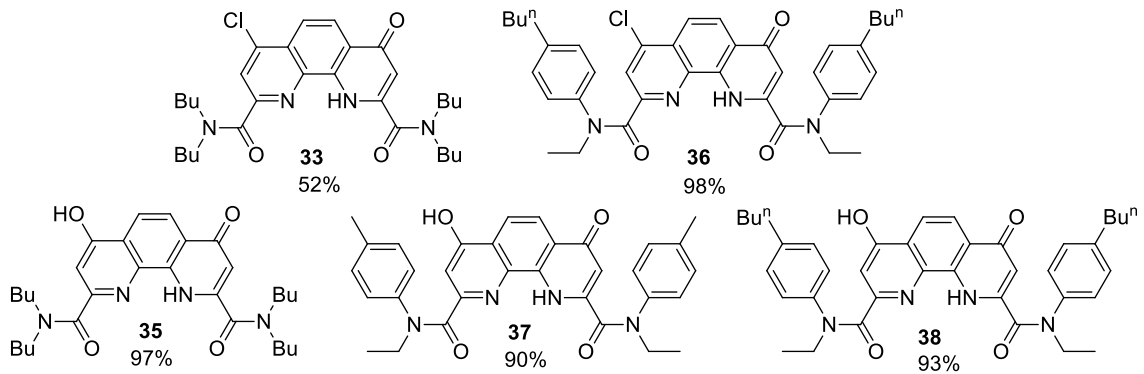


Рисунок 10. Структуры интермедиатов и продуктов гидролиза диамидов **21**, **23** и **24**

Мы выделили диамиды **35**, **37** и **38** в виде индивидуальных соединений и изучили как их структуру в растворах (ЯМР-спектроскопия), так и в твердом состоянии (ИК-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ). Анализ спектров ЯМР ^1H (рисунок 11) на примере диамида **35** показал, что диамиды **35**, **37** и **38** в растворе имеют асимметричную оксо-гидрокси форму.

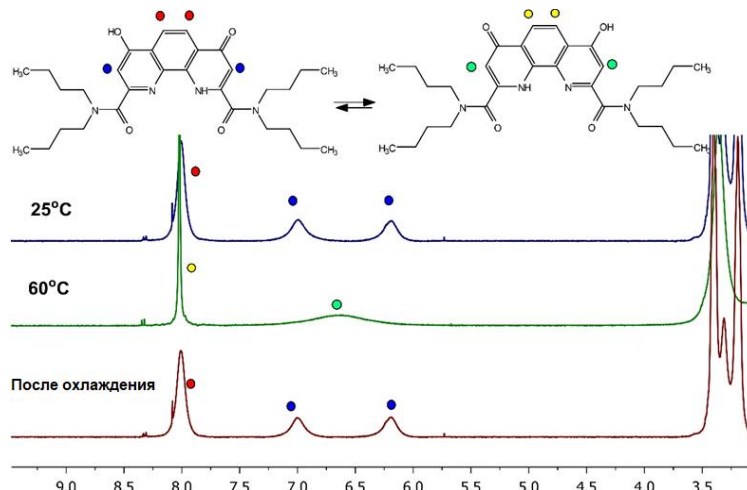


Рисунок 11. Фрагмент спектров ЯМР ^1H диамида **35** в ДМСО- d_6 при 25°C и нагревании

Из рисунка 11 видно, что при 60°C протонные сигналы Phen-H 3,8 усредняются из-за увеличения скорости обмена. При протонировании этого диамида он, как ожидается, переходит в “дигидрокси” форму из-за координации с ионом гидроксония (рисунок 12).

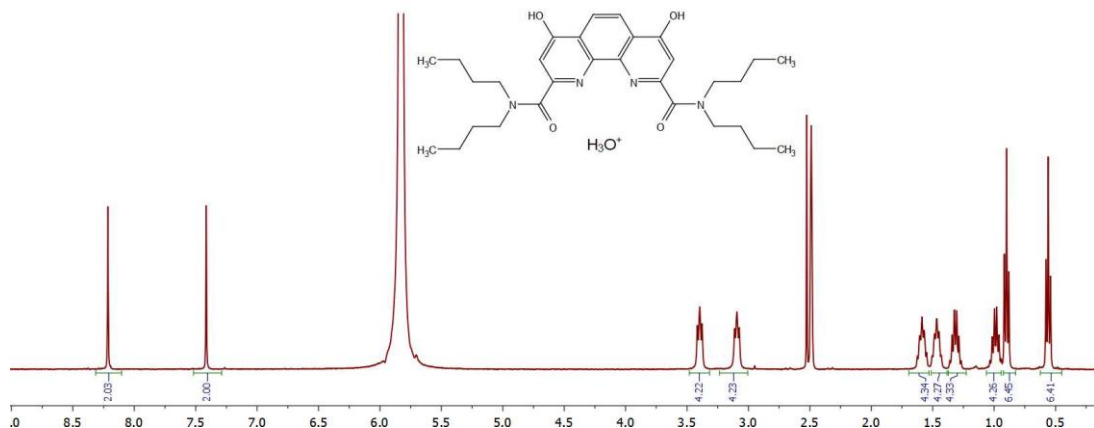
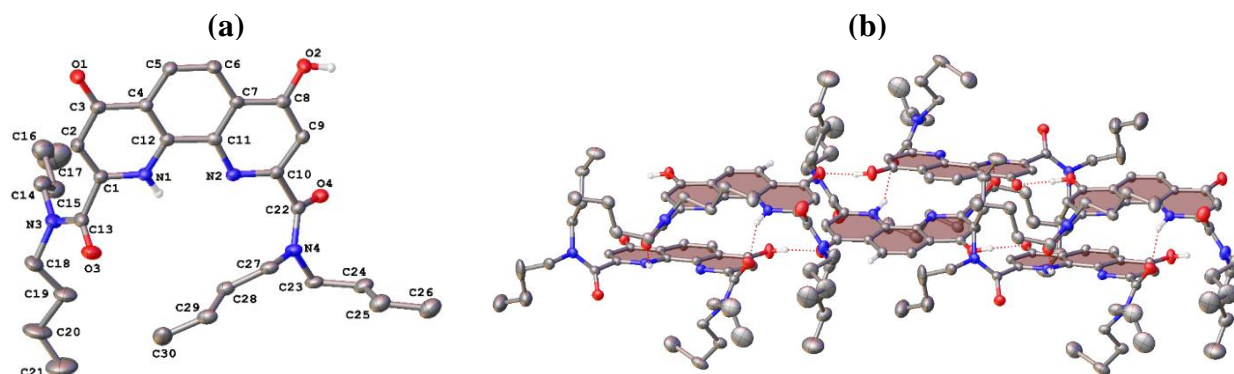


Рисунок 12. ^1H ЯМР-спектр диамида **35** в ДМСО- d_6 после добавления HCl

В ИК-спектрах для всех трех полученных кето-гидрокси-фенантролиндамидов **35**, **37** и **38** наблюдаются валентные колебания групп C=O в области 1621-1651 cm^{-1} . В случае диамидов **37** и **38** колебания C=O имеют сложный перекрывающийся контур из-за возможной конформационной изомерии. Валентные колебания NH и OH наблюдаются в диапазоне 3299-3346 cm^{-1} . Структура диамидов была подтверждена с помощью РСА на примере **35** (рисунок 13, таблица 2).

**Рисунок 13.** (а) общий вид диамида **35** и (б) фрагмент его кристаллической упаковки.

В его кристалле две независимые от симметрии молекулы удерживаются вместе NH...O водородными связями (N...O 2,774(3) и 2,796(4) Å, NHO 142,31(18) и 138,01(16)°) для получения псевдоцентросимметричных димеров. Последние дополнительно стабилизируются за счет параллельных смещенных стэкинг-взаимодействий между фенантролиновыми ядрами молекул, не зависящих от симметрии; соответствующий межплоскостной угол равен 12,52(6)°, а межцентровое расстояние и расстояние сдвига равны 4,3789 (11) и 2,8187 (17) Å соответственно. Вышеупомянутые псевдоцентросимметричные димеры упакованы в бесконечные двойные цепочки (рисунок 13b) с помощью O-H...O=C водородных связей между двумя молекулами, не зависящими от симметрии (O...O 2,517(3) и 2,519(3) Å, OHO 172(6) и 174,47(18)°).

Таблица 2. Длины связей (Å) и торсионные углы (°) для диамида **35**

C=O _{Phen}	C-OH	C=O(1)	C=O(2)	C-N(1) _{Amide}	C-N(2) _{Amide}	OCCN,°	OCCN,°
1.271(4)	1.328(5)	1.233(5)	1.241(4)	1.333(5)	1.340(6)	65.5(4)	124.4(3)
[1.270(5)] ^a	[1.328(4)]	[1.224(4)]	[1.246(5)]	[1.348(4)]	[1.317(4)]	[53.6(4)]	[121.8(3)]

а) Значения для второй симметричной независимой молекулы приведены в скобках.

В отличие от 4,7-дихлорзамещённых диамидов, гидролиз 4,7-дифтордиамидов достаточно быстро происходит при комнатной температуре, что не позволяет с приемлемыми выходами получать соответствующие несимметричные фтор-оксо-интермедиаты. Однако, проведение фторирования дихлордиамидов **21-25** в присутствии строго дозированного количества воды оказалось эффективным способом синтеза диамидов **34**, **39-42** с выходами до 80% (схема 9).

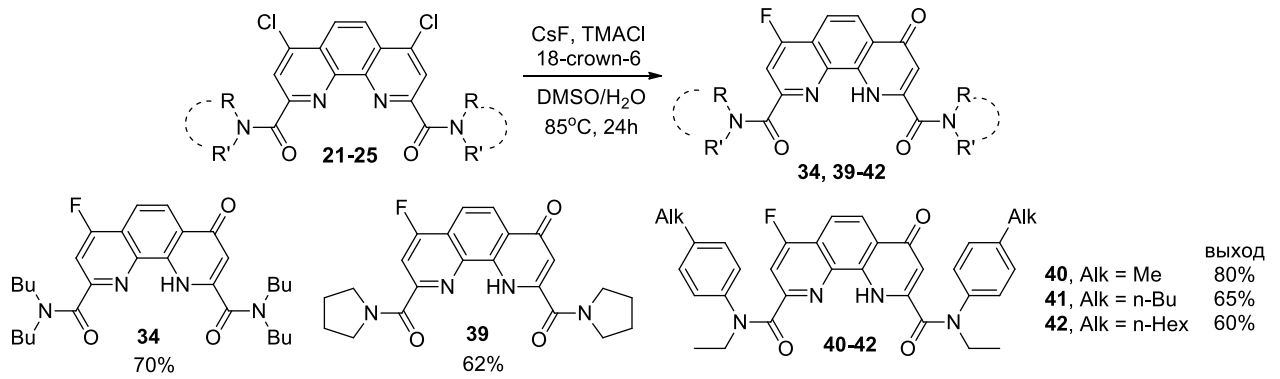


Схема 9. Одностадийный способ синтеза несимметричных диамидов **34, 39-42**

За протеканием реакции синтеза несимметричных фторированных диамидов **34, 39-42** следили с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^{19}F . После многочисленных модельных экспериментов было показано, что хороших выходов фтор-оксо-фенантролиндиамидов можно достичь при премешивании реакционной смеси до 85°C в течение 24 часов при добавлении 1 эквиволя воды к диамиду.

Структуры диамидов **34, 40-42** были исследованы как в растворе (ЯМР-спектроскопия), так и в твердом состоянии (ИК-спектроскопия и РСА). Полное отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C (рисунок 14) было выполнено с использованием методов 2D ЯМР. Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , а именно свиг сигнала C^4 может косвенно указывать на то, что в данном случае мы имеем дело с таутомерной оксо-формой **34**, поскольку в случае гидрокси таутомерной формы сдвиг сигнала $\text{C}^4\text{-OH}$ был бы смещен на более сильное поле ($\sim 160\text{-}165\text{мд}$) по сравнению с $\text{C}^4=\text{O}$ ($\sim 175\text{-}180\text{мд}$).

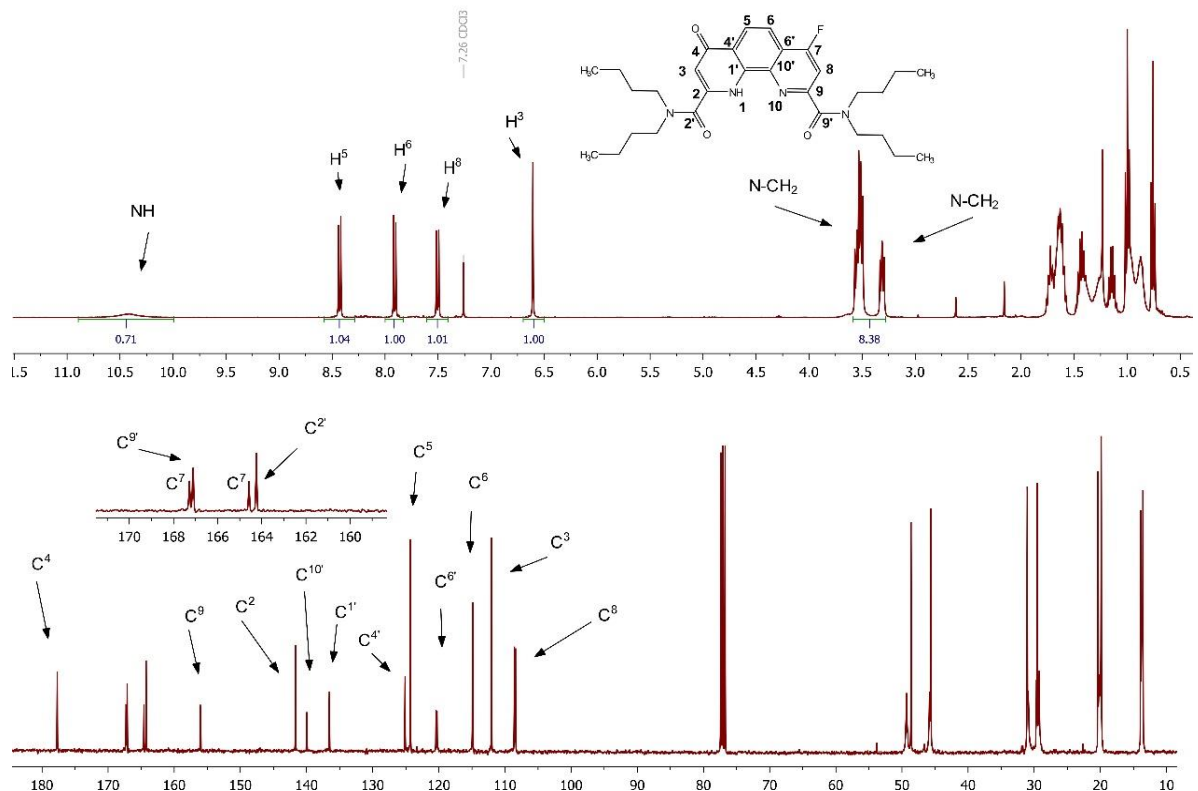


Рисунок 14. ^1H и ^{13}C ЯМР спектры диамида **34** в CDCl_3

В твердотельных ИК-спектрах для всех диамидов **34**, **40-42** наблюдаются интенсивные полосы в области $1600-1700\text{ см}^{-1}$. В случае диамидов **40-42** колебания $\text{C}=\text{O}$ имеют сложный перекрывающийся контур, что указывает на возможную конформационную изомерию¹⁵⁴ и/или кристаллический полиморфизм. При сравнении дифтордиамида **31** и фтор-оксодиамида **41**, видим, что в **31** колебания $\text{C}=\text{O}$ появляются при $1656-1652\text{ см}^{-1}$ и 1643 см^{-1} . В случае несимметричного диамида **41** одна из полос $\text{C}=\text{O}$ проявляется в том же диапазоне, что и для **31** ($1656-1652\text{ см}^{-1}$), в то время как две другие интенсивные полосы $\text{C}=\text{O}$ возникают при 1629 см^{-1} и 1608 см^{-1} . Валентные колебания NH в диамиде **41** проявляются при 3334 см^{-1} (рисунок 15), говоря о том, что в твердом состоянии диамид **41** находится в оксо-таутомерной форме.

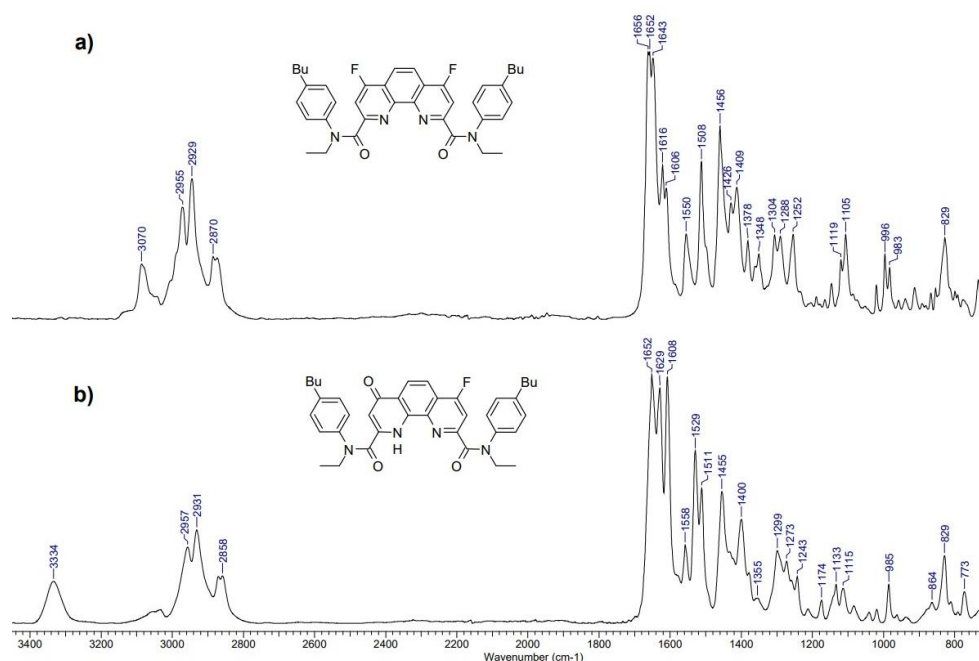


Рисунок 15. Ик спектры для диамидов **31** и **41**

Структура диамида **41** была однозначно подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа, как показано на рисунке 16. Диамид **41** находится в оксо форме, в кристалле молекулы выстраиваются в ленты с помощью $\text{OH}\dots\text{O}$ водородных связей ($1,953\text{ \AA}$ и $2,020\text{ \AA}$) с участием сольватной молекулы воды (рисунок 16b). Кроме того, общая конформация **41** стабилизируется внутримолекулярной $\text{NH}\dots\text{O}$ водородной связью ($2,310\text{ \AA}$).

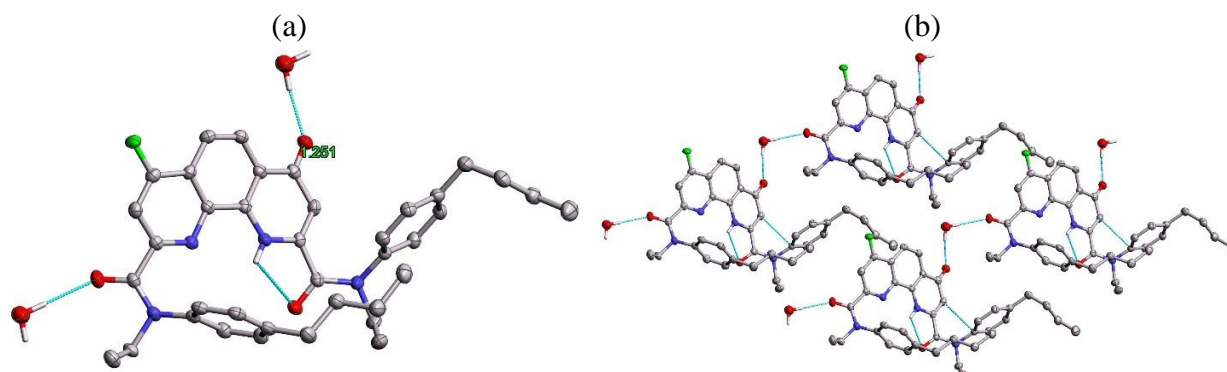


Рисунок 16. Общий вид (a) и кристаллическая упаковка (б) диамида **41**.

3.4 Изучение таутомерии оксо-диамидов[§]

С привлечением квантово-химических расчётов мы исследовали устойчивость возможных таутомерных форм диамидов **34**, **35**, **37**, **38**, **40-43**. Понимание таутомерии важно, поскольку эти две формы обладают разными свойствами. Были выполнены также расчеты DFT в зависимости от диэлектрической постоянной растворителя. На рисунке 17 приведены расчетные данные для таутомерных форм диамидов **39** и **43** и разница в энергиях таутомеров. Данные для других диамидов приведены в таблице 3.

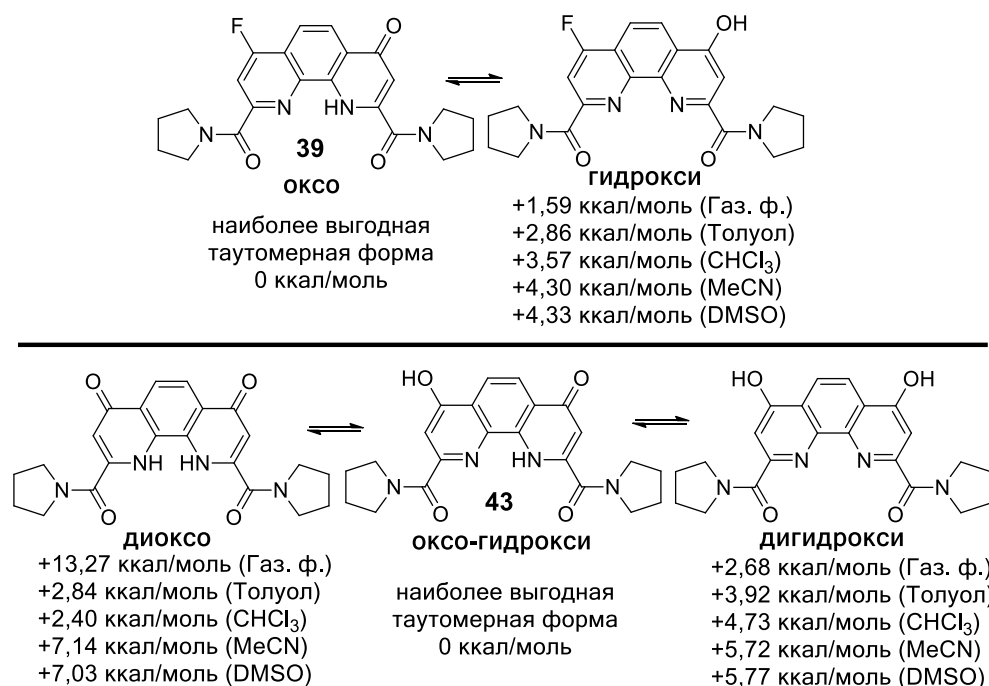


Рисунок 17. Таутомерные формы диамидов **39** и **43**

Было обнаружено, что оксоформа диамидов **34**, **40-42** более стабильна (таблица 3), а наиболее энергетически выгодной формой в случае диамидов **35**, **37**, **38** и **43** является оксо-гидрокси форма. Теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Расчеты проводились с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G (d,p). В качестве модели растворителя использовалась SCARF, а расчеты проводились с использованием программы Gaussian 16.

[§] При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Avagyan N.A.**, Lempert P.S., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Yakushev A.A., Lyssenko K.A., Perfilyev P., Isakovskaya K.L., Aksenova S.A., Nelyubina Y.V., Vokuev M.F., Rodin I., Gloriovov I.P., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. First 4,7-oxygenated 1,10-phenanthroline 2,9-diamides: synthesis, tautomerism and complexation with REE nitrates // Dalton Transactions – 2024. – DOI:10.1039/D3DT03643J (0,75 п.л.)- IF=4.39 (WoS – JIF). Степень участия 55%

Таблица 3. Разница энергий Δ (ккал/моль) в сравнении с наиболее выгодной таутомерной формой

Раств.	ϵ_0	34	39	40	35		43		37	
		гидроксид	гидроксид	гидроксид	дигидроксид	диоксо	дигидроксид	диоксо	дигидроксид	диоксо
Газ. ф.	-	3,39	1,59	5,90	4,23	4,08	8,27	9,55	2,68	13,27
толуол	2,4	4,10	2,86	6,36	4,41	3,30	8,56	8,45	3,92	2,84
CHCl ₃	4,8	4,39	3,57	6,43	4,37	2,93	8,58	7,68	4,73	2,40
MeCN	37	4,64	4,30	6,11	4,09	2,48	8,40	6,56	5,72	7,14
DMSO	47	4,65	4,33	6,08	4,06	2,46	8,38	6,51	5,77	7,03

Для получения представления об электронном распределении в 4-оксо-7-замещенных диамидах и их таутомерных форм, мы рассчитали карты электростатического потенциала (ESP) используя оптимизированную геометрию. В качестве примера мы рассмотрели лиганды **39** и **43** (рисунок 18). Из приведенных рисунков видно, что диамиды находятся в скрученных конформациях, и даже в случае симметрично-замещенных дигидроксид и диоксо форм структура диамида асимметрична.

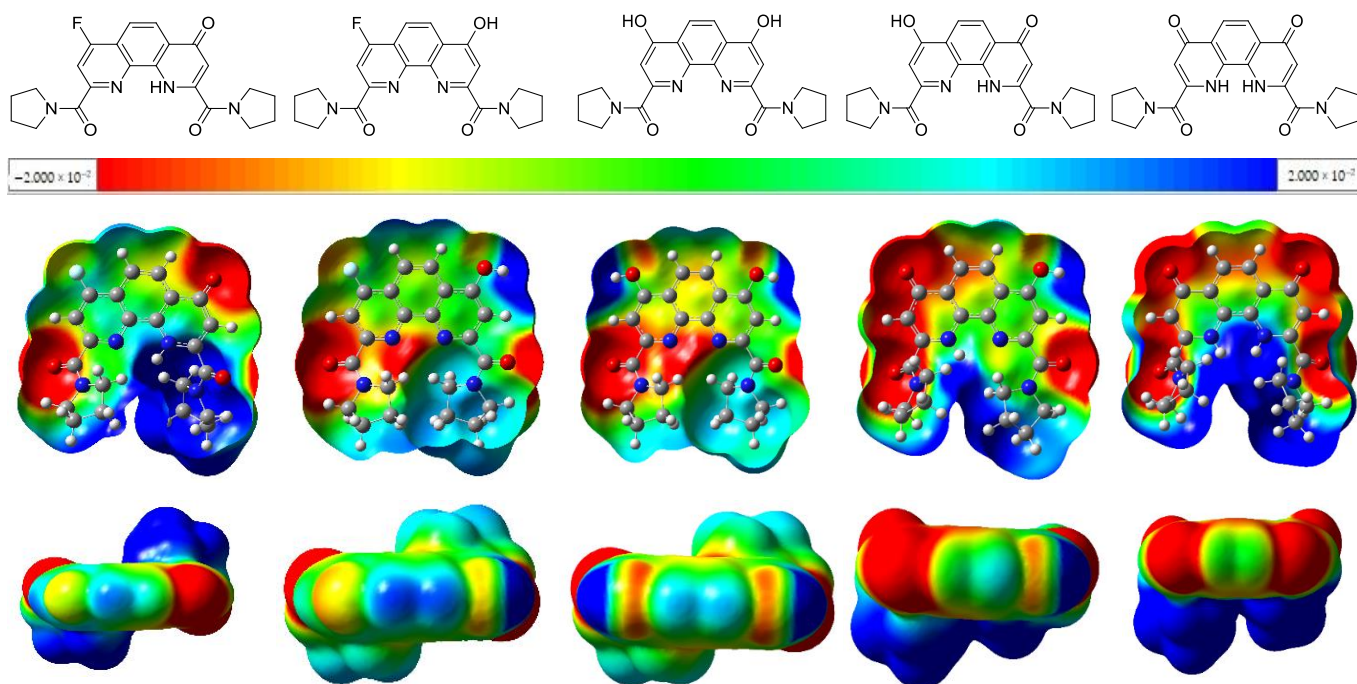


Рисунок 18. Карты электростатического потенциала таутомерных форм для лигандов **39** и **43** в двух проекциях (шкала единого потенциала от -0,02 до +0,02 условных единиц)

NBO заряды приведены в таблице 4. Все квантово-химические расчеты проводились в газовой фазе с использованием теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP и базисом 6-31G (d,p), с использованием программы Gaussian 16. Из приведенных данных видно, что в случае фтор-оксо-диамидов **34**, **39**, **40**, вне зависимости от заместителей в амидных функциях, отрицательные заряды фенантролиновых атомов азота ниже в гидроксид таутомерных формах. В гидроксид-оксодиамидах **35**, **37** и **43** отрицательные заряды фенантролиновых атомов

азота самые низкие в дигидрокси таутомерных формах, а самые высокие отрицательный заряд имеют азоты фенантролинового остова диоксо форм.

Примечательно, что рассчитанный параметр $\log P$, который указывает на растворимость соединений в системе *n*-октанол/вода, выше для оксо-форм по сравнению с гидрокси-формами. Эта разница в растворимости может иметь решающее значение при рассмотрении образования органорастворимых комплексов между солями металлов и исследуемыми лигандами.

Таблица 4. NBO заряды и $\log P$ диамидов **34, 35, 37, 39, 40, 43** и их таутомерных форм

Лиганд		Заряды NBO		$\log P^*$	Дипольный момент, D
		N _{phen}	O _{amide}		
34	Оксо	-0,479/-0,536	-0,612/-0,634	7,56 ± 1,46	4,01
	Гидрокси	-0,453/-0,460	-0,636/-0,645	6,32 ± 1,48	1,88
39	Оксо	-0,492/-0,533	-0,621/-0,593	2,26 ± 1,47	6,56
	Гидрокси	-0,448/-0,459	-0,633/-0,640	0,82 ± 1,49	2,25
40	Оксо	-0,480/-0,543	-0,602/-0,590	7,27 ± 1,47	7,18
	Гидрокси	-0,439/-0,436	-0,609/-0,623	5,77 ± 1,49	2,23
35	Дигидрокси	-0,457/-0,457	-0,636/-0,635	6,91 ± 1,58	2,33
	Оксо-гидрокси	-0,495/-0,537	-0,634/-0,638	8,16 ± 1,54	3,58
	Диоксо	-0,560/-0,552	-0,454/-0,445	7,32 ± 1,52	8,88
43	Дигидрокси	-0,460/-0,460	-0,640/-0,640	1,42 ± 1,59	0,54
	Оксо-гидрокси	-0,504/-0,554	-0,635/-0,591	2,86 ± 1,55	8,26
	Диоксо	-0,586/-0,569	-0,586/-0,584	2,21 ± 1,53	12,36
37	Дигидрокси	-0,457/-0,457	-0,610/-0,610	6,37 ± 1,59	1,33
	Оксо-гидрокси	-0,502/-0,544	-0,608/-0,590	7,87 ± 1,54	7,87
	Диоксо	-0,567/-0,563	-0,635/-0,563	7,28 ± 1,53	12,69

* Расчеты проводились с использованием программы ACD/logP

Таким образом, нами были получены первые примеры 4,7-дифтор-1,10-фенантролиндиаминов, изучен их гидролиз в сравнении с 4,7-дихлорзамещёнными предшественниками, получены первые 4,7-оксигенированные 1,10-фенантролин-2,9-диамины, а также найден эффективный подход к новым несимметричным 7-галоген-4-оксозамещённым 1,10-фенантролин-2,9-диамидам. В случае 4-оксо-7-замещённых диаминов с привлечением квантово-химических расчётов исследована таутомерия таких соединений и сделаны выводы об устойчивости таутомерных форм как в газовой фазе, так и в растворителях различной природы.

3.5. Квантово-химическое моделирование механизма гидролиза по связи C-Hal**

Исследуемые нами фенантролиновые лиганды содержат два пиридиновых ядра, в одном из которых происходит реакция нуклеофильного замещения галогена на гидроксил при действии молекулы воды, выступающей в качестве слабого нуклеофила. Реакция катализируется кислотой. В литературе подробные сведения о механизмах реакций такого типа отсутствуют. Мы провели моделирование механизма методом функционала плотности. В растворе оба лиганда протонированы. Структуры их комплексов с ионом гидроксония, рассчитанные в приближении газовой фазы, приведены на рисунке 19. Ион гидроксония образует в обоих комплексах прочную водородную связь N...H с атомом азота пиридинового ядра, несущего в положении 4 сильный донорный заместитель OH, и более длинную водородную связь C=O...H с кислородом амидной группы второго ядра. Структуры обоих комплексов почти идентичны. Несколько более прочным является комплекс лиганда **44**, несущего менее электроотрицательный атом хлора.

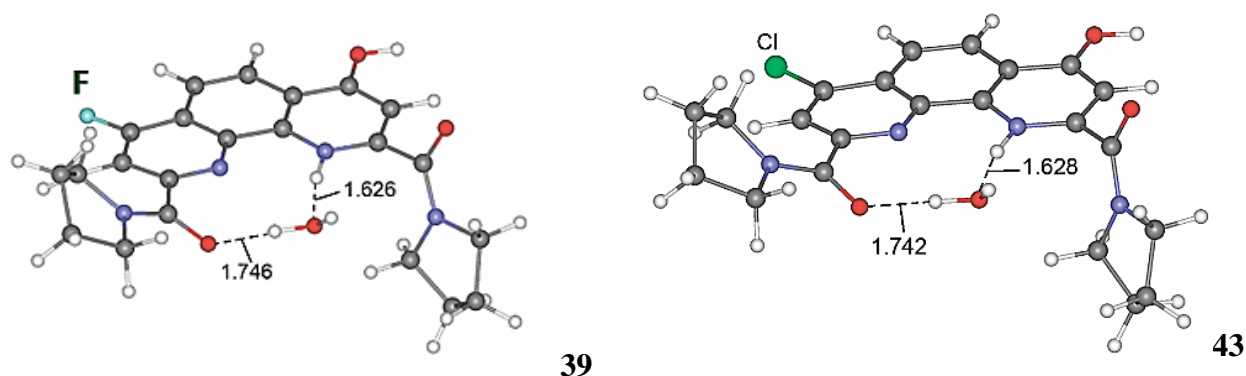


Рисунок 19. Структуры комплексов лигандов **39** и **44** с ионом гидроксония, рассчитанные в приближении газовой фазы.

Адекватное описание механизма реакции заряженных частиц в полярном растворителе невозможно без учета эффекта растворителя. В качестве растворителя в нашем случае используется смесь вода - ДМСО. Молекула воды выступает в роли нуклеофила. Вода способна также эффективно сольватировать уходящие анионы фтора и хлора за счет образования водородных связей HO-H...X (X = Cl, F). Лиганды в высокой степени схожи, поэтому для получения результата, позволяющего сравнить их поведение в реакции на качественном уровне, достаточно включить в расчет ограниченное число молекул воды, локализованных в районе

** При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Avagyan N.A., Lemport P.S., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Yakushev A.A., Lyssenko K.A., Perfilyev P., Isakovskaya K.L., Aksenova S.A., Nelyubina Y.V., Vokuev M.F., Rodin I., Glorizov I.P., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G.** First 4,7-oxygenated 1,10-phenanthroline 2,9-diamides: synthesis, tautomerism and complexation with REE nitrates // Dalton Transactions – 2024. – DOI:10.1039/D3DT03643J (0,75 п.л.)- IF=4.39 (WoS – JIF). Степень участия 55%

реакционного центра и в районе координационной полости, где связан ион гидроксония, поскольку именно в этих областях логично ожидать наибольших структурных изменений в ходе реакции. Мы ограничились включением в модельную систему 8 молекул воды. В стартовой модели 4 молекулы были расположены в районе реакционного центра и 4 в области расположения гидроксония. Исходные структуры систем были получены в результате полной оптимизации геометрии. Координаты реакции для обоих лигандов строились стандартным способом. Структуры исходных и конечных состояний систем были уточнены путем спуска из переходных состояний в долины исходных состояний и продуктов, соответственно. Они представлены для обоих лигандов на рисунки 20 и 21.

В исходных состояниях молекулы воды образуют кластеры, сближенные с атомами галогенов за счет электростатических взаимодействий без образования водородных связей O-H...X. Как и следовало ожидать, положительный заряд на атоме углерода в реакционном центре существенно выше в лиганде **39** с атомом фтора (+0,117), чем в лиганде **44** (+0,041).

При замещении фтора в **39** в переходном состоянии молекулы сольватационной воды образуют водородные связи двух типов. По отношению к молекуле воды, выступающей в роли нуклеофила, одна из молекул кластера при образовании прочной водородной связи (1,251 Å) выступает как донор электронной пары, увеличивая ее нуклеофильность. Другая молекула воды при этом образует водородную связь (1,986 Å) с уходящим атомом фтора, выступая в ней как донор протона, что облегчает его уход. Вследствие этого в реакции лиганда **39** переходное является ранним.

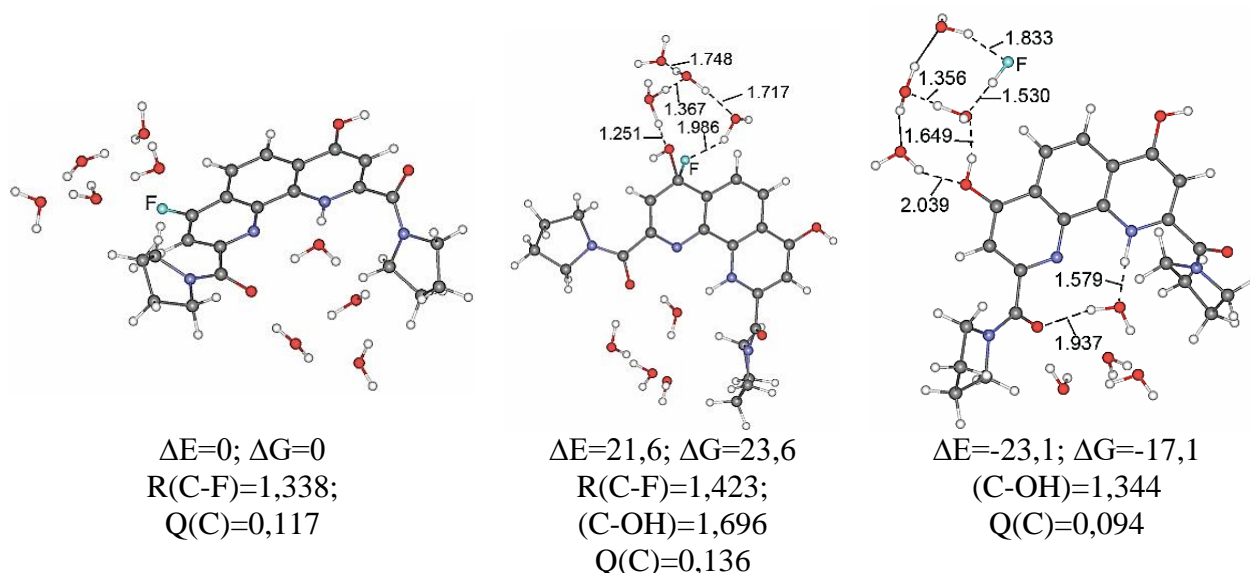


Рисунок 20. Структуры исходных, переходных и конечных состояний в реакции нуклеофильного замещения фтора. Полные и свободные энергии приведены в ккал/моль, длины связей и межатомные расстояния – в Å, заряды рассчитаны по Хиршфельдту.

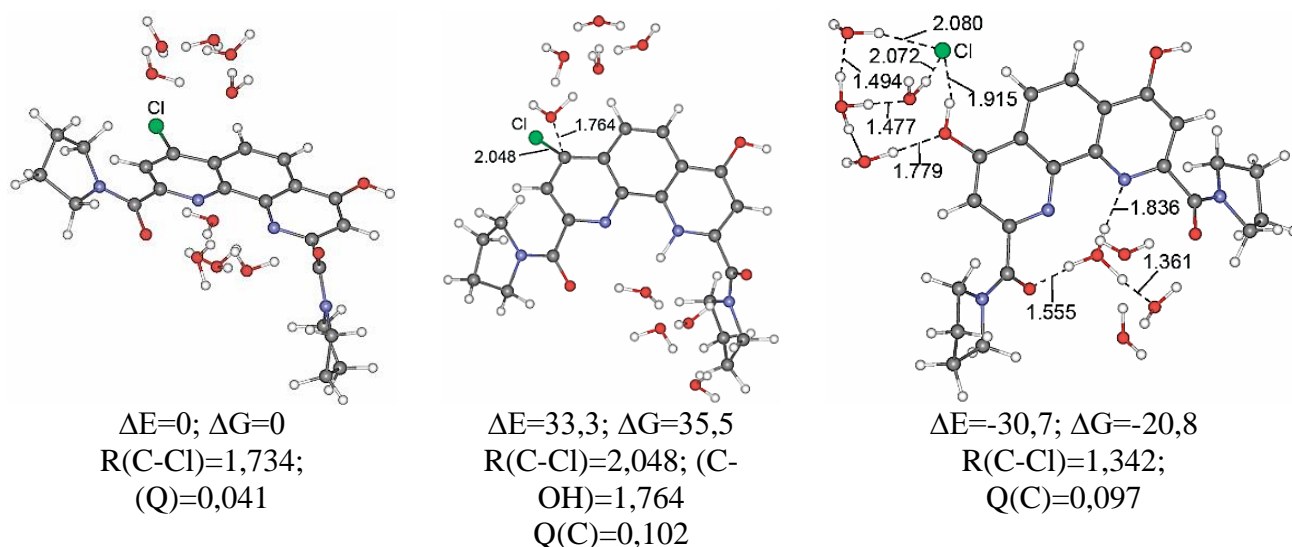


Рисунок 21. Структуры исходных, переходных и конечных состояний в реакции нуклеофильного замещения хлора. Полные и свободные энергии приведены в ккал/моль, длины связей и межатомные расстояния – в Å, заряды рассчитаны по Хиршфельдту.

При замещении хлора в **44** в переходном состоянии существует водородные связи только первого типа с атакующей молекулой воды. Атом хлора не образует водородные связи второго типа. В этом случае реализуется позднее переходное состояние, которое по энергии лежит на 11,9 ккал/моль выше. Замещение хлора в **44** термодинамически более выгодно, чем замещение фтора в **39**. Однако замещение является кинетически контролируемым процессом, и для фтора в **39** оно протекает быстрее в значительно более мягких условиях, чем замещение хлора в **44**.

3.6. Синтез новых 4,7-дифункционализированных 1,10-фенантролин-2,9-диамидов

Атом фтора, связанный с фенантролиновым остовом, является намного более лабильным в сравнении с атомом хлора, что позволяет рассматривать фторсодержащие 1,10-фенантролин-2,9-диамиды в качестве перспективных стартовых материалов для получения функционализированных 1,10-фенантролин-2,9-диамидов самого разнообразного строения.

В связи с этим, мы решили изучить нуклеофильное замещение атома фтора для получения несимметрично 4,7-дизамещенных фенантролиндиамидов. Мы показали, что атом фтора в диамиде **40** может быть не только подвергнут гидролизу с образованием **37**, но также может вступать в реакции с такими нуклеофильными реагентами как цианид натрия, пирролидин и азид натрия (схема 10).

Таким образом, исходя из диамида **40** нами были получены соответствующие несимметрично-замещенные 1,10-фенантролин-2,9-диамиды **45-47** с выходами до 94%. Контроль за протеканием реакций осуществляли с помощью ТСХ и ^{19}F ЯМР спектроскопии. При этом условия протекания реакций были сравнительно мягкими. Так, реакция **40** с NaCN протекает в среде ДМСО при 100°C, реакцию **40** с NaN_3 в том же растворителе удастся проводить при 85°C,

в то время как синтез соединения **46** может быть осуществлён при комнатной температуре с использованием пирролидина в качестве реагента и растворителя (схема 10).

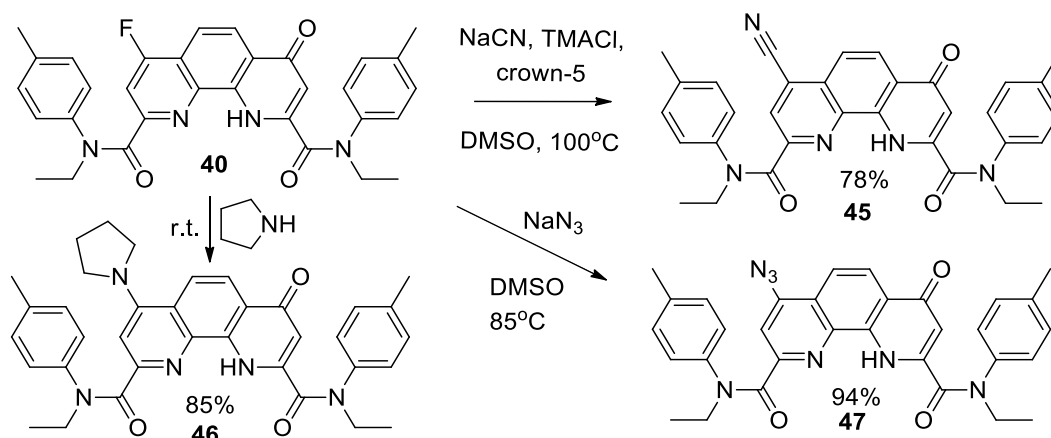


Схема 10. Синтез несимметрично-замещенных 1,10-фенантролин-2,9-диамидов **45-47**

Таким образом, исходя из диамида **40** нами были получены соответствующие несимметрично-замещенные 1,10-фенантролин-2,9-диамиды **45-47** с выходами до 94%. Контроль за протеканием реакций осуществляли с помощью ТСХ и ¹⁹F ЯМР спектроскопии. При этом условия протекания реакций были сравнительно мягкими. Так, реакция **40** с NaCN протекает в среде ДМСО при 100°C, реакцию **40** с NaN₃ в том же растворителе удастся проводить при 85°C, в то время как синтез соединения **46** может быть осуществлён при комнатной температуре с использованием пирролидина в качестве реагента и растворителя (схема 10).

Структуры диамидов **45-47** были исследованы как в растворе (ЯМР-спектроскопия), так и в твердом состоянии (ИК-спектроскопия и рентгенография). Полное отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C было выполнено с использованием методов 2D ЯМР. В ИК-спектрах для всех диамидов **45-47** наблюдаются интенсивные полосы в области 1600-1700 см⁻¹. В случае диамидов **46** и **47** колебания С=О имеют сложный перекрывающийся контур и уширены, из-за чего отличить колебания С=О амидной группы от колебаний С=О фенантролинового ядра невозможно. В ИК спектре **45** видно характерное колебание CN при 2234 см⁻¹, а в спектре **47** проявляется интенсивное колебание при 2120 см⁻¹, что характерно азидо-группе.

Структуры диамидов **45** и **46** была подтверждена с помощью РСА (рисунок 22). В случае **45** в кристаллической упаковке присутствует сольватная молекула бензола и воды. В молекуле также имеется внутримолекулярная водородная связь между NH и СО амида (Н...О 2,291Å). В его кристалле две независимые от симметрии молекулы удерживаются за счет СО(phen)...НОН...ОС(amide) (О...Н 1,917Å, Н...О 1,980Å соответственно) водородных связей образуя ленты. Последние дополнительно стабилизируются за счет параллельных смещенных стэкинг-взаимодействий между фенантролиновыми ядрами, а межцентровое расстояние равно 4,523 Å.

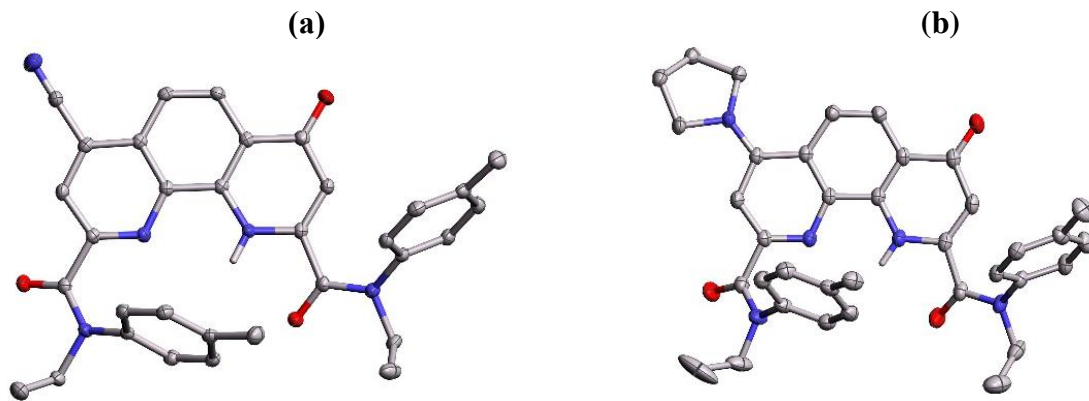


Рисунок 22. Структуры диамидов **45** (a) и (b) **46**.

Азиды являются важными строительными блоками в построении многих азотсодержащих гетероциклов, таких как триазолы, тетразолы и др., а также являются ценными субстратами в таких важнейших реакциях, как реакция Штаудингера^{267,268} и клик-реакция Шарплесса-Мельдаля.²⁶⁹⁻²⁷¹ Недавние исследования отлично продемонстрировали важность этих реакций в материаловедении²⁷²⁻²⁷⁴ и биохимии.^{275,276} В соответствии с этим, азидозамещённый диамид **47** был вовлечён нами в широкий ряд дальнейших химических трансформаций (схема 11).

Так, реакция [3+2] азид-алкинового циклоприсоединения азида **47** с циклооктином происходит при комнатной температуре и с высоким выходом даёт триазол **48**. Реакция **47** с малондинитрилом в присутствии триэтиламина приводит к соответствующему триазолу **49**. Реакция **47** с триэтилфосфитом с выходом 93% даёт фосфоримидат **50**, гидролиз которого в присутствии 5% HCl позволяет получить фосфорамидат **51** с выходом 87% (схема 11).

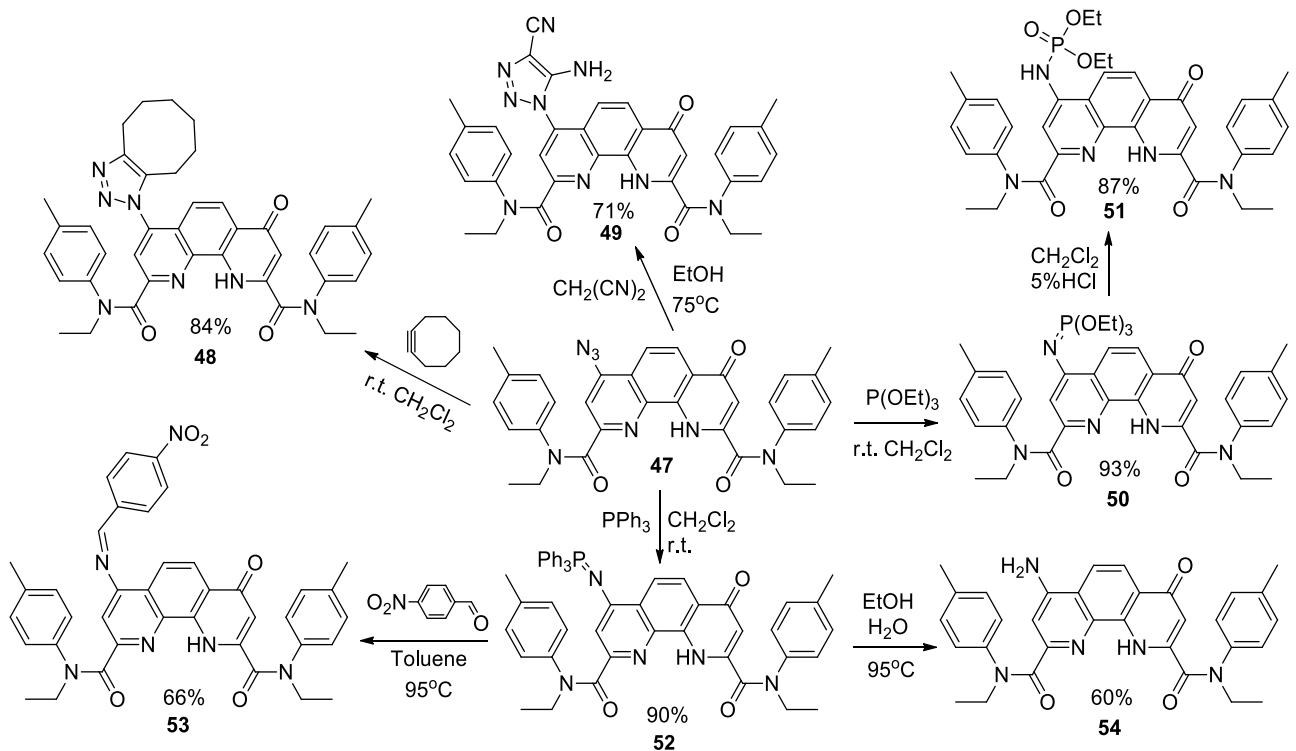


Схема 11. Превращения 4-оксо-7-азидодиамид **47**

Также азид **47** был вовлечён нами в реакцию с трифенилфосфином, в результате чего был получен иминофосфоран **52**, являющийся в свою очередь, ценным субстратом для дальнейших превращений. Реакция **52** с 4-нитробензальдегидом приводит к имину **53** с выходом 66%. Гидролиз иминофосфорана **52** позволяет получить несимметрично-замещённый лиганд **54**. Гидролиз иминофосфорана проводили в смеси этанол-вода 1:1 при 95°C за 72 часа. За конверсией исходного иминофосфорана следили с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^{31}P (рисунок 23).

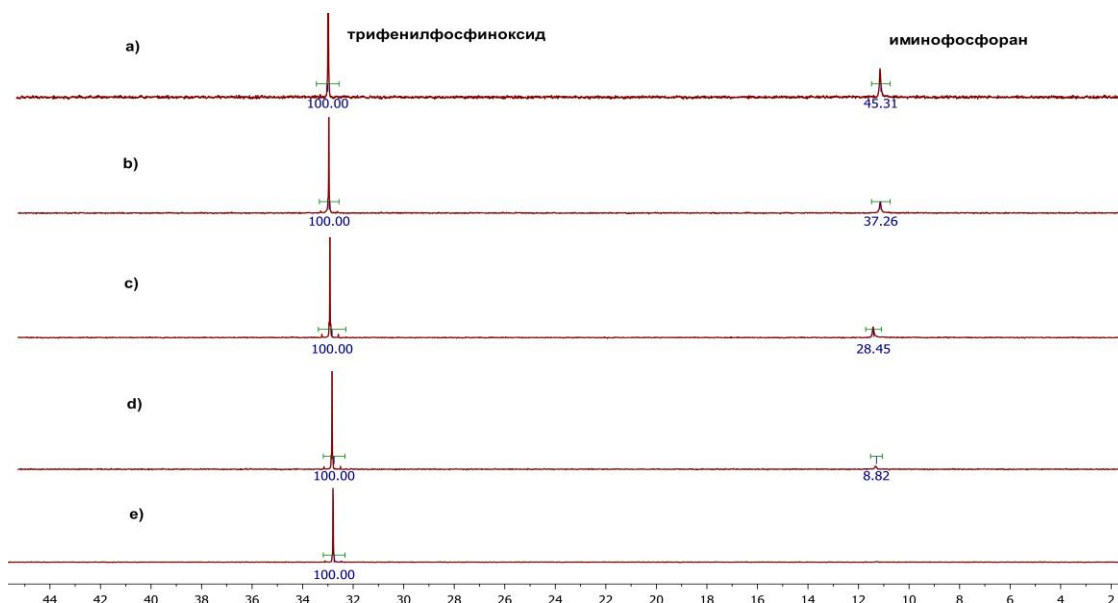


Рисунок 23. Спектр ^{31}P ЯМР реакционной смеси через (a) 15 часов, (b) 21 час, (c) 28 часов, (d) 48 часов, (e) 72 часа.

В строении полученного amino-оксодиамида одновременно присутствует как аминогруппа, так и оксо-функция, что позволяет рассматривать соединение **54** в качестве привлекательного субстрата для дальнейших превращений. Все полученные диамиды были изучены и охарактеризованы с помощью комбинацией спектральных методов (^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР, ИК, HRMS), в некоторых случаях PCA (рисунок 24). В монокристалле amino-оксодиамида **54** присутствует сольватная молекула бензола, а в кристаллической упаковке amino-группы окружены другими молекулами диамида с помощью водородных связей (рисунок 24b).

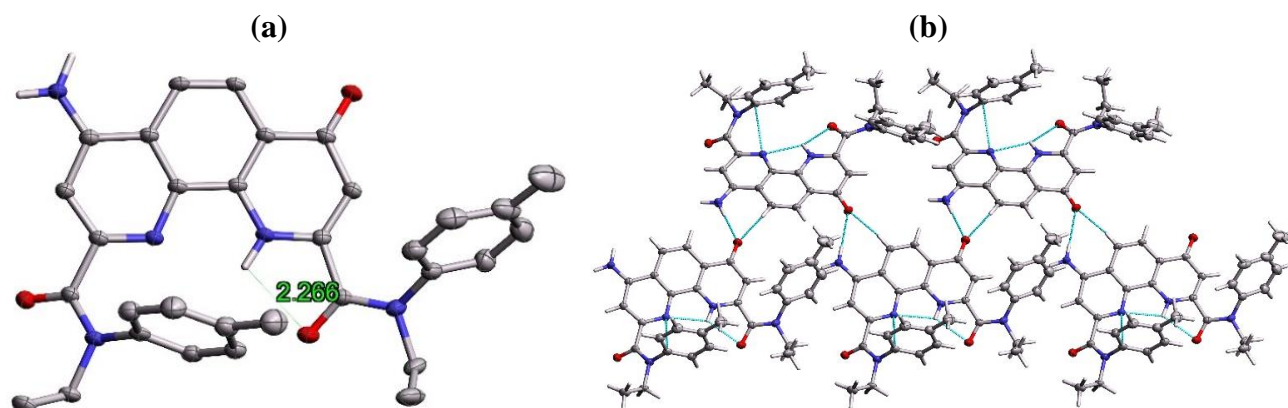


Рисунок 24. (a) Структура диамида **54** и (b) кристаллическая упаковка.

Для несимметричных диамидов такого типа наблюдается явление таутомерии, которое мы ранее исследовали на примере лигандов 4-оксо-7-фтор- и 4-оксо-7-гидрокси фенантролиндиамидов. Для диамида **54** мы провели квантово-химические расчеты в приближении газовой фазы и с учетом диэлектрической постоянной растворителя и рассчитали карты электростатического потенциала (ESP) для всех таутомерных форм, используя оптимизированную геометрию (рисунок 25). Все квантово-химические расчеты проводились с использованием программы Gaussian 16 в приближении газовой фазы с использованием теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP и базисом 6-31G (d,p), модель растворителя SCARF.

Оказалось, что по сравнению с имино-оксо, имино-гидрокси, amino-гидрокси формами наиболее энергетически выгодной является amino-оксо таутомерная форма (таблица 5). Из приведенных данных видно, что отрицательные заряды на атомах азота фенантролинового остова самые высокие в имино-оксо таутомерной форме и самые низкие в amino-гидрокси таутомерной форме.

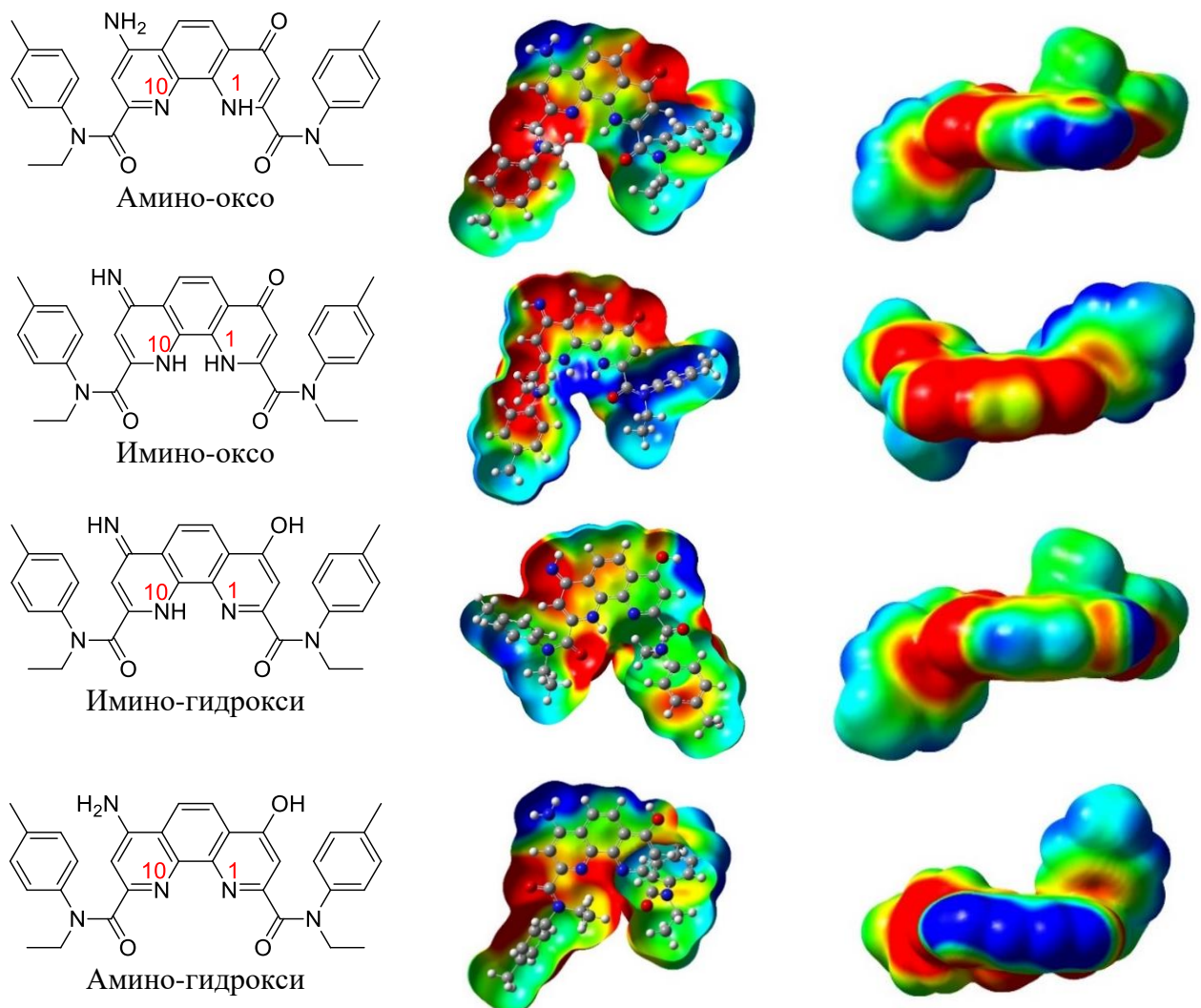


Рисунок 25. Карты ESP для таутомерных форм диамида **63** в двух проекциях (шкала единого потенциала от -0,02 до +0,02 условных единиц)

Таблица 5. Заряды NBO для **54**, его таутомерных форм и разница энергий Δ (ккал/моль).

Лиганд	Разница энергий	Заряды NBO					Дипольный момент, D
		N ₁	N ₁₀	O _{amide}	C ₄	C ₇	
Амино-оксо	0	-0,537	-0,510	-0,631/-0,614	0,476	0,230	1,67
Амино-гидрокси	14,6/14,2*	-0,436	-0,465	-0,598/-0,634	0,384	0,221	7,57
Имино-гидрокси	16,4/17,1*	-0,495	-0,554	-0,616/-0,637	0,388	0,216	1,46
Имино-оксо	21,9/21,7*	-0,570	-0,595	-0,649/-0,580	0,483	0,221	9,22

* Разница в энергиях, Δ (ккал/моль) с учетом диэлектрической постоянной CCl₄

После изучения нуклеофильного замещения одного атома фтора в 4-оксо-7-фторфенантролиндиамидах, мы решили перейти к нуклеофильному замещению двух атомов фтора в симметричных дифторфенантролиндиамидах. Наличие в органической молекуле более одной азидной группы открывает новые возможности для синтеза высокофункционализированных соединений, включая перспективные полимерные материалы.^{277,278} Так, реакция **30** с азидом натрия в среде ДМСО при комнатной температуре приводит к бис-азиду **55** с почти количественным выходом. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ¹⁹F. Полная конверсия исходного дифтордиамида **30** была достигнута за 5 часов (схема 12).

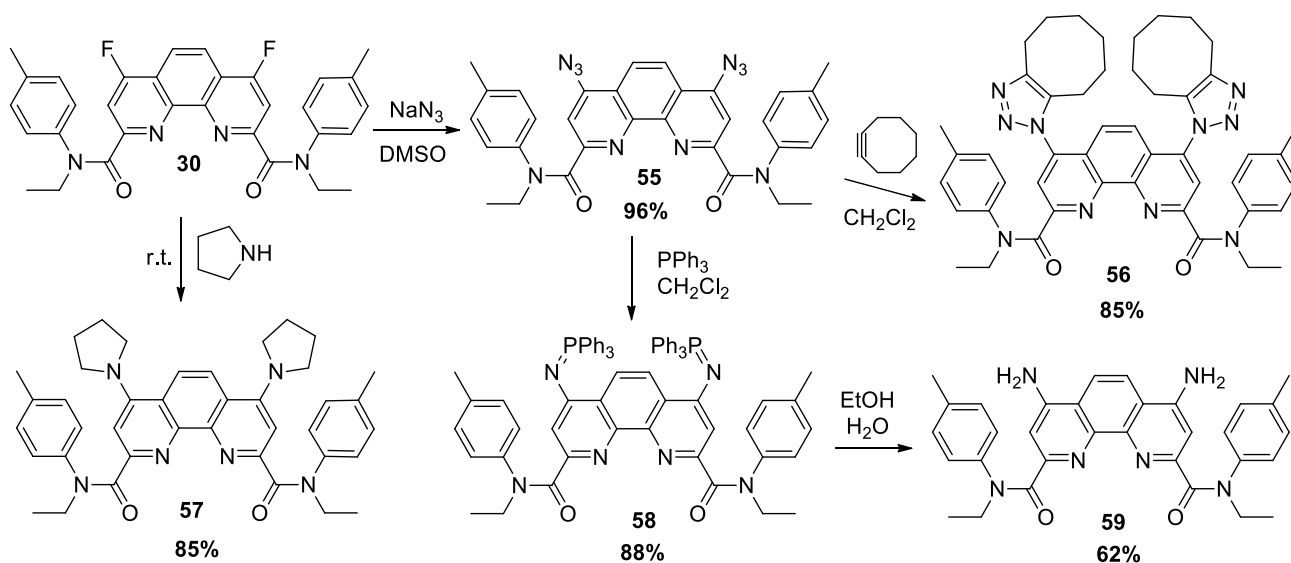


Схема 12. Получения диазидодиамида **55** и его дальнейшие превращения.

Структура бис-азида была изучена в растворе (ЯМР) и в твердом виде (ИК, РСА). В спектре ИК характерное колебание азидной группы проявляется при 2160 см^{-1} и 2114 см^{-1} . Структура диазида **55** была однозначно подтверждена данными РСА (рисунок 26). В монокристалле присутствует два типа независимых молекул диамида и 2 сольватные молекулы воды. Наличие в молекуле двух независимых однотипных молекул объясняет сложное колебание азидогрупп в спектре ИК.

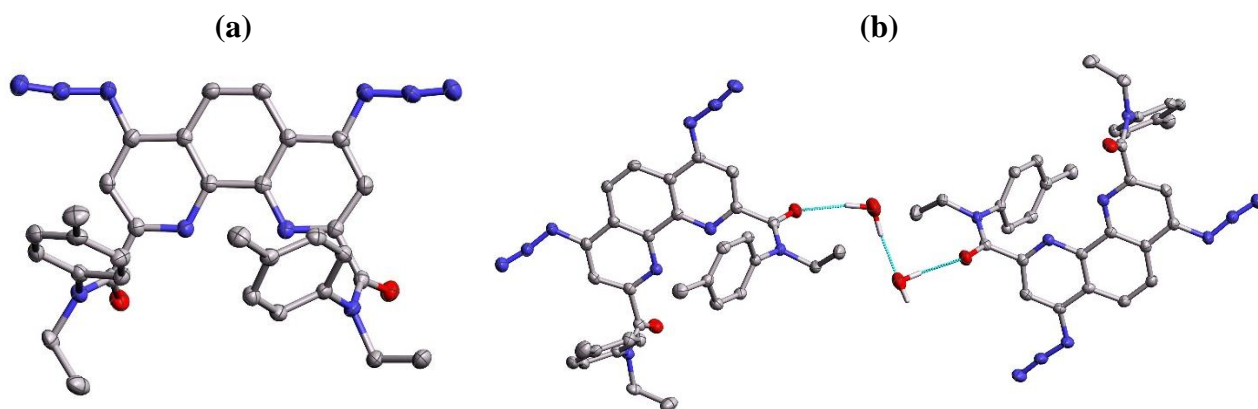


Рисунок 26. Структура (а) выбранной молекулы и (б) независимых молекул диамида **55**

Полученный диазид **55** был введён в реакцию с циклооктином, давая *бис*-триазол **56**. Реакция с пирролидином при комнатной температуре привела к **57**. Также была проведена реакция **55** с трифенилфосфином, в результате которой с выходом 88% был получен *бис*-иминофосфоран **58**. Гидролиз соединения **58** приводит к 4,7-диамино-1,10-фенантролин-2,9-диамиду **59**, также являющегося перспективным лигандом для дальнейших исследований. Контроль за реакцией гидролиза **58** проводили с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^{31}P . Полную конверсию исходного бисиминофосфорана достигли за 160 часов при 95°C . Все полученные соединения были выделены в индивидуальном виде, их структура была изучена и в растворе, и в твёрдом виде. Структура *бис*-иминофосфорана **58** была однозначно подтверждена с помощью РСА (Рисунок 27).

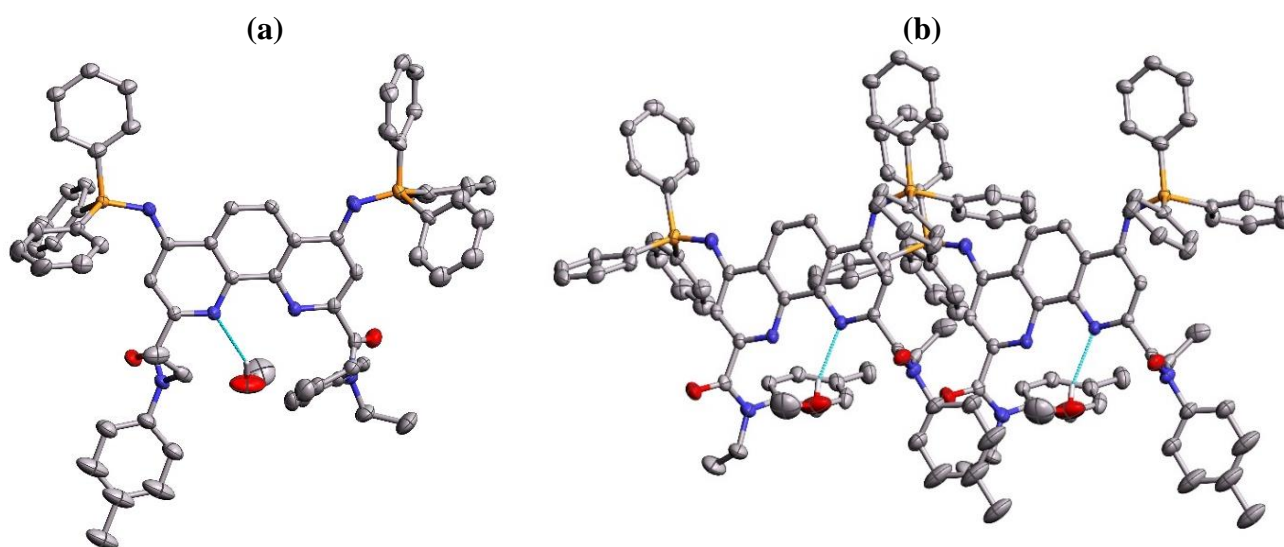


Рисунок 27. (а) Структура диамида **58** и (б) кристаллическая упаковка.

3.7. Экстракционные свойства и координационная химия

3.7.1. Экстракционные свойства N,N'-диалкил-N,N'-диарилзамещенных диамидов^{††}

С целью проведения серии экстракционных испытаний и выбора объектов для их дальнейшей возможной функционализации в соответствии со схемой 4 нами была расширена библиотека N,N'-диалкил-N,N'-диарилзамещенных 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диамидов (рисунок 28).

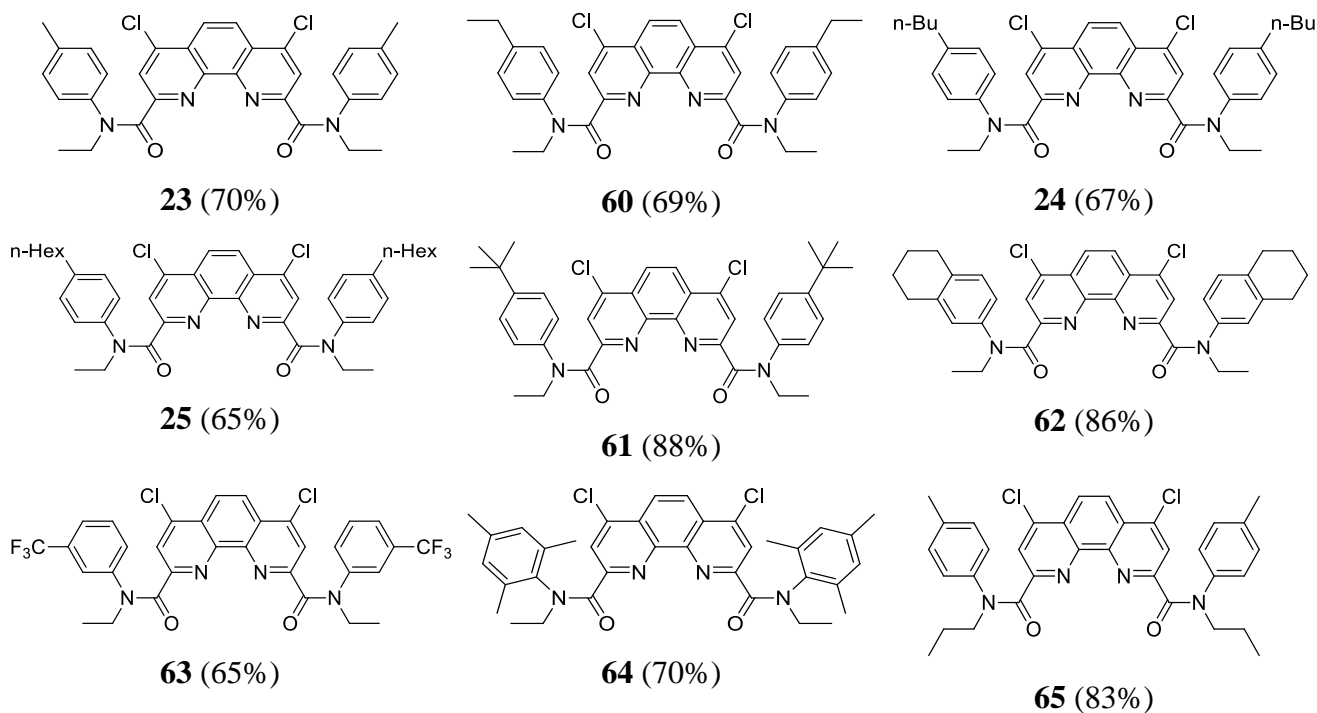


Рисунок 28. Перечень полученных 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диамидов

В зависимости от строения заместителей в ароматическом ядре соответствующие ацетанилиды **14a-i** были получены либо посредством ацилирования соответствующих анилинов **12a-f**, как, например, в случае синтеза амина **16e**, либо из ацетофенонов **12g-i** реакцией с азидом натрия (перегруппировка Шмидта) (схема 13).

^{††} При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Петров В.С., Авакян Н.А., Лемпорт П.С., Матвеев П.И., Евсюнина М.В., Рознятовский В.А., Тарасевич Б.Н., Исаковская К.Л., Устынюк Ю.А., Ненайденко В.Г. Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты: синтез, структура и растворимость // Известия Академии наук. Серия химическая – 2023. –V.72. –P.697-705 (0,5 п.л.). IF=1.222 (WoS – JIF). Степень участия 35%.

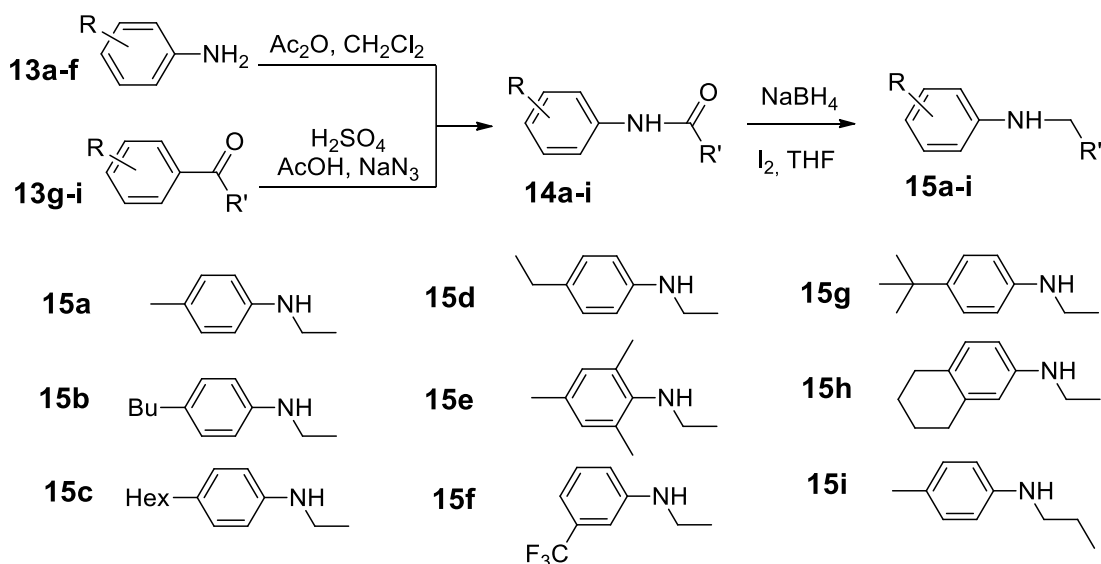


Схема 13. Синтез вторичных аминов

Полученные диамиды представляют собой белые либо желтоватые порошки. Структура диамидов была подтверждена методами спектроскопии ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{19}F), ИК, масс-спектрометрии, а также данными РСА в случае диамида **63** (рисунок 29).

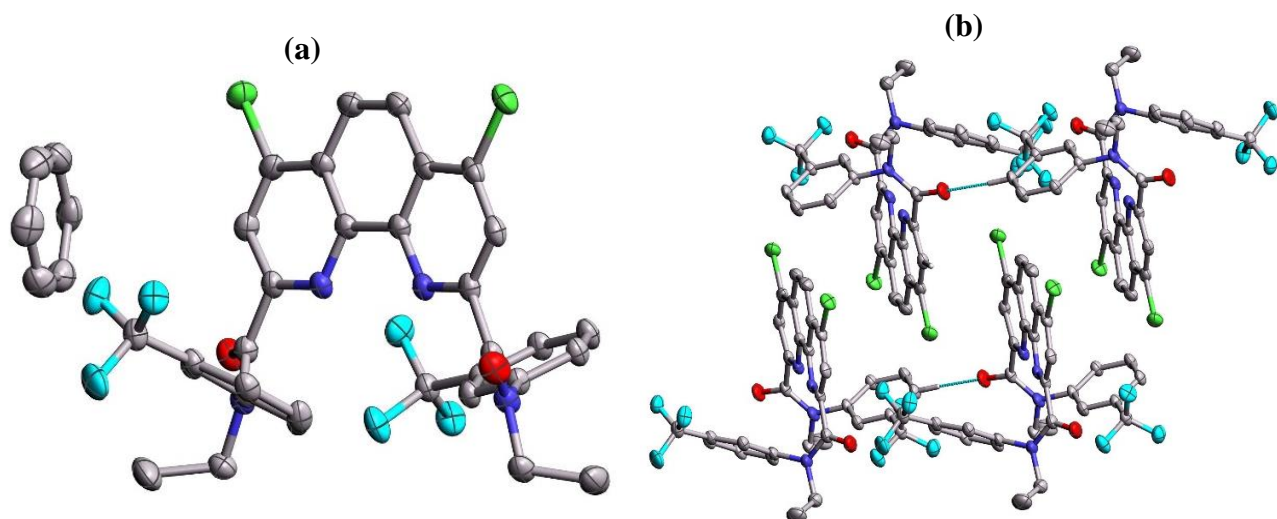


Рисунок 29. а) структура диамида **63**, б) фрагмент упаковки кристаллов.

В кристалле диамида **63** присутствует сольватная молекула бензола. В кристаллической упаковке с помощью водородных связей между карбоксильным кислородом и водородом амидного заместителя $\text{CO}\dots\text{H}$ (2,272 Å) и π — π -стекинг-взаимодействия образуются гофрированные двойные ленты вдоль кристаллографической оси a (рисунок 29). Между параллельными ядрами фенантролина образуется π — π -стекинг взаимодействия с межцентровым расстоянием 4,830 Å.

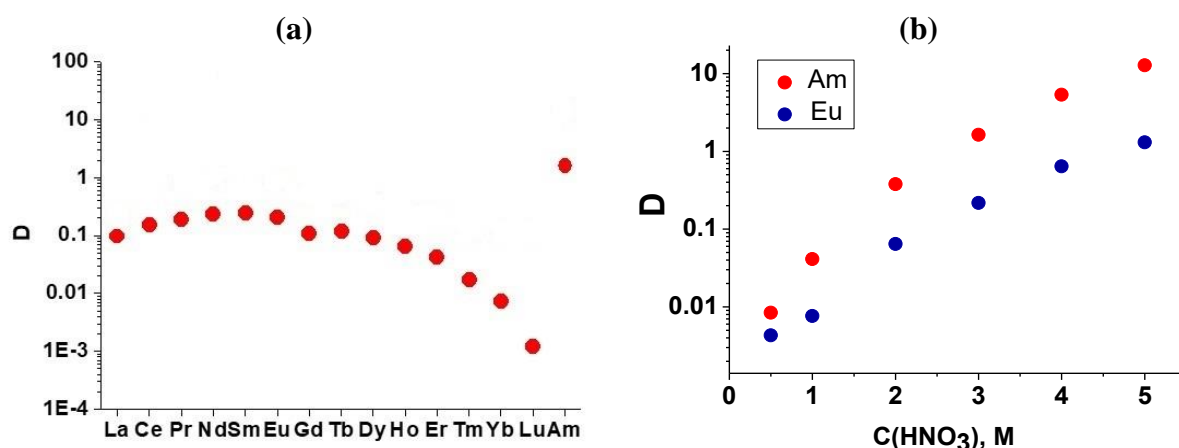
На кафедре радиохимии химического факультета МГУ было проведено тестирование экстракционных свойств алкил-арилзамещенных диамидов **23-25**, **60-65** в разделении Am(III)/Eu(III) в двухфазной системе 3М HNO_3 /3-нитро-бензотрифторид (F3) (таблица 6).

Таблица 6. Коэффициенты извлечения и факторы селективности для лигандов 23-25, 60-65

Шифр	Растворимость в F3, моль·л ⁻¹	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)	D = Коэффициент извлечения металла органической фазой $D = \frac{[M^{3+}]_{орг}}{[M^{3+}]_{вод}}$ SF = Фактор селективности $SF = \frac{D_{Am}}{D_{Eu}}$
23	0				
60	0,08	10,3	0,5	21	
24	0,20	10,3	0,4	26	
25	0,30	8,56	0,4	21	
61	0,07	29,8	0,8	37	
62	0,05	11,3	0,5	23	
63	0,07	0,05	0,01	5	
64	0,03	1,5	0,2	8	
65	0,03	6,2	0,2	31	

Как видно из таблицы 6, практически во всех случаях достигается высокая селективность разделения Am(III)/Eu(III). К исключению стоит отнести лиганд **63**, содержащий CF₃-группы в амидных заместителях, для которого наблюдается как меньший фактор селективности в этой паре *f*-элементов, так и низкие степени извлечения Am(III) и Eu(III).

При исследовании экстракционных свойств диамида **64** по отношению к всему ряду РЗЭ были выявлены нетипичные экстракционные тренды (рисунок 30).

Рисунок 30. (а) соотношения распределения Ln(III) и Am(III) для экстракции **64** из 3М HNO₃;(б) зависимость SF_{Am/Eu} от концентрации HNO₃ при экстракции лигандом **64**

Так, обращают на себя внимание низкие степени извлечения этим лигандом ранних лантаноидов, в частности, La и Ce ($D_{La}=0,098$, $D_{Ce}=0,156$). Таким образом, в случае лиганда **64** наблюдаются сравнительно высокие SF_{Am/La} и SF_{Am/Ce}, равные 15 и 10 соответственно (в 3М HNO₃). Это очень важно для потенциального применения этого лиганда для извлечения америция из ПУРЕКС-рафината, содержащего значительные количества ранних лантаноидов. Этот результат может быть объяснен стерическими затруднениями, которые создают метильные группы в *орто*-положениях ароматического амидного заместителя. Также стоит отметить, что степени извлечения Eu(III) и Am(III) диамидом **64** растут с повышением концентрации азотной кислоты (рисунок 30б), что связано с влиянием атомов галогена в положениях 4 и 7 фенантролинового на снижение основности гетероциклических атомов азота.

3.7.2. Экстракция уранилнитрата N,N'-диалкил-N,N'-диарилзамещенными диамидами^{**}

Некоторые 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диамиды были также протестированы в качестве экстрагентов для извлечения уранилнитрата, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Результаты тестирования показали, что 1 моль лиганда извлекает около 2 моль уранилнитрата, то есть наблюдается сверхэкстракция UO_2^{2+} . Для объяснения данного явления, нами были синтезированы комплексные соединения с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ как стехиометрии лиганд:металл ($\text{L}:\text{Me}$) 1:1, так и 1:2. Сначала мы синтезировали и выделили комплекс 1:1, после чего к готовому комплексу добавили еще 1 экв. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Структуру комплекса $\text{L}:\text{2Me}$ мы изучили также методом РСА, и на примере лигандов **23** и **24** показали, что образование таких комплексов возможно по принципу тесной ионной пары, что и объясняет сверхэкстракцию UO_2^{2+} 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диамидами (Рисунок 31).

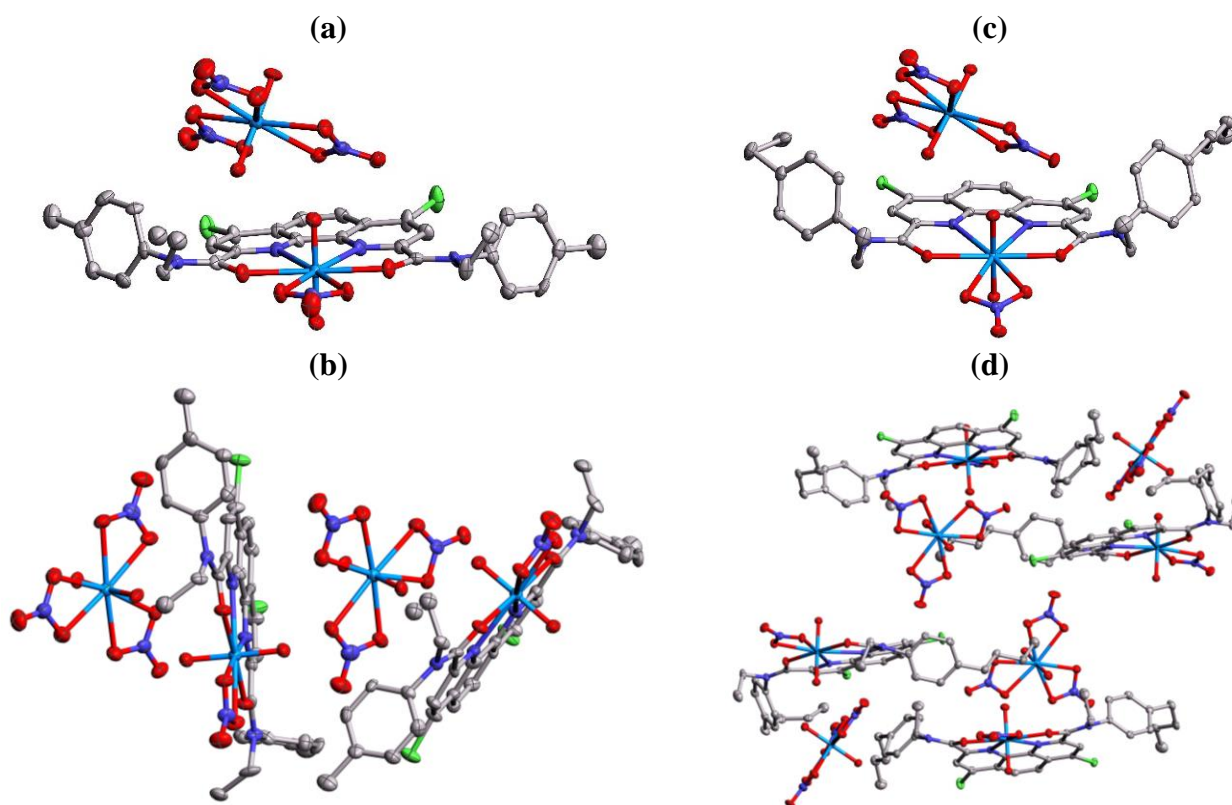


Рисунок 31. а) структура коиплекса $\mathbf{23}\cdot\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и б) фрагмент упаковки кристаллов, с) структура коиплекса $\mathbf{24}\cdot\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и д) фрагмент упаковки кристаллов.

^{**} При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Gutorova S.V., Matveev P.I., Lempfort P.S., Novichkov D.A., Glorizov I.P., Avagyan N.A., Gudovannyu A.O., Nelyubina Y.V., Roznyatovsky V.A., Petrov V.G., Lyssenko K.A., Ustynyuk Y.A., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G. Solvation-Anionic Exchange Mechanism of Solvent Extraction: Enhanced U(VI) Uptake by Tetradentate Phenanthroline Ligands // Inorganic Chemistry – 2023. – V.62. – P.487-496 (0,56 п.л.). IF=5.165 (WoS – JIF). Степень участия 20%.

В молекулярной упаковке присутствуют две молекулы сольватного ацетонитрила. В комплексном катионе ион урана U(1) координирует два атома азота и два атома кислорода СО-групп фенантролинового ядра лиганда **24**, нитрат-анион бидентатным образом и два аксиальных атома кислорода. В комплексном анионе аналогичное гексагональное бипирамидальное координационное окружение иона урана U(2) образовано тремя нитрат-анионами и двумя аксиальными атомами кислорода. Следует отметить, что комплексный анион находится на одной стороне фенантролиновой плоскости комплексного катиона (рисунок 31). Кратчайшее расстояние U(1)⋯U(1) составляет 8,9452(4) Å. Такая конфигурация комплексного аниона и катиона потенциально стабилизируется контактами C–H⋯O между орто-водородными атомами фенильных фрагментов лиганда **24**, атомами кислорода фрагмента UO₂ и нитрат-анионами, а также контактами O⋯O и Cl⋯O между нитрат-анионами и атомами кислорода фрагмента UO₂ и хлорным заместителем лиганда **24**. Амидные группы лиганда в кристалле почти ортогональны ядру фенантролина, что указывает на отсутствие какой-либо конъюгации между этими двумя фрагментами. Кроме того, в лиганде СО-группы амидных фрагментов ориентированы в одном и том же направлении. В кристалле {[UO₂**24**NO₃]⁺[UO₂(NO₃)₃]⁻} комплекс образует цепочки (рисунок 31).

3.7.3. Экстракционные свойства 7-фтор-4-замещенных диамидов ^{§§}

Также было проведено сравнительное тестирование экстракционных свойств 4,7-дифтордиамида **30** и 7-фтор-4-оксодиамида **40**. На рисунке 32 показаны коэффициенты распределения (D) для всего ряда РЗЭ.

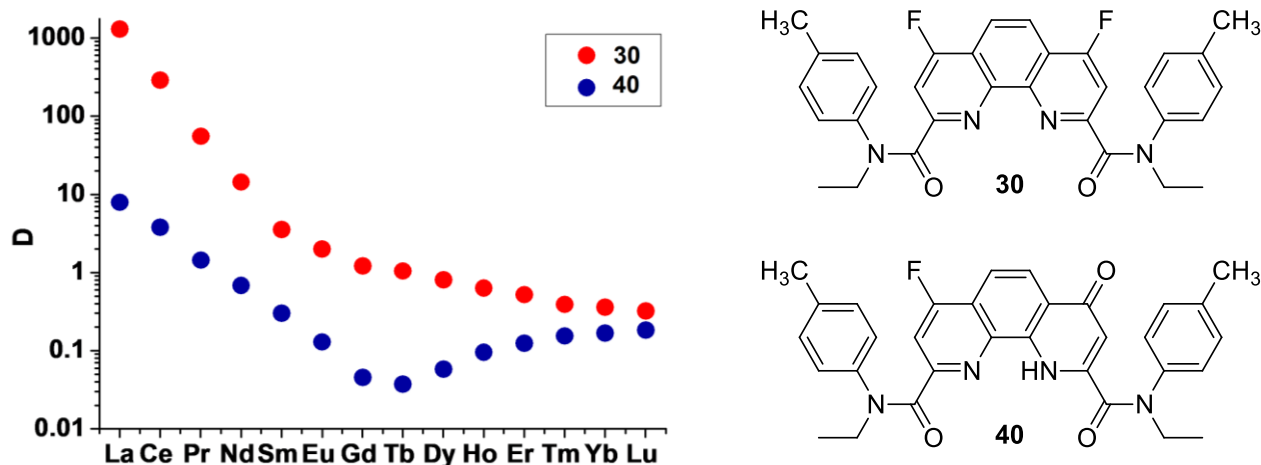


Рисунок 34. Сравнительная экстракция лигандов **30** и **40** по отношению ко всему ряду РЗЭ

Из рисунка 32 видно, что в случае лиганда **30** ранние лантаноиды (например, La и Ce) экстрагируются лучше, значение $D(\text{La})$ составляет более 1000, далее экстракционная способность снижается во всём ряду РЗЭ. В случае лиганда **40** на графике присутствует излом на Gd-Tb. Вместе с этим, экстракционная способность фтор-оксо лиганда **40** снижена на несколько порядков по сравнению с лигандом **30**. Таким образом, замещение как минимум одного из атомов галогена на гидроксильную группу приводит к существенному подавлению экстракционных свойств. В таблице 7 приведены факторы селективности $SF_{\text{Am/Ln}}$ для лигандов **30** и **40**.

Таблица 7. Факторы селективности $SF_{\text{Am/Ln}}$ для лигандов **30** и **40**

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
30	0,05	0,1	1,2	5,3	16,3	45	51	65	84	100	115	120	140	150
40	0,2	0,4	1,0	1,2	4,3	12	15,2	15,6	14,1	10,3	8,7	8,4	5,4	5,6

^{§§} При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Avagyan N.A., Lemport P.S., Roznyatovsky V.A., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Gerasimov M.A., Lyssenko K.A., Goncharenko V.E., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Tarasevich B.N., Yakushev A.A., Averin A.D., Gloriov I.P., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. 4-Oxo-7-Fluoro-1,10-Phenanthroline-2,9-Diamides: Synthesis, Structural Features, Lanthanide Complexes and Am(III)/Ln(III) Solvent Extraction // Inorganic Chemistry – 2023. – V.62. – P.17721-17735 (0,875 п.л.). IF=5.165 (WoS – JIF). Степень участия 55%.

Поскольку экстракционное разделение *f*-элементов происходит через образование соответствующих комплексных соединений, нами была изучена координационная химия новых фенантролиндиамидов. Были получены комплексные соединения алкил-арилзамещенных лигандов с тринитратом европия (рисунок 33). Синтез комплексных соединений проводили в среде ацетонитрила.

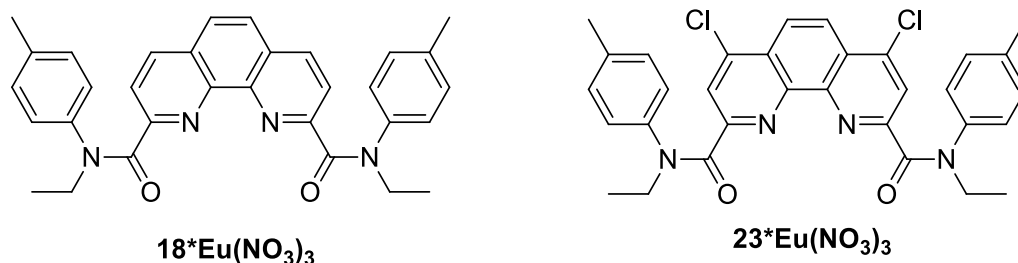


Рисунок 33. Полученные комплексные соединения

Оба полученных комплекса **18•Eu(NO₃)₃** и **23•Eu(NO₃)₃** были выделены в виде порошков и изучены с помощью РСА. Комплексы **18•Eu(NO₃)₃** и **23•Eu(NO₃)₃** изоструктурны (рисунок 34), металл координирован со всеми четырьмя координационными центрами лиганда и с тремя бидентатными нитрато-группами. Координационное число металла равно 10. В кристаллической упаковке присутствуют несколько сольватных молекул ацетонитрила. Упаковка формируется с помощью π—π-стекинг-взаимодействий между фенантролиновыми ядрами с межцентроидными расстояниями 4,327Å и 4,364Å, соответственно.

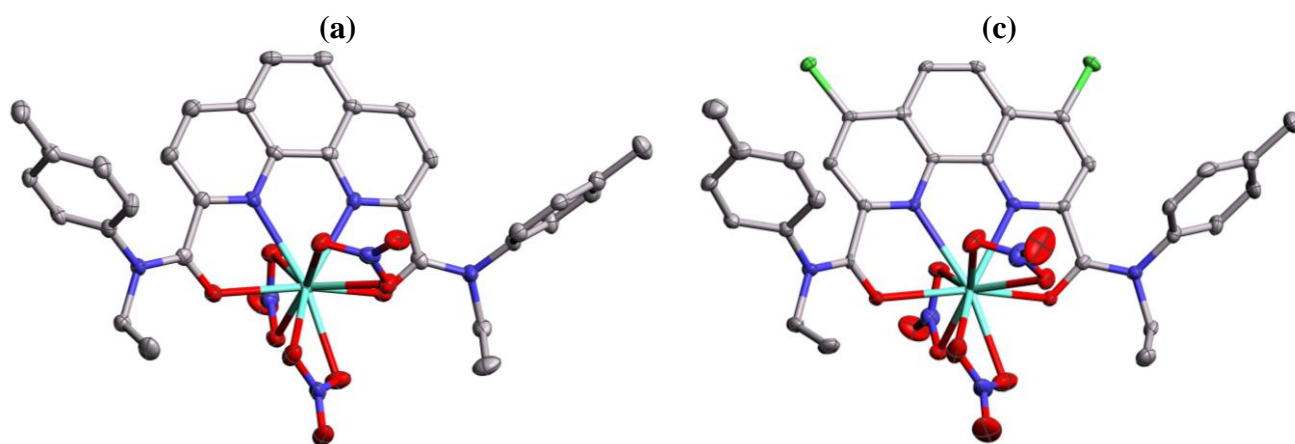


Рисунок 34. а) структура комплекса **18•Eu(NO₃)₃** и б) структура комплекса **23•Eu(NO₃)₃**

3.7.4. Координационные свойства 4,7-дифторфенантролиндиамидов***

Мы также получили ряд комплексных соединений лиганда **28** с нитратами некоторых лантаноидов (La, Nd, Eu и Lu) (рисунок 35). Структура комплексных соединений $28 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ была изучена в твердом состоянии с помощью ИК-спектроскопии и РСА, а также в растворе с помощью ЯМР-спектроскопии (2D, ^1H , ^{13}C , ^{19}F). В ИК-спектрах полученных комплексов наблюдается сдвиг колебаний полосы C=O по сравнению со значением для лиганда на величину 25-31 cm^{-1} (таблица 8). Обращает на себя внимание тот факт, что уменьшение атомного радиуса лантаноида приводит к снижению значения $\Delta\nu_{\text{C=O}}$.

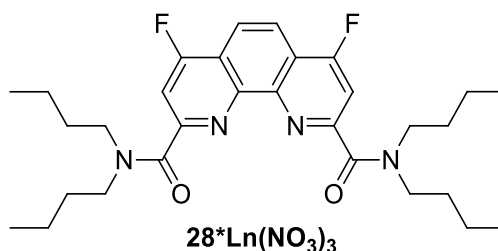


Рисунок 35. Структура комплексов $28 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

Таблица 8. Характерные колебания CO в комплексах

	28	28·La(NO₃)₃	28·Nd(NO₃)₃	28·Eu(NO₃)₃	28·Lu(NO₃)₃
$\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}	1634	1603	1604	1606	1609
$\Delta\nu_{\text{C=O}}$	-	31	30	28	25

ЯМР-спектроскопия также предоставляет ценную информацию о структуре полученных комплексов $28 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в растворе CDCl_3 . Применение методов 2D ЯМР позволяет провести полное отнесение сигналов во всех зарегистрированных спектрах комплексов. Фрагментарные изображения спектров ЯМР ^1H показаны на рисунке 36. Как видно из рисунка 36, координация лантаноидов сильно влияет на разнонаправленные сдвиги протонов фенантролина в зависимости от лантаноида.

*** При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Avagyan N.A., Lempert P.S., Lysenko K.A., Gudovanny A.O., Roznyatovsky V.A., Petrov V.S., Vokuev M.F., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. First Example of Fluorinated Phenanthroline Diamides: Synthesis, Structural Study, and Complexation with Lanthanoids // *Molecules* – 2022. –V.27. –P.4705-4722 (1,06 п.л.). IF=4.411(WoS – JIF). Степень участия 55%.

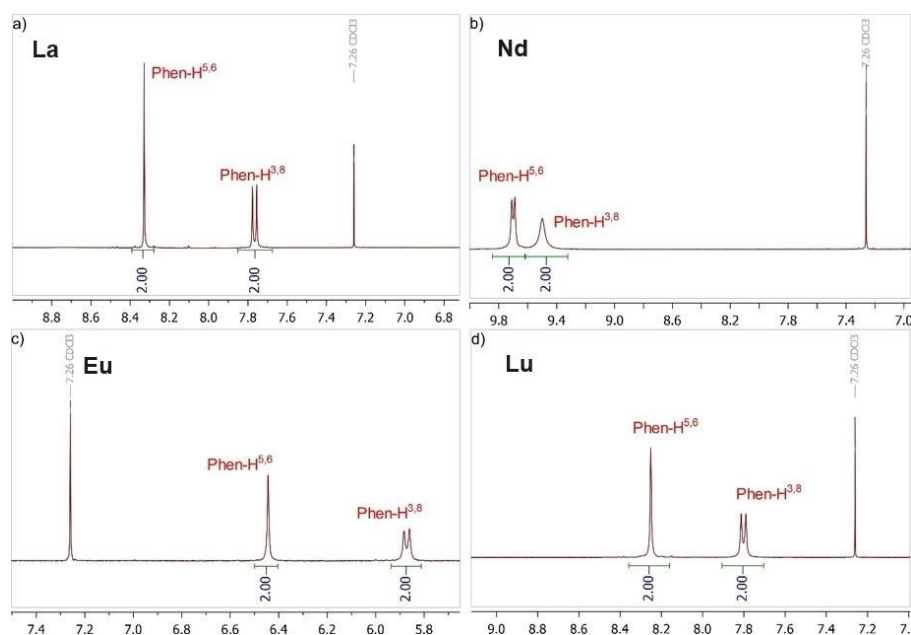


Рисунок 36. Фрагменты спектров ЯМР ^1H комплексов $28 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в CDCl_3

Структура комплексов $28 \cdot \text{La}(\text{NO}_3)_3$, $28 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $28 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и $28 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ была исследована нами и однозначно подтверждена с помощью PCA. Комплексы $28 \cdot \text{La}(\text{NO}_3)_3$, $28 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и $28 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ были получены в виде изоструктурных сольватов с двумя молекулами ацетонитрила (рисунок 37). Изменение связей Ln-X в изоструктурном ряду хорошо совпадает с ожидаемым лантаноидным сжатием.¹⁶⁷ Ядро фенантролина действует как тетрадентатный лиганд. Координация катиона лантаноида происходит путем связывания с двумя амидными атомами кислорода, двумя атомами азота гетероциклического ядра и с тремя бидентатными нитрат-анионами, Координационное число металла равно 10.

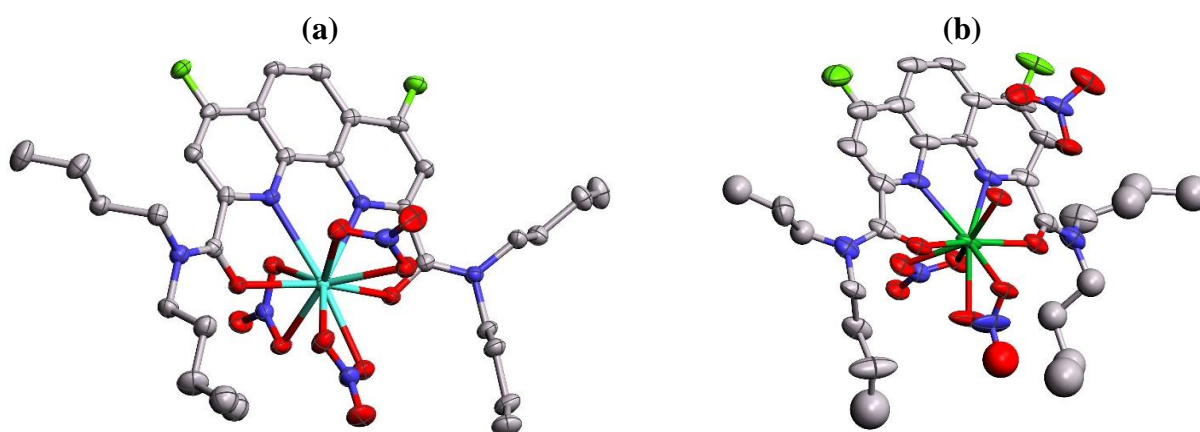


Рисунок 37. Структура комплексов (a) $28 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, (b) Структура комплекса $28 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$

В случае комплекса $28 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, в молекулярной упаковке присутствуют две молекулы сольватного хлороформа. При этом координационное число Lu равно 9, поскольку одна нитратогруппа замещается более компактной молекулой воды и уходит во внешнюю координационную сферу (рисунок 37). Такой же эффект наблюдался ранее на примере комплекса исходного дихлордиамида **21** с $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, что хорошо объясняется эффектом лантаноидного сжатия.²⁷⁹

Структуры лантаноидных комплексов дифтордиамидов схожи со структурами комплексов лигандов-предшественников, соответствующих дихлордиамидов. В упаковке с La, Nd и Eu наблюдаются π - π стэкинг взаимодействия с высоким перекрытием фенантролиновых фрагментов, межплоскостное расстояние в данном случае составляет 3,286 Å. Также анализ кристаллических упаковок комплексов **28**•La(NO₃)₃, **28**•Nd(NO₃)₃ и **28**•Eu(NO₃)₃ показывает, что молекулы в таких комплексах связаны в нетипичные димеры за счёт взаимодействий C-F...ONO₂ (рисунок 38). В случае комплекса **28**•Lu(NO₃)₃ такого взаимодействия не наблюдается.

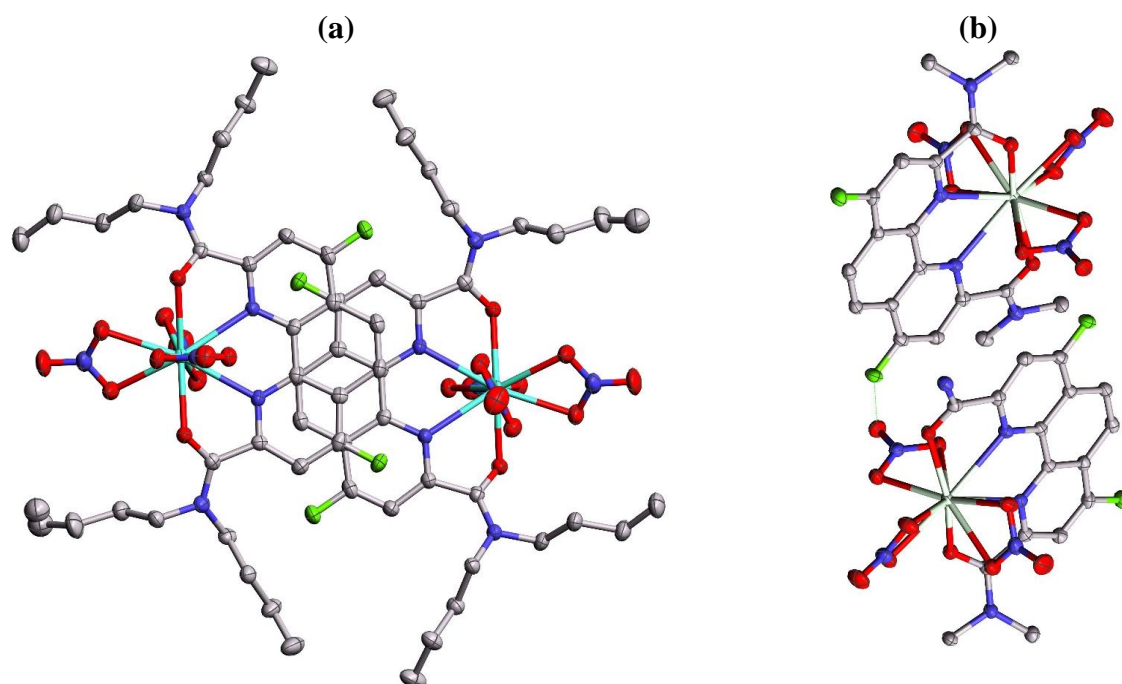


Рисунок 38. (а) Димер, образованный с помощью π - π стэкинга в кристалле **28**•Ln(NO₃)₃, (b) Центросимметричные димеры, образованные посредством взаимодействия F...NO₃.

3.7.5. Влияние заместителей в 4,7-положениях фенантролиндиамидов на структуру комплексов с нитратом лютеция^{†††}

Далее на примере комплексов с нитратом лютеция мы решили более подробно изучить влияние заместителей в 4,7-положениях фенантролиндиамидов на структуру образующихся комплексов. При этом в качестве лигандов нами были выбраны три диамида с компактными

^{†††} При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Avagyan N.A.**, Lempfort P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Aksenova S.A., Nelyubina Y.V., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Bi X., Nenajdenko V.G. Pyrrolidine-Derived Phenanthroline Diamides: An Influence of Fluorine Atoms on the Coordination of Lu(III) and Some Other f-Elements and Their Solvent Extraction // International Journal of Molecular Sciences – 2023. - V.24. –P.5569 (0,875 п.л.). IF=5.926 (WoS – JIF). Степень участия 55%.

пирроллидиновыми заместителями (рисунок 39), на основе которых мы получили соответствующие комплексные соединения и исследовали их структуру с помощью комбинации спектральных методов (ЯМР, ИК) и РСА. В таблице 9 приведены ИК-данные лигандов **17**, **22** и **29** и их комплексов с $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$. Из данных видно, что при переходе от **17** к **29** разность сдвигов $\text{C}=\text{O}$ увеличивается до 20 см^{-1} .

Таблица 9. Данные ИК для лигандов **17**, **22** и **29** и их комплексов с $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$

	ИК (CO), см^{-1}		ИК (CO), см^{-1}	Δ (CO), см^{-1}
17	1613	17 • $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$	1602	11
22	1622	22 • $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$	1609	13
29	1628	29 • $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$	1608	20

Монокристаллы были получены путем медленной изотермической перекристаллизации этих комплексов из системы растворителей $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3$. Полученные кристаллы **22**• $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ и **29**• $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ также содержали сольватную молекулу ацетонитрила. В комплексах с лигандами **17** и **22** координационное число иона металла равно 9 (рисунок 39).

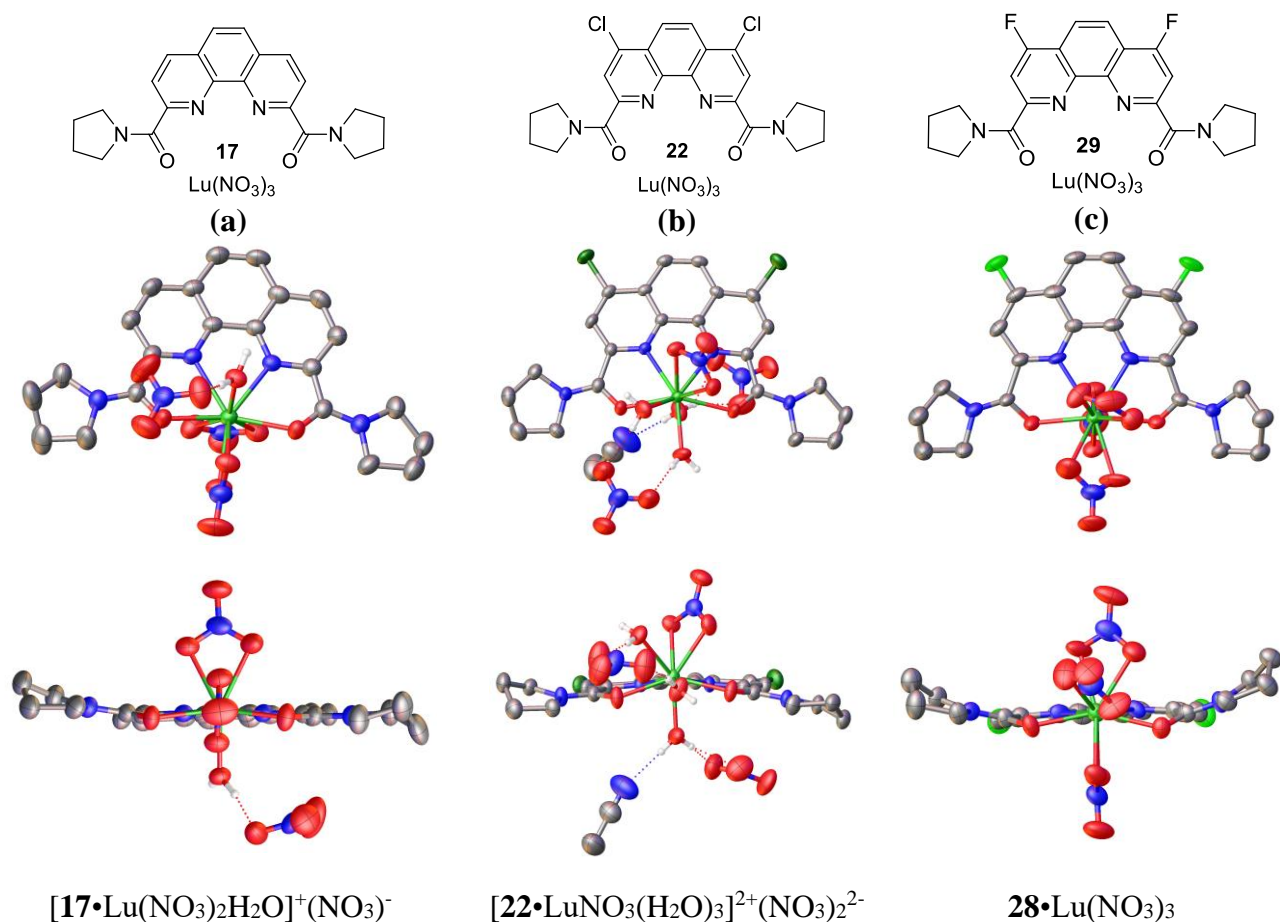


Рисунок 39. Структура комплексов **17**• $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (a), **22**• $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (b) и **29**• $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (c) в двух проекциях.

В $17 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ координационное окружение иона металла включает лиганд **17** и два нитрат-аниона, действующих как бидентатные лиганды, в то время как третья нитратная группа замещена молекулой воды. В $22 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ два нитрат-аниона находятся во внешней сфере, так что ион металла координирует один нитрат-анион аналогичным бидентатным образом и три молекулы воды (рисунок 39). Последние три участвуют в образовании водородных связей с нитрат-анионами внешней сферы и молекулой ацетонитрила для получения гофрированных двойных лент вдоль кристаллографической оси α (рисунок 40).

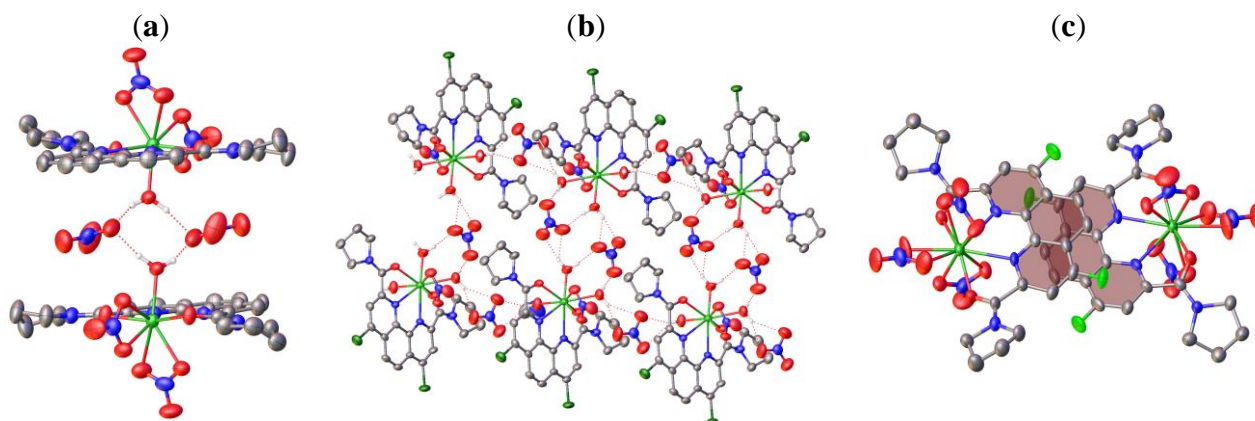


Рисунок 40. Фрагменты кристаллической упаковки $17 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (a), $22 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (b), $29 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (c).

Координационное окружение иона металла в $29 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ образовано только лигандом **29** и тремя нитрат-анионами, которые все действуют как бидентатные лиганды. В результате число координат достигает 10 (рисунок 39). Такой тип координации иона лютетия уже наблюдался в комплексах с некоторыми органическими лигандами,²⁸⁰⁻²⁸² однако он все еще довольно редок. Для 1,10-фенантролин-2,9-диамидов такое координационное число наблюдается впервые. Некоторые геометрические параметры комплексов $\text{L} \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ приведены в таблице 10.

Таблица 10. Некоторые геометрические параметры комплексов $\text{L} \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$.

	$17 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$	$22 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$	$29 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$
Длина связи, Å			
$R_{M-O(1)}$	2.304(3)	2.311(2)	2.324(5)
$R_{M-O(2)}$	2.267(3)	2.321(3)	2.313(5)
$R_{M-N(1)}$	2.416(3)	2.472(3)	2.500(6)
$R_{M-N(2)}$	2.404(3)	2.483(3)	2.531(6)
$R_{M-ONO_2(2)}$	2.363(3)-2.471(4)	2.405(3), 2.478(3)	2.406(7)-2.490(6)
R_{M-OH_2}	2.281(3)	2.260(2)-2.392(3)	-
Out-of-plane	0.090(4)	0.438(2)	0.027(7)
Торсионные углы (°)			
$N_{\text{phen}}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	1.8(6), 11.5(6)	4.6(4), 6.0(4)	24.4(11), 17.4(12)
$C_{\text{amide1}}-N_{\text{amide}}-\text{C}=\text{O}^{\text{a}}$	173.2(5), 177.3(5)	173.6(3), 167.3(5) [173.4(12)]	172.0(8), 174.0(10)
$C_{\text{amide2}}-N_{\text{amide}}-\text{C}=\text{O}^{\text{a}}$	0.6(7), 2.7(5)	1.8(5), 6.2(6) [16.8(8)]	8.5(13), 1.4(14)

^{a)}Значения минорного компонента приведены в скобках

Нетипичная структура комплекса $29 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ подтолкнула нас к получению комплексных соединений лиганда **29** с нитратом лютеция другой стехиометрии. В случае комплекса стехиометрии $\text{L}:\text{Me}$ равной 2:1 вопреки ожиданиям нами был получен уникальный полиядерный оксокомплекс $(29)_3\text{Lu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_5$, где мономеры соединены между собой связью Lu-O (рисунок 41).

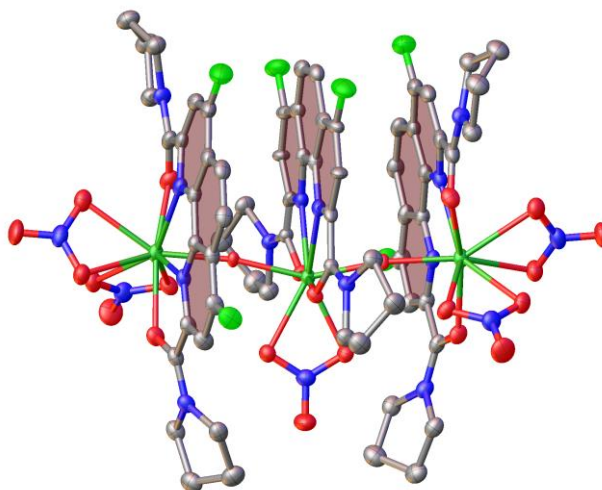


Рисунок 41. Общий вид оксокомплекса $(29)_3\text{Lu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_5$

В этом комплексе есть два симметрично независимых иона металла, один в центре – Lu(2) – с координационным числом 8 и два на периферии – Lu(1) – с координационным числом 9. Координационное окружение первого образовано лигандом **29**, одним нитрат-анионом, координированным бидентатным образом, и двумя атомами кислорода в осевых положениях (рисунок 41). Центральный ион металла расположен почти в плоскости фенантролинового ядра лиганда **29** (расстояние от плоскости и иона металла e составляет всего $0,053(15) \text{ \AA}$).

Возможность существования комплексов стехиометрии $\text{L}:\text{Lu}_2$ была изучена с помощью УФ-вид и ЯМР-титрованием лиганда **29** раствором $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ в ацетонитриле либо в CD_3CN (рисунок 42). Постепенное добавление раствора пентагидрата нитрата лютеция $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)_3$ в CD_3CN к раствору **29** в том же растворе приводит к смещению сигналов фенантролина $\text{H}^{5,6}$ и $\text{H}^{3,8}$, а также сигналов $\alpha\text{-CH}_2$ -групп пирролидиновых фрагментов. После добавления 2 эквивалентов тринитрата лютеция сигналы $\text{H}^{5,6}$ и $\text{H}^{3,8}$ смещаются на 0,18 и 0,46 мд соответственно, а сигналы $\alpha\text{-CH}_2$ -групп - на 0,17 и 0,22 мд. Особенно значительный сдвиг наблюдается в ЯМР ^{19}F . Например, исходный лиганд имеет сигнал со сдвигом -112,22 мд, после добавления 1 эквиволя тринитрата лютеция сигнал был со сдвигом -99,25 мд, а после добавления 2 эквиволей -98,95 мд. В то же время спектр продолжает незначительно изменяться даже при добавлении нитрата лютеция к раствору стехиометрического комплекса 1:1. В случае стехиометрии металл:лиганд 2:1 четкие сигналы наблюдаются как в спектрах ЯМР ^1H , так и в спектрах ЯМР ^{19}F , что может указывать на то, что в случае стехиометрии 1:1 молекулы лиганда могут быть не эквивалентны.¹⁴⁸

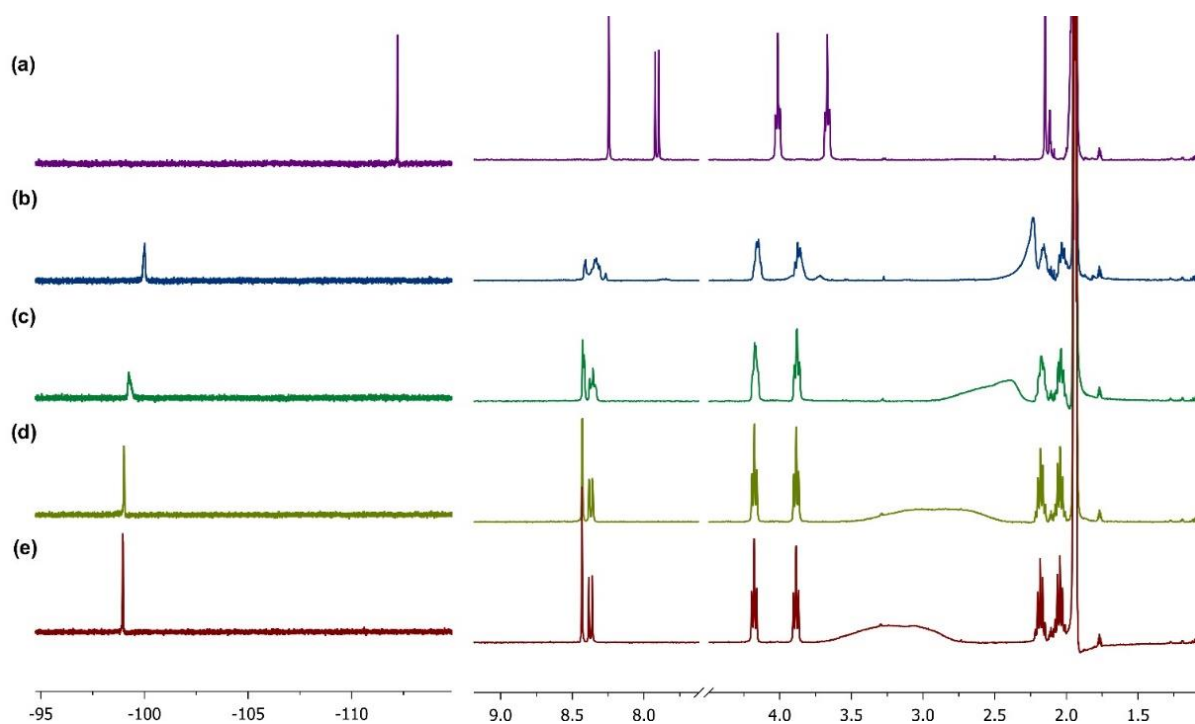


Рисунок 42. ^{19}F (левый) и ^1H (правый) спектры ЯМР-титрования в CD_3CN при 25°C . (a) до добавления Lu^{3+} , (b) $29:\text{Lu}^{3+} = 1:0.5$, (c) $29:\text{Lu}^{3+} = 1:1$, (d) $29:\text{Lu}^{3+} = 1:1.5$, (e) $29:\text{Lu}^{3+} = 1:2$

Были определены константы стабильности для **29** с La(III) , Nd(III) , Eu(III) и Lu(III) с помощью спектрофотометрического титрования в ультрафиолетовом диапазоне (рисунок A1). Для всех исследованных ионов лантаноидов было обнаружено, что данные титрования наилучшим образом соответствуют образованию комплексов **29**:металл со стехиометрией 1:1 и 2:1, что ранее также наблюдалось для лигандов **17** и **22**.^{154,163} Полученные константы стабильности комплексов **17**, **22** и **29** с ионами лантаноидов ($\log \beta$) приведены в таблице 11.

Таблица 11. Константы стабильности ($\log \beta$) для комплексов **17**, **22** и **29** с нитратами Ln(III)

Лиганд	Ион металла	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
17	La^{3+}	$5,90 \pm 0,02$	$11,64 \pm 0,04$
	Nd^{3+}	$5,96 \pm 0,02$	$11,78 \pm 0,04$
	Eu^{3+}	$5,92 \pm 0,02$	$11,62 \pm 0,04$
	Lu^{3+}	$5,98 \pm 0,03$	$11,78 \pm 0,04$
22	La^{3+}	$5,82 \pm 0,02$	$11,63 \pm 0,05$
	Nd^{3+}	$5,85 \pm 0,02$	$11,64 \pm 0,05$
	Eu^{3+}	$5,90 \pm 0,02$	$11,66 \pm 0,05$
	Lu^{3+}	$6,06 \pm 0,02$	$11,63 \pm 0,04$
29	La^{3+}	$6,53 \pm 0,02$	$11,81 \pm 0,06$
	Nd^{3+}	$6,50 \pm 0,01$	$11,70 \pm 0,03$
	Eu^{3+}	$6,39 \pm 0,02$	$11,62 \pm 0,04$
	Lu^{3+}	$6,02 \pm 0,02$	$12,04 \pm 0,04$

Лиганд **29** обладает большим сродством к легким лантаноидам, поскольку при переходе от La к Lu наблюдается уменьшение $\log \beta_1$. Стоит отметить, что константы стабильности для лиганда **29** с La^{3+} , Nd^{3+} и Eu^{3+} приблизительно на 0,5 больше, чем константы стабильности для лигандов **17** и **22**, в то время как $\log \beta_1$ для комплексов с Lu^{3+} имеют аналогичные значения для всех трех лигандов **17**, **22** и **29**. Таким образом, нами было показано, что заместители в 4- и 7-положениях фенантролинового остова оказывают заметное влияние на структуру комплексов с нитратами РЗЭ. На структуру комплексов также влияет кристаллическая упаковка. При этом фторсодержащие диамиды могут образовывать комплексные соединения нетипичного строения.

3.7.6. Координационные свойства 4-оксо-7-замещенных диамидов^{†††}

Далее на примере диамидов **30**, **31**, **35**, **37** и **41** мы получили ряд комплексных соединений с нитратами La, Nd, Eu и Lu и изучили их структуры как в твердом состоянии, так и в растворах. При образовании комплексов несимметричных диамидов с лантаноидами можно было ожидать, что лиганд в строении комплекса будет принимать менее энергетически выгодную окси-форму. Характерные полосы амидных СО-групп в ИК-спектрах комплексов ожидаемо смещаются в длинноволновую область по сравнению с их положением в спектре свободного лиганда (таблица 12). Полосы CO_{Phen} при 1608 см^{-1} и валентной вибрации NH при 3334 см^{-1} , которые присутствовали в спектре **41** исчезают в спектрах его комплексов с РЗЭ (рисунок 43).

Характерные полосы С=О-групп во всех ИК-спектрах комплексов смещаются в более длинноволновую область в случае комплекса с лигандом **41** до 37 см^{-1} , в то время как в случае с лигандом **35** на величину до 68 см^{-1} (таблица 12).

^{†††} При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Avagyan N.A.**, Lemport P.S., Roznyatovsky V.A., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Gerasimov M.A., Lyssenko K.A., Goncharenko V.E., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Tarasevich B.N., Yakushev A.A., Averin A.D., Gloriov I.P., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. 4-Oxo-7-Fluoro-1,10-Phenanthroline-2,9-Diamides: Synthesis, Structural Features, Lanthanide Complexes and Am(III)/Ln(III) Solvent Extraction // *Inorganic Chemistry* – 2023. – V.62. – P.17721-17735 (0,875 п.л.). IF=5.165 (WoS – JIF). Степень участия 55%.

Avagyan N.A., Lemport P.S., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Yakushev A.A., Lyssenko K.A., Perfilyev P., Isakovskaya K.L., Aksenova S.A., Nelyubina Y.V., Vokuev M.F., Rodin I., Gloriov I.P., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. First 4,7-oxygenated 1,10-phenanthroline 2,9-diamides: synthesis, tautomerism and complexation with REE nitrates // *Dalton Transactions* – 2024. – DOI:10.1039/D3DT03643J (0,75 п.л.)- IF=4.39 (WoS – JIF). Степень участия 55%.

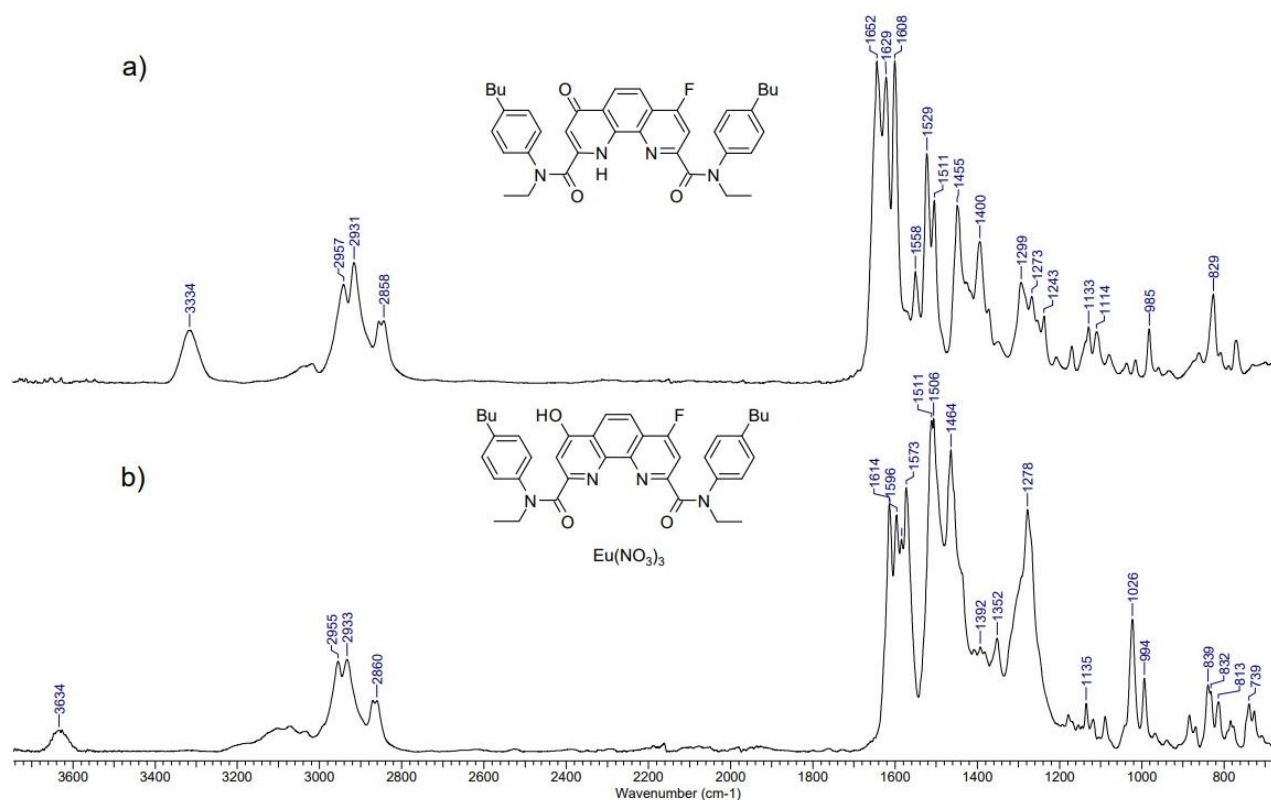


Рисунок 43. ИК спектры лиганда **41** и комплекса **41•Eu(NO₃)₃**

Таблица 12. Сдвиги полосы C=O (ν , см⁻¹) лигандов **31**, **35**, **37**, **41** и их комплексных соединений с нитратами РЗЭ.

РЗЭ	-		La(NO ₃) ₃		Nd(NO ₃) ₃		Eu(NO ₃) ₃		Lu(NO ₃) ₃	
	vc=O(1)	vc=O(2)	vc=O(1)	vc=O(2)	vc=O(1)	vc=O(2)	vc=O(1)	vc=O(2)	vc=O(1)	vc=O(2)
31	1654(ср)	1643	1614	1595	1614	1595	1614	1594	1615	1594
$\Delta\nu_{C=O}$	-	-	40	48	40	48	40	49	39	49
41	1652	1629	1615	1596	1615	1596	1614	1596	1615	1598
$\Delta\nu_{C=O}$	-	-	37	33	37	33	38	33	37	31
35	1641		1590		1588		1573		1599	
$\Delta\nu_{C=O}$	-		51		53		68		42	
37	1639(ср.)		1591(ср.)		1591(ср.)		1591(ср.)		1592(ср.)	
$\Delta\nu_{C=O}$	-		48		48		48		47	

Комплексы **35•Ln(NO₃)₃** также были изучены с помощью ЯМР-спектроскопии в CD₃CN. Как видно из рисунка 44, в координации с La(NO₃)₃ диамид **35** принимает симметричную диокситаутомерную форму, что напоминает спектральный вид комплекса **35** с ионом гидроксония (см. рисунок 12). Также было изучено комплексообразование с тринитратом неодима при 25°C с использованием ЯМР-титрования ¹H в дейтерированном ацетонитриле (Рисунки А2 и А3).

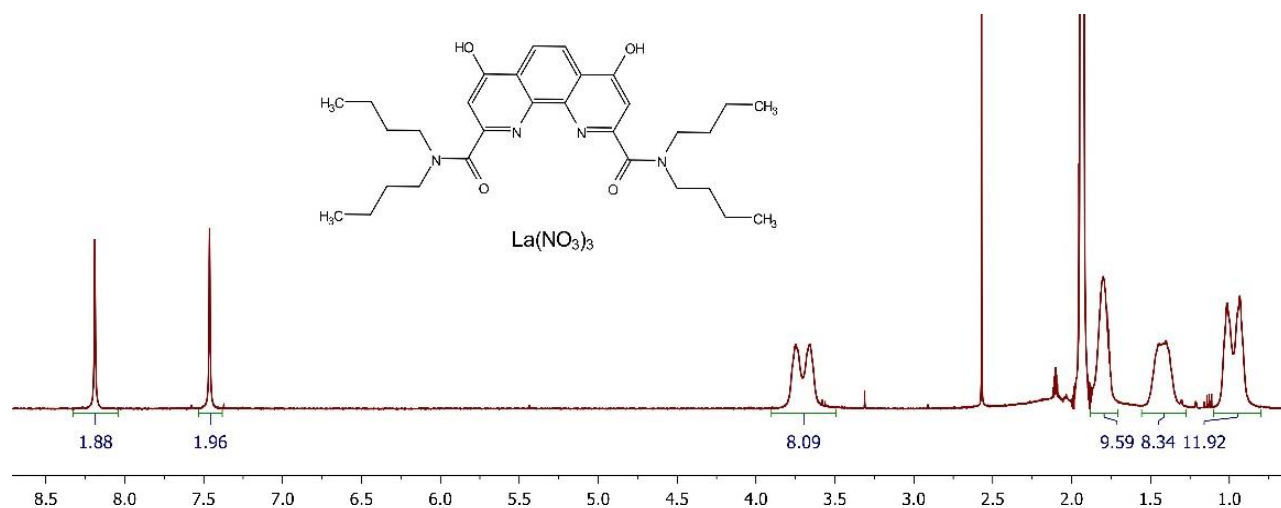


Рисунок 44. ^1H ЯМР-спектр $35 \cdot \text{La}(\text{NO}_3)_3$ в CD_3CN при 25°C

Для дальнейшего выяснения свойств комплексообразования синтезированных соединений **30** и **40** в растворе, совместно с коллегами лаборатории элементарноорганических соединений кафедры нами были проведены эксперименты по спектрофотометрическому титрованию (рисунки А4-А6). Так как в ходе ЯМР-титрования лигандов **35** и **37** с $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ мы столкнулись с проблемой очень низкой растворимости комплексов в CD_3CN , мы провели также УФ-титрование этих лигандов с $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Эти эксперименты включали титрование лигандов нитратами лантаноидов, в частности $\text{La}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Lu}(\text{III})$. Сначала был проведен факторный анализ объединенных наборов данных. Затем с помощью программного обеспечения HYPERQUAD²⁸³ были рассчитаны стехиометрия комплексов, а также их константы стабильности и спектры поглощения (таблица 13).

Таблица 13. Константы стабильности ($\text{Log } \beta$) для комплексов **30**, **40** с нитратами Ln и для комплексов **35**, **37** с La.

Лиганд	РЗЭ	$\text{Log } \beta$						
		LM	LM_2	L_2M	L_3M	L_4M	L_3M_2	L_5M_4
30	La	–	$11,81 \pm 0,01$	–	$20,18 \pm 0,02$	–	$27,35 \pm 0,03$	–
	Nd	$8,81 \pm 0,04$	$13,85 \pm 0,06$	$13,31 \pm 0,06$	–	–	–	–
	Eu	$7,91 \pm 0,07$	$10,30 \pm 0,15$	$13,01 \pm 0,08$	–	–	–	–
	Lu	$6,93 \pm 0,02$	–	–	$24,81 \pm 0,04$	–	–	–
40	La	$6,17 \pm 0,03$	–	–	$17,47 \pm 0,08$	–	$24,16 \pm 0,07$	–
	Nd	$7,10 \pm 0,02$	$10,76 \pm 0,02$	–	–	–	–	$49,20 \pm 0,07$
	Eu	$7,47 \pm 0,05$	$10,66 \pm 0,06$	–	–	–	–	$49,14 \pm 0,27$
	Lu	–	$11,02 \pm 0,01$	–	–	–	–	$47,35 \pm 0,05$
35	La	$7,71 \pm 0,03$	$11,82 \pm 0,04$	–	$19,42 \pm 0,10$	–	–	–
37	La	$8,39 \pm 0,05$	$12,09 \pm 0,05$	$13,15 \pm 0,06$	–	$23,17 \pm 0,09$	–	–

При добавлении $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ к лиганду **40** наблюдалось образование комплекса необычной стехиометрии L_5M_4 . Можно предположить, что на самом деле эта стехиометрия усреднена для

ряда олигомерных комплексов с общей формулой $L_{n+1}Nd_n$, которые могут образовываться благодаря наличию двух сайтов связывания лиганда (NCCN-фрагмент 1,10-фенантролина и атом кислорода в заместителе).

В то время как образование комплексов стехиометрии L_2M и LM является ожидаемым и легко доказуемым, существование комплексов стехиометрии LM_2 , L_3M и L_4M требует дополнительного объяснения. Стехиометрия LM_2 , скорее всего, является результатом образования комплексов в виде плотных ионных пар $[LM]^+M^-$. В то же время существование комплексов L_3M и L_4M более сомнительно. Возможное объяснение заключается в том, что исходный лиганд в растворе представлен в виде лабильных ассоциатов, которые постепенно разлагаются при добавлении первых порций тринитрата лантана.

Для однозначного подтверждения структур комплексов, нами были исследованы $30 \cdot Eu(NO_3)_3$, $31 \cdot Eu(NO_3)_3$, $31 \cdot Nd(NO_3)_3$, $37 \cdot Eu(NO_3)_3$, $41 \cdot Nd(NO_3)_3$, $41 \cdot La(NO_3)_3$ с помощью РСА. Монокристаллы $30 \cdot Eu(NO_3)_3$, $31 \cdot Nd(NO_3)_3$, $31 \cdot Eu(NO_3)_3$ и $37 \cdot Eu(NO_3)_3$ были получены медленной изотермической перекристаллизацией порошковых комплексов из ацетонитрила при температуре окружающей среды, тогда как монокристаллы $41 \cdot La(NO_3)_3$ и $41 \cdot Nd(NO_3)_3$ были получены медленной изотермической перекристаллизацией соответствующих порошковый комплекс из ацетонитрила/этанола (20/1).

Общие виды комплексов $30 \cdot Eu(NO_3)_3$, $31 \cdot Nd(NO_3)_3$ и $31 \cdot Eu(NO_3)_3$ весьма схожи (рисунок 45а-с). Координационные числа металлов во всех комплексах равны 10. Лантаноид образует с лигандом четыре координационные связи, три нитрат-аниона координируются бидентатным способом с образованием шести координационных связей. В кристалле $31 \cdot Eu(NO_3)_3$ также присутствует сольватная молекула ацетонитрила.

При образовании комплексов **37** и **41** с нитратами РЗЭ протон, связанный с одним из гетероциклических атомов азота, мигрирует к атому кислорода, связанному непосредственно с ядром фенантролина. Структуры $41 \cdot La(NO_3)_3$, $41 \cdot Nd(NO_3)_3$ и $37 \cdot Eu(NO_3)_3$ изображены на рисунке 45(d-f). Координационное число La достигает 11 в комплексе $41 \cdot La(NO_3)_3$. Лантан образует четыре координационные связи с лигандом, шесть связей с бидентатно-координированными нитратными группами и одну молекулу этанола (рисунок 45е).

В комплексе $41 \cdot Nd(NO_3)_3$ координационное число Nd равно 10 (рисунок 45d). Одна сольватированная молекула воды в этом комплексе образует водородную связь с кислородом нитрата.

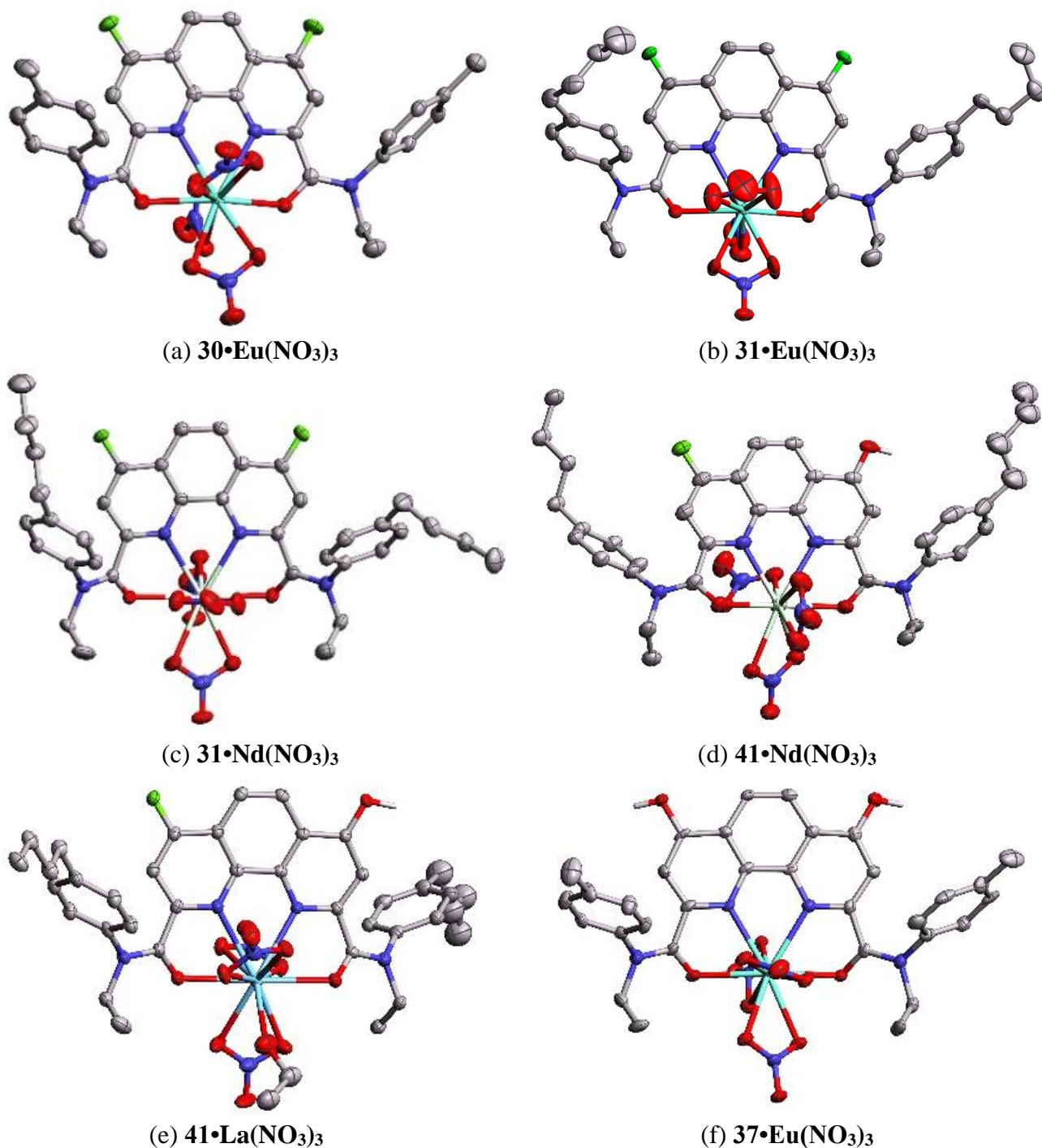


Рисунок 45. Общий вид комплексов

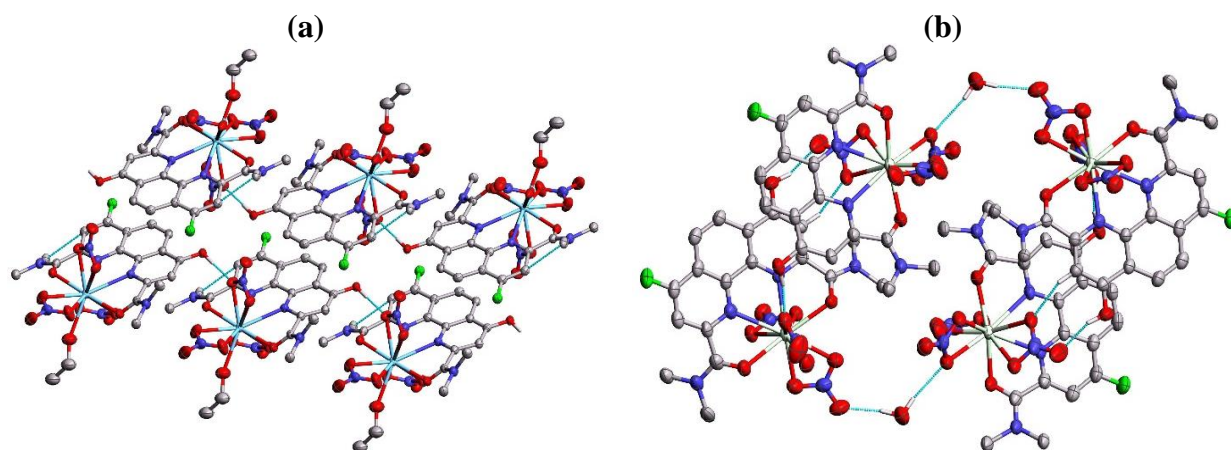
Некоторые геометрические параметры для $31 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и $41 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ приведены в таблице 14. Сравнивая длины связей в $31 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и $41 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, можно видеть, что в случае $31 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ связи между атомами кислорода металла и амида длиннее, чем в $41 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. В то же время связи между атомами металла и кислорода нитратных групп в $41 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ короче, чем в комплексе $31 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. Примечательно, что в основном конформере комплекса $41 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ связь $\text{Nd}-\text{N}^2$ на $0,053 \text{ \AA}$ короче, чем связь $\text{Nd}-\text{N}^1$. Величина внеплоскостного расстояния металла примерно в два раза выше для комплекса **31** по сравнению с Nd-комплексом несимметричного лиганда **41**.

Таблица 14. Некоторые геометрические параметры для комплексов $31\cdot\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и $41\cdot\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$

	$31\cdot\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	$41\cdot\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$
	Длина связи, Å	
$R_{\text{M-O}(1)}$	2,503(2)	2,462(4) [2,462(4)]*
$R_{\text{M-O}(2)}$	2,525(2)	2,476(3) [2,457(6)]*
$R_{\text{M-N}(1)}$	2,671(2)	2,683(4) [2,617(4)]*
$R_{\text{M-N}(2)}$	2,666(2)	2,630(4) [2,670(4)]*
$R_{\text{M-ONO}_2(2)}$	2,490(2) – 2,565(2)	2,503(4)-2,557(4) [2,489(4)-2,622(4)]*
Выход из плоскости	0,531	0,215 [0,387]*
	Торсионные углы (°)	
$N_{\text{phen-C-C=O}}$	30,4(4), -34,0(4)	-25,2(7), -24,3(6) [21,4(6), 22,5(6)]*
$C-N_{\text{amide-C=O}}$	-163,0(3), 162,8(3)	166,4(5), -165,2(4) [-163,1(5), -168,6(5)]*
$C-N_{\text{amide-C=O}}$	3,04(4), -3,6(4)	-1,5(8), -0,9(6) [5,5(8), -3,2(7)]*

* Значения для второстепенного компонента приведены в квадратных скобках

Особое внимание следует уделить кристаллической упаковке комплексов $41\cdot\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $41\cdot\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (рисунок 46). В кристаллической упаковке из $41\cdot\text{La}(\text{NO}_3)_3$ молекулы связаны связями $\text{H}\dots\text{ONO}_2$ (1,782Å, OHO 178,7 °), образуя гофрированные двойные ленты вдоль кристаллографической оси a (рисунок 46а). В кристалле $41\cdot\text{La}(\text{NO}_3)_3$, в дополнение к водородным связям, также наблюдаются Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия $\text{C}\dots\text{C}$ (2,938(8) Å) между атомами углерода фенантролинового ядра и амидным заместителем. Гофрированные ленты образуют каркас посредством π - π стэкинга между параллельными ядрами фенантролина с межцентровым расстоянием 4,347 Å. В кристаллической упаковке $41\cdot\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ молекулы образуют centrosymmetrichные димеры, которые с помощью водородных связей $\text{H}\dots\text{ONO}_2$ (2,258Å и 1,856Å) через молекулу сольватной воды образуют centrosymmetrichные тетрамеры (рисунок 46b).

Рисунок 46. Фрагмент упаковки кристаллов в комплексах (а) $41\cdot\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и (b) $41\cdot\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$.

В монокристалле комплекс $37 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ образует кластер из четырех независимых однотипных молекул, где присутствует одна сольватная молекула воды и шесть сольватных молекул ацетонитрила (рисунок 47). Молекулярная упаковка состоит из аналогичных тетрамерных кластеров. Молекулярная упаковка также содержит Ван-Дер-Ваальсовы взаимодействия. Некоторые выбранные геометрические параметры четырех независимых однотипных молекул $37 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ приведены в таблице 15.

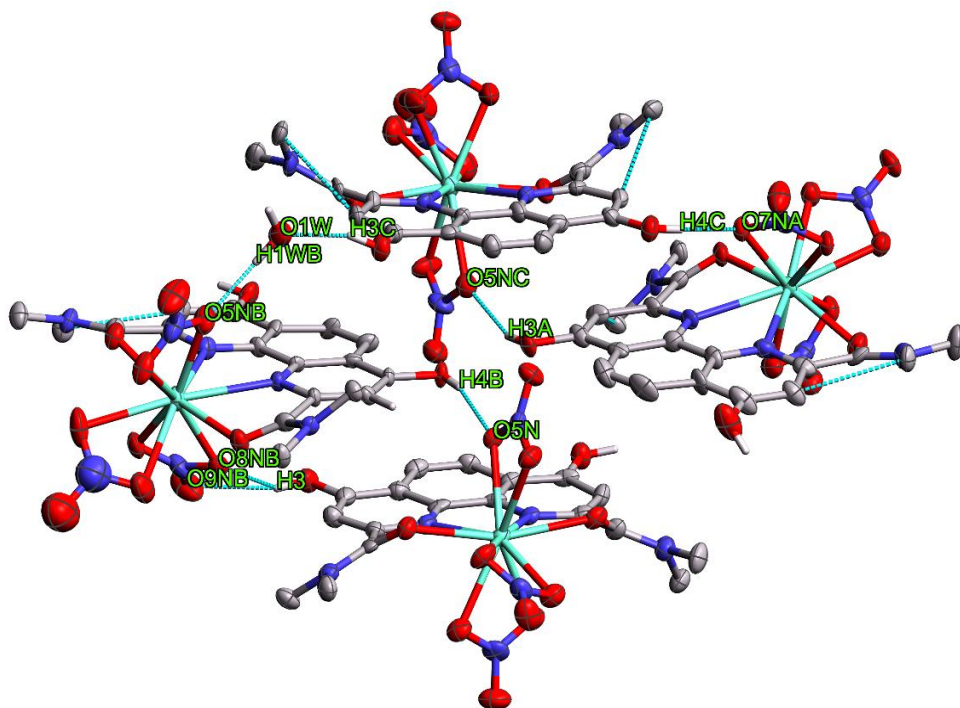


Рисунок 47. Общий вид фрагмента кристалла $37 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Таблица 15. Выбранные геометрические параметры 4х независимых молекул $37 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Независимые молекулы	$37 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$			
	1	2	3	4
	Длина связи, Å			
$R_{M-O(1)}$	2,438(6)	2,496(6)	2,393(6)	2,447(6)
$R_{M-O(2)}$	2,453(6)	2,388(6)	2,458(6)	2,501(6)
$R_{M-N(1)}$	2,581(7)	2,598(7)	2,541(9)	2,562(7)
$R_{M-N(2)}$	2,572(9)	2,552(8)	2,582(7)	2,563(9)
$R_{M-ONO2(2)}$	2,471(8)- 2,559(5)	2,447(6)- 2,555(5)	2,459(7)- 2,583(8)	2,451(9)- 2,580(1)
Выход из плоскости	0,435	0,627	0,497	0,448
	Торсионные углы (°)			
$N_{\text{phen}}\text{-C-C=O}$	29,24(1), 28,40(1)	27,46(1), 17,22(1)	14,72(1), 23,86(1)	31,64(1), 26,49(1)
$C\text{-}N_{\text{amide}}\text{-C=O}$	174,10(8), 4,13(1)	162,51(9), 0,21(1)	162,28(8), 2,31(1)	167,31(9), 2,97(1)
$C\text{-}N_{\text{amide}}\text{-C=O}$	154,94(9), 0,67(1)	168,55(9), 1,37(1)	160,40(8), 2,65(1)	158,14(9), 6,39(1)

Результаты РСА полученных комплексов несимметричных 4-оксо-замещённых лигандов хорошо согласуются с проведённым нами исследованием устойчивости таутомерных форм и дают подходящее объяснение наблюдаемым экстракционным трендам в сравнительном тестировании экстракционных свойств. Так, для образования комплексного соединения с нитратом РЗЭ лиганду **30** в отличие от симметричного лиганда **20** требуется не только преодолеть вращение амидных групп для принятия необходимой конформации при связывании с ионом металла, но также преодолеть энергию таутомерного перехода, которая для лиганда **30** может достигать 6 ккал/моль (см. таблицу 3).

Таким образом, гидролиз как минимум одного атома галогена на гидроксильную группу приводит к резкому снижению экстракционной эффективности лигандов. Тем не менее, 4-окси-7-замещённые лиганды не теряют своей способности к связыванию с *f*-элементами, что позволяет надеяться на их применение в других областях, например, исследовать люминесцентные свойства таких лигандов и их комплексов с лантаноидами.

В ходе настоящего диссертационного исследования нами был получен ряд 1,10-фенантролин-2,9-диамидов и исследована их координационная химия по отношению к различным *f*-элементам. Показано, что введение заместителей в 4- и 7-положения фенантролинового остова может влиять на строение образующихся комплексных соединений. Замещение ароматических атомов хлора на фтор привело к получению лигандов, которые легко подвергаются кислотному гидролизу, и замещение как минимум одного атома фтора на гидроксил многократно снижает экстракционную способность таких лигандов. Однако фторсодержащие фенантролиндиамиды являются ценными субстратами для получения широкого круга 4,7-функционализированных 1,10-фенантролиндиамидов, имеющих в своём строении заместители различной природы, как акцепторные, так и донорные.

4. Экспериментальная часть

4.1. Материалы, методы и оборудование

Все синтезы проводили в атмосфере аргона. Диметилсульфоксид и хлористый метилен были очищены путем перегонки над гидридом кальция. Триэтиламин и тетрагидрофуран были очищены путем выдерживания в течение 12 ч над гидроксидом натрия с последующей перегонкой. Химические реагенты, такие как $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и другие неорганические/органические реагенты и растворители были аналитического качества. Циклооктин был получен в соответствии с известной методикой.²⁸⁴ Дейтерированные растворители CDCl_3 , C_6D_6 , DMSO-d_6 и, CD_3CN были приобретены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Ацетонитрил, хлороформ и диэтиловый эфир для синтеза комплексов очищали в соответствии с известными процедурами. 3-Нитробензотрифторид (Ф-3) был приобретен в фирме «Rhodia» (Франция) и использовался без дополнительной очистки в экспериментах по исследованию растворимости лигандов.

Спектрофотометрическое титрование проводили следующим образом: растворы **30** и **40** в MeCN марки UHPLC с концентрациями в диапазоне 27,7-31,9 мкмоль помещали в спектрофотометрические кюветы. Затем добавляли растворы нитратов лантаноидов в MeCN марки UHPLC с концентрацией 1 мм с шагом 0,05-0,5 экв. до тех пор, пока в общей сложности не было добавлено 10 экв. нитрата лантаноидов. В случае лигандов **35** и **37**, раствор соли металла с $C = 1 \times 10^{-3} \text{M}$ добавляли поэтапно по 0,05-0,5 экв. увеличивает раствор соответствующего лиганда ($C = 2,69 \times 10^{-5} \text{M}$ для **35**, $C = 2,62 \times 10^{-5} \text{M}$ для **37**) до соотношения металла и лиганда 10:1. После каждого добавления раствор выдерживали в течение 10 мин до получения УФ-видимого спектра для обеспечения равновесия. Для анализа полученных данных мы использовали нелинейный анализ методом наименьших квадратов и программное обеспечение HYPERQUAD.

Значения $\log P$ были рассчитаны по программе ACD/ $\log P$ («Advanced Chemistry Development, Inc.», Toronto, ON, Канада). Регистрацию спектров ЯМР проводили на спектрометре «Agilent 400-MR» («Agilent Technologies», Santa Clara, CA, США) с рабочей частотой 400.1 (^1H), 100.6 (^{13}C) и 376 МГц (^{19}F). ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье «IR 200» фирмы «ThermoNicolet». Регистрацию спектров проводили при разрешении 4 cm^{-1} , число сканов 20 и 32. Регистрацию HRMS ESI масс-спектров проводили на приборах «LCMS-IT-TOF» («Shimadzu», Япония), «MicroTof» (Bruker Daltonics, США) и «Orbitrap Elite». Разрешение прибора более 10.000 согласно сведениям производителя. Для получения и обработки данных масс-спектрометрии было использовано программное обеспечение LabSolution (версия 3.80.410, Shimadzu, Kyoto, Япония). Квантово-химические

расчеты проведены с помощью программы Gaussian 16,²⁸⁵ метод - DFT, функционал - B3LYP, базис - 6-31G (d,p). Также был использован функционал - PBE0,^{286,287} базис - def2-TZVP,²⁸⁸ была использована коррекция дисперсии Grimme D3²⁸⁹ для лучшей оценки нековалентных взаимодействий. Топологический анализ функции $\rho(r)$, вычисления v ($v_{\text{гcp}}$) и интегрирование по межатомным поверхностям с нулевым потоком были выполнены с использованием программы AIMAll.²⁹⁰ Молекулярная геометрия была полностью оптимизирована (допуск по градиенту: 10^{-7} у.е.) на теоретическом уровне PBE/L1²⁹¹ с помощью программы «PRIRODA-19».²⁹²

Монокристаллы **23**, $\{[\text{UO}_2\text{23NO}_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ и $\{[\text{UO}_2\text{24NO}_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$ были получены при медленной изотермической (25°C) перекристаллизации соответствующих порошков. Кристаллографические данные были собраны с помощью CMOS-дифрактометра Bruker Quest D8 с использованием графитового монохромированного излучения Mo K α ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$). Используя Olex2, структуры были решены с помощью программы ShelXT с использованием встроенного фазирования и уточнены с помощью пакета XL с использованием минимизации методом наименьших квадратов по отношению к F2 в анизотропном приближении для атомов, не содержащих водород. Были рассчитаны положения атомов водорода, и они были уточнены в изотропном приближении в рамках модели райдинга.

Монокристаллы диамидов **28**, **29** и **31** были получены при медленной изотермической (25°C) перекристаллизации соответствующих порошков из гексана. Монокристаллы комплексов **28**•La(NO₃)₃, **28**•Nd(NO₃)₃, **28**•Eu(NO₃)₃ и **28**•Lu(NO₃)₃ были получены при медленной изотермической (25°C) перекристаллизации соответствующих порошков из ацетонитрила. Кристаллографические данные были собраны с помощью дифрактометра Bruker Quest D8, оснащенного зонным детектором Photon-III (технология ϕ - и ω -сканирования без заслонки), с использованием Mo K α -излучения. Данные об интенсивности были интегрированы программой SAINT и скорректированы с учетом поглощения и затухания с помощью SADABS. Структуры были решены прямыми методами с использованием SHELXTL и уточнены относительно F2 с использованием SHELXL-2018. Анализ параметров анизотропного смещения и синтез плотности Фурье показали, что в **28**•La(NO₃)₃ алкильные группы и ионы NO₃ и La разупорядочены по двум положениям. Уточнение двух положений атомов углерода было выполнено с использованием ограничений EADP и FIX. Положения атомов водорода были рассчитаны и уточнены в модели райдинга.

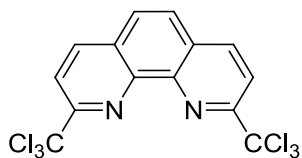
Монокристаллы лиганда **45** были получены при медленной изотермической (25°C) перекристаллизации соответствующего порошка из смеси MeCN, C₂H₅OH. Монокристаллы лиганда **46** были получены при медленной изотермической (25°C) перекристаллизации соответствующего порошка из смеси MeCN, C₂H₅OH, гексан. Монокристаллы лиганда **54** были получены при медленной изотермической (25°C) перекристаллизации соответствующего

порошка из смеси $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_6$. Монокристаллы лиганда **55** были получены при медленной изотермической (25°C) перекристаллизации соответствующего порошка из смеси гексан/этил ацетат. Монокристаллы лиганда **58** были получены при медленной изотермической (25°C) перекристаллизации соответствующего порошка из смеси $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$. Монокристаллы лиганда **63** были получены при медленной изотермической (25°C) перекристаллизации соответствующего порошка из C_6D_6 . Монокристаллы комплексов **18•Eu(NO₃)₃** и **23•Eu(NO₃)₃** были получены при медленной изотермической (25°C) перекристаллизации соответствующих порошков из ацетонитрила.

Кристаллографические данные были переданы в Кембриджский центр кристаллографических данных, CCDC 2183813 (**28**), 2221666 (**29**), 2183814 (**31**), 2271170 (**41**), 2293535 (**35**), 2221667 (**17•Lu(NO₃)₃**), 2191901 (**22•Lu(NO₃)₃**), 2193651 (**{[UO₂23NO₃]⁺[UO₂(NO₃)₃]⁻}**), 2194050 (**{[UO₂24NO₃]⁺[UO₂(NO₃)₃]⁻}**), 2183815 (**28•La(NO₃)₃**), 2183816 (**28•Nd(NO₃)₃**), 2183817 (**28•Eu(NO₃)₃**), 2221670 (**29•Lu(NO₃)₃**), 2232270 (**(29)₃Lu₃O₂(NO₃)₅**), 2271171 (**31•Nd(NO₃)₃**), 2271169 (**31•Eu(NO₃)₃**), 2270500 (**41•La(NO₃)₃**), 2270501 (**41•Nd(NO₃)₃**), 2296560 (**37•Eu(NO₃)₃**).

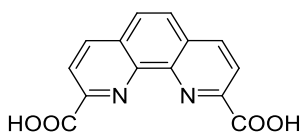
4.2. Синтез исходных реагентов

2,9-бис(трихлорметил)-1,10-фенантролин (**2**)



К суспензии 2,9-диметил-1,10-фенантролина (100 ммоль, 20,8 г) и *N*-хлорсукцинимид (660 ммоль, 88 г) в 200 мл CCl_4 добавили 50 мг 2,2'-азобисизобутиронитрила (50 мг). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов, затем фильтровали, промывали на фильтре CCl_4 (2×200 мл), фильтрат концентрировали в вакууме водоструйного насоса, остаток обрабатывали ацетоном, получая продукт в виде желтоватого порошка. Выход 32,8 г (79%). Т. пл. = $208\text{--}210^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ , м. д.: 8,44 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 8,32 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 7,96 (с, 2H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.¹⁸⁶

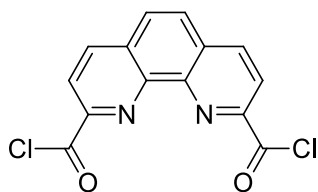
1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота (**3**)



К 10 мл 90%-ной H_2SO_4 при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 10 ммоль 2,9-бис(трихлорметил)-1,10-фенантролина (**2**). Смесь перемешивали при 90°C до прекращения выделения HCl (примерно 2 часа). Затем реакционной смеси дали остыть и осторожно выливали в 100 мл дистиллированной воды, охлажденной льдом. Выпавший осадок фильтровали, промывали на фильтре водой до достижения $\text{pH} \sim 6$, сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 2,60 г (97%), бежевый порошок; ^1H ЯМР (DMSO-d_6) δ , м. д.: 8,73 (м, $J = 8,3$ Гц, 2H), 8,41 (м, $J = 8,3$ Гц,

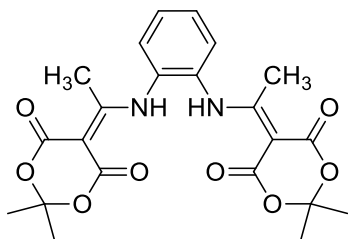
2H), 8,21 (с, 2H), 3.42 (уш. с., 2H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.¹⁸⁶

Дихлорангидрид 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (4)



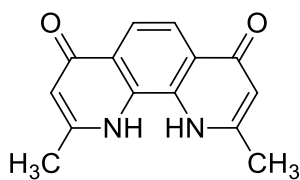
0,35 Моль (93,9 г) дикарбоновой кислоты (3) добавили при перемешивании к 1,4 л SOCl_2 . Далее к реакционной смеси добавили 100 мкл диметилформаида и перемешивали 4 часа при 50°C . Затем отогнали SOCl_2 при пониженном давлении (200 Торр), добавили к реакционной смеси 1 л сухого толуола и снова отогнали растворитель. Остаток промыли диэтиловым эфиром и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 101,5 г (95%), бежевый порошок, Т.разл. $> 200^\circ\text{C}$, ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 8,53 (м, $J = 8,3$ Гц, 2H), 8,47 (м, $J = 8,3$ Гц, 2H), 8,09 (с, 2H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹³

5,5'-(1,1'-(1,2-фенилен-бис(азадил))бис(этан-1-ил-1-илиден))бис(2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион) (7)



Синтез проводили в круглодонной колбе объемом 4 л, снабженной верхнеприводной мешалкой и обратным холодильником. К раствору 266,8 г (1,85 моль) кислоты Мельдрума в 2л этилацетата добавили 323,8 г (2 моль) триэтилортоацетата и 23,9 г (0,31 моль) пиридина. Нагрели реакционную смесь до 60°C и перемешивали при этой температуре в течение 4 часов. Далее к реакционной массе прибавили 96 г (0,89 моль) растертого в ступке *o*-фенилендиамина. Продолжали перемешивание при 80°C в течение 2 часов, затем дали смеси остыть до комнатной температуры. Осадок отфильтровали, дважды промыли охлажденной смесью этилацетат:гексан 1:1, сушили до постоянной массы. Белый порошок, 240,4 г (61%). Тпл. = $175-177^\circ\text{C}$ (разл.). ^1H ЯМР (CDCl_3) δ , м. д.: 12,79 (с, 2H), 7,52-7,49 (м, 2H), 7,39-7,35 (м, 2H), 2,54 (с, 6H), 1,71 (с, 12H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹⁴

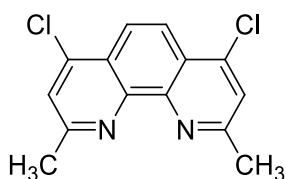
2,9-диметил-1,10-дигидро-1,10-фенантролин-4,7-дион (8)



Синтез проводили в круглодонной колбе объемом 2 л, снабженной верхнеприводной мешалкой и дефлегматором. К 1 л дифенилового эфира при 50°C и перемешивании добавили 252 г (0,57 моль) соединения 7. Далее нагрели реакционную смесь до 150°C и перемешивали в течении 1 часа. Наблюдается практически полное растворение исходной суспензии, затем выпадает осадок желтоватого цвета. Далее смесь нагрели до 175°C , перемешивали еще 1 час. Дали реакционной смеси остыть, фильтровали осадок, промывали на фильтре ацетоном, сушили до постоянной массы. Бледно-желтый порошок, 101,6 г (75%). ^1H

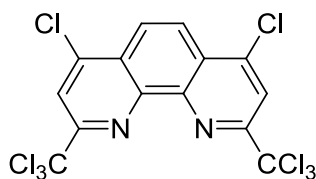
ЯМР (10% NaOH в D₂O) δ , м. д.: 7,45 (с, 2H), 6,09 (с, 2H), 2,08 (с, 6H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹³

2,9-диметил-4,7-дихлор-1,10-фенантролин (9)



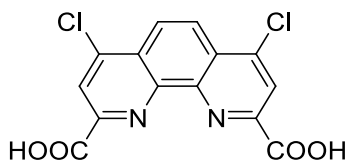
Синтез проводили в круглодонной колбе объемом 4 л, снабженной верхнеприводной мешалкой и обратным холодильником. При перемешивании к 2,5 л POCl₃ осторожно (наблюдается саморазогрев реакционной смеси) добавили 300 г (1,25 моль) соединения **8**. Далее нагрели реакционную смесь до 80°C и перемешивали при этой температуре 4 часа. Далее POCl₃ максимально полно отогнали при пониженном давлении, к остатку добавили 500 мл сухого толуола, отогнали в вакууме толуол с остатками POCl₃. Затем остаток перенесли в емкость со смесью льда и воды, нейтрализовали концентрированным раствором NaOH, разбавили водой до объема 2 л и фильтровали мелкодисперсный осадок. Промывали на фильтре водой, затем холодным спиртом, сушили до постоянной массы. Выход желтоватого порошка 319 г (92%). Тпл. = 201-202°C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ , м. д.: 8,25 (с, 2H), 7,64 (с, 2H), 2,93 (с, 6H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹³

4,7-дихлор-2,9-бис(трихлорметил)-1,10-фенантролин (10)



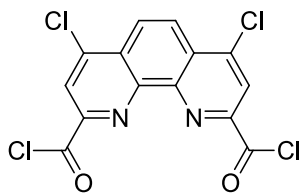
Получали в соответствии с методикой синтеза 2,9-бис(трихлорметил)-1,10-фенантролина (**2**). Выход 39.2 г (81%), желтоватый порошок. Тпл. = 172-174°C. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ , м. д.: 8,48 (с, 2H), 8,43 (с, 2H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.¹⁸⁶

4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота (11)



Получали в соответствии с методикой синтеза 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (**3**). Выход 3,30 г (98%), желтоватый порошок. Тпл. >200°C. ¹H ЯМР (DMSO-d₆) δ , м. д.: 8,48 (с, 2H), 8,44 (с, 2H), 3.44 (уш. с., 2H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.¹⁰⁰

Дихлорангидрид 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (12)

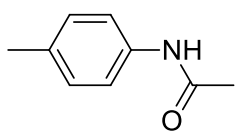


Получали в соответствии с методикой синтеза дихлорангидрида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (**4**). Выход 124.3 г (95%), желтоватый порошок, Т.разл. > 220°C, ¹H ЯМР (CDCl₃) δ 8,58 (с, 2H), 8,52 (с, 2H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.¹⁶³

Общая процедура ацилирования (синтез 14a-f): К раствору 35 ммоль соответствующего 4-алкиланилина в хлористом метиле (50 мл) при комнатной температуре добавляли по каплям

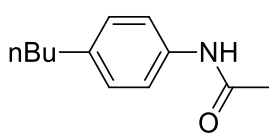
при перемешивании раствор 38,5 ммоль уксусного ангидрида в хлористом метиле (50 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов, затем нейтрализовали K_2CO_3 до pH ~ 8. Органическую фазу промыли дистиллированной водой, отделяли, сушили над сульфатом натрия, удаляли растворитель в вакууме водоструйного насоса.

4-метилацетанилид (14a)



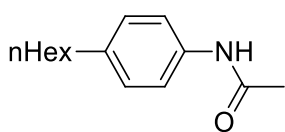
Выход 84 % (4,39 г), белый порошок, Тпл. 148-150°C. 1H NMR ($CDCl_3$) δ , м. д.: 7,81 (с, 1H), 7,38 (AA'BB', J = 8,4 Гц, 2H), 7,10 (AA'BB', J = 8,4 Гц, 2H), 2,30 (с, 3H), 2,13 (с, 3H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹⁵

4-н-бутилацетанилид (14b)



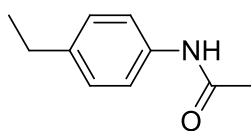
Выход 98 % (6,56 г), белый порошок, Тпл. 105-107°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$) δ , м. д.: 7,89 (с, 1H), 7,40 (AA'BB', J = 8,4 Гц, 2H), 7,09 (AA'BB', J = 8,4 Гц, 2H), 2,65 – 2,44 (м, 2H), 2,13 (с, 3H), 1,63 – 1,47 (м, 2H), 1,40 – 1,27 (м, 2H), 0,91 (т, J = 7,3 Гц, 3H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹⁵

4-н-гексилацетанилид (14c)



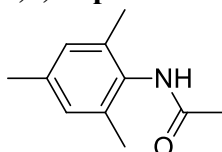
Выход 83 % (6,37 г), белый порошок. 1H ЯМР ($CDCl_3$) δ , м.д.: 7,54 (с, 1H), 7,43 – 7,35 (м, 2H), 7,14 – 7,08 (м, 2H), 2,56 (т, J = 7,7 Гц, 2H), 2,15 (с, 3H), 1,64 – 1,52 (м, J = 7,2 Гц, 2H), 1,37 – 1,25 (м, 6H), 0,92 – 0,84 (м, 3H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.³⁰⁰

4-этилацетанилид (14d)



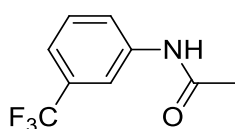
Выход 96 % (5,48 г), белый порошок, Тпл. 90-91°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$) δ , м. д.: 7,48 (с, 1H), 7,39 (AA'BB', J = 8,4 Гц, 2H), 7,13 (AA'BB', J = 8,4 Гц, 2H), 2,60 (квартет, J = 7,6 Гц, 2H), 2,16 (с, 3H), 1,20 (т, J = 7,6 Гц, 3H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹⁴

2,4,6-триметилацетанилид (14e)



Выход 72% (4,46г). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹⁶

3-трифторметилацетанилид (14f)

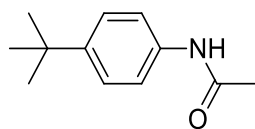


Выход 79% (5,62г). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹⁷

Общая процедура перегруппировки Шмидта (синтез 14g-i): 35 ммоль соответствующего 4-алкилацетофенона добавляли при перемешивании к смеси серной (8,75 мл)

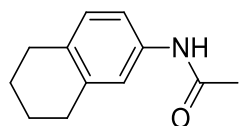
и уксусной (35 мл) кислот. Реакционную смесь нагрели до 60°C и при перемешивании порционно добавляли 3,41 г (52,5 ммоль) азид натрия, при этом наблюдается активное газовыделение. После добавления всего количества азид натрия реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов при температуре 60°C. Затем смеси дали остыть до комнатной температуры и осторожно разлили над колотым льдом. Образовавшийся осадок фильтровали, тщательно промывали на фильтре дистиллированной водой до pH ~ 7, сушили на воздухе до постоянной массы.

4-трет-бутилацетанилид (14g)



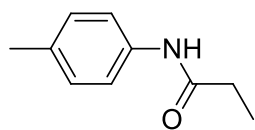
Выход 89% (5,9г), слегка окрашенный порошок, ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 7,91 (с, 1H), 7,49 – 7,39 (м, 2H), 7,38 – 7,29 (м, 2H), 2,14 (с, 3H), 1,30 (с, 9H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹⁸

N-(5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ил)ацетамид (14h)



Выход 70% (4,6г), слегка окрашенные кристаллы. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 7,97 (уш. с, 1H), 7,25 – 7,17 (м, 1H), 7,21 – 7,11 (м, 1H), 7,02 – 6,84 (м, 1H), 2,77 – 2,53 (м, 4H), 2,13 (с, 3H), 1,80 – 1,61 (м, 4H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²⁹⁹

N-(4-метилфенил)пропанамид (14i)



Выход 77% (4,4г). Слегка окрашенный порошок. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 7,39 (AA'BB', J = 8,3 Гц, 2H), 7,10 (AA'BB', J = 8,3 Гц, 2H), 2,37 (квартет, J = 7,6 Гц, 2H), 2,31 (с, 3H), 1,23 (т, J = 7,6 Гц, 3H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.³⁰⁰

Общая процедура получения аминов 15a-i: Раствор йода (5,08 г, 0,02 моль) в 15 мл тетрагидрофурана (ТГФ) добавляли по каплям при 0-5 °С к суспензии NaBH_4 (3,78 г, 0,1 моль) и 0,03 моль соответствующего 4-алкилацетанилида в 85 мл ТГФ в атмосфере аргона, затем реакционную смесь кипятили в течение 6 часов. Затем смеси дали остыть, выливали в смесь 10%-ной соляной кислоты со льдом, нейтрализовали насыщенным водным раствором K_2CO_3 доводили pH до ~8. Продукт из водной фазы экстрагировали этилацетатом (3×50 мл), затем органическую фазу промывали водой (2×100 мл), высушивали над Na_2SO_4 , растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса, полученный остаток очищали флеш-хроматографией на силикагеле, получая продукт в виде маслянистой прозрачной жидкости.

N-этил-4-метиланилин (15a). Аналитические данные для этих аминов находятся в соответствии с приведёнными в источнике.³⁰¹

N-этил-4-н-бутиланилин (15b). Выход 92 % (4,89 г), бесцветное масло.

^1H ЯМР (CDCl_3): δ 7,05 (AA'BB', 2H, J = 8,4 Гц), 6,60 (AA'BB', 2H, J = 8,4 Гц), 3,41 (с, 1H), 3,23 – 3,14 (м, 2H), 2,60 – 2,51 (м, 2H), 1,66 – 1,54 (м, 1H), 1,47 – 1,35 (м, 2H), 1,28 (т, J = 7,2, 3H), 0,97 (т, J = 7,4, 3H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3): δ 146,4, 131,9, 129,2, 113,0, 39,0, 34,8, 34,2, 22,5, 15,1, 14,1; ИК-спектр ν/cm^{-1} : 3398 (N-H валентные колебания); 3015, 2958, 2926, 2871, 2856 (C-H валентные колебания); 1617, 1520 (C-C, C-N). Масс-спектр: найдено m/z 178,1589 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}^+$ 178,1590.

N-этил-4-н-гексиланилин (15c). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.³⁰²

N-этил-4-этиланилин (15d). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.³⁰³

N-этил-2,4,6-триметиланилин (15e). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.³⁰⁴

N-этил-3-трифторметиланилин (15f). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.³⁰⁵

N-этил-4-трет-бутиланилин (15g). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.³⁰⁶

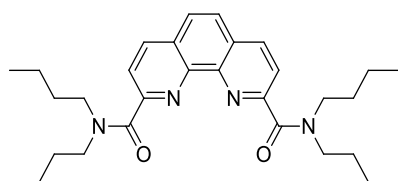
N-этил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-амин (15h). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.³⁰⁷

N-пропил-4-метиланилин (15i). Аналитические данные для этих аминов находятся в соответствии с приведёнными в источнике.³⁰⁸

4.3. Синтез 1,10-фенантролин-2,9-диамидов

Общая процедура для лигандов 16-25: Раствор соответствующего амина (25 ммоль) **15** и 3.5 мл триэтиламина (25 ммоль) в 10 мл дихлорметана добавляли при -10°C и перемешивании к суспензии 10 ммоль соответствующего дихлорангидрида (**4**) либо (**12**) в 25 мл дихлорметана. Затем реакционной смеси давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 16 ч. Далее реакционную смесь разбавляли 50 мл дихлорметана, промывали водой (2×50 мл), сушили над сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Остаток промывали гексаном и, при необходимости, перекристаллизовывали из смеси гексан/этилацетат. После сушки получали продукт в виде белого или слегка окрашенного порошка.

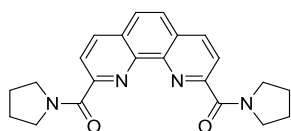
***N*²,*N*²,*N*⁹,*N*⁹-Тетрабутил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (16)**



Выход 81 % (1,99 г), белый порошок, Тпл, $91-93^\circ\text{C}$, R_f 0,36 (ацетон:гексан 1:2); ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 8,29 (д, J = 8,3 Гц, 2H), 7,97 (д, J = 8,2 Гц, 2H), 7,81 (с, 2H), 3,75 – 3,44 (м, 8H), 1,86 – 1,59 (м, 8H), 1,53 – 1,33 (м, 4H), 1,10 – 0,92 (м, 10H), 0,64 (т, J =

7,4 57 Гц, 6H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ 168,65, 154,72, 144,40, 136,88, 128,92, 127,19, 123,26, 49,15, 46,59, 31,24, 29,92, 20,53, 19,98, 14,10, 13,67; ИК (cm^{-1}) 3054, 2959, 2929, 2897, 2871, 2856 (C-H валентные колебания), 1634, 1621 (C=O), 1583, 1546, 1504, 1470, 1455 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_2$ 491,3381, найдено 491,3377.

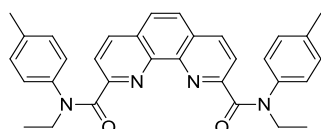
(1,10-фенантролин-2,9-диил) бис(пирролидин-1-илметанон) (17)



Выход 82 % (1,42 г), белый порошок, Тпл. 207-209°C, Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.¹⁴⁴

N^2, N^9 -диэтил- N^2, N^9 -ди-*n*-толил-1,10-фенантролин-2,9-

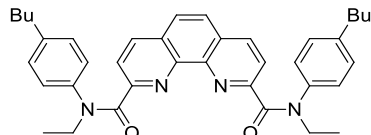
дикарбоксамид (18)



Выход 74% (3,47 г), белый порошок, Тпл. 148-149°C, Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.¹⁵²

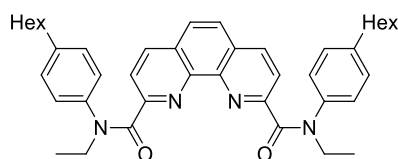
N^2, N^9 -бис(4-бутилфенил)- N^2, N^9 -диэтил-1,10-фенантролин-2,9-

дикарбоксамид (19)



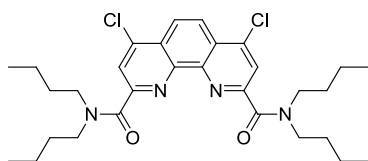
Выход 72% (4,22 г), белый порошок, Тпл. 88-90°C, ^1H ЯМР (C_6D_6) δ , м, д,: 8,09 – 7,40 (м, 3H), 7,38 – 7,11 (м, 6H), 6,96 – 6,51 (м, 5H), 4,28 – 3,77 (м, 4H), 2,59 – 1,91 (м, 4H), 1,74 – 1,02 (м, 10H), 1,01 – 0,78 (м, 4H), 0,78 – 0,34 (м, 6H); ^{13}C ЯМР (C_6D_6) δ 168,0 (C=O), 154,6, 144,4, 140,8, 140,0, 135,1, 128,6, 128,4, 125,9, 121,8, 44,4, 34,5, 32,7, 21,7, 13,3, 12,6; ИК (cm^{-1}) 2957, 2931, 2859 (C-H валентные колебания), 1652 (C=O), 1550, 1510, 1455 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_2$ 587,3381, найдено 587,3368.

N^2, N^9 -диэтил- N^2, N^9 -бис(4-гексилфенил)-1,10-фенантролин-2,9- дикарбоксамид (20)



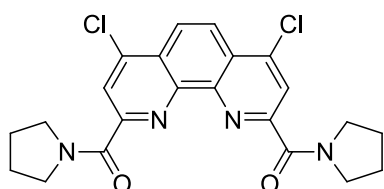
Выход 83% (5,34 г), бесцветное масло, ^1H ЯМР (C_6D_6) δ , м, д,: 7,52 (с, 3H), 7,38 – 7,20 (м, 6H), 7,03 – 6,62 (м, 5H), 4,27 – 3,86 (м, 4H), 2,64 – 1,88 (м, 4H), 1,77 – 1,15 (м, 12H), 1,15 – 0,85 (м, 10H), 0,85 – 0,51 (м, 6H); ^{13}C ЯМР (C_6D_6) δ , м, д,: 168,6 (C=O), 155,3, 145,1, 141,5, 140,7, 135,7, 129,3, 129,0, 126,6, 122,4, 45,1, 35,5, 31,9, 31,3, 29,0, 22,9, 14,3, 13,3; ИК (cm^{-1}) 3032, 2955, 2928, 2856 (C-H валентные колебания), 1652 (C=O), 1547, 1512, 1451 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_2$ 643,4007, найдено 643,3999.

4,7-дихлор- $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^9, \text{N}^9$ -тетрабутил-1,10- фенантролин-2,9-дикарбоксамид (21)



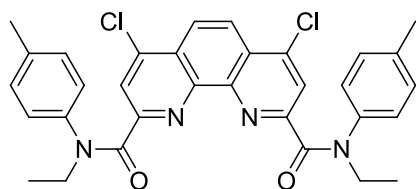
Выход 70% (1,96 г). Желтоватый порошок. Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²³⁵

(4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(пирролидин-1-илметанон) (22)



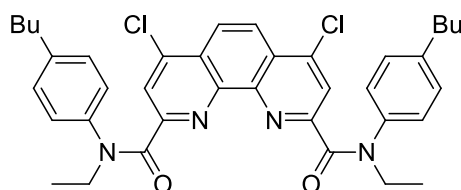
Выход 82 % (3,64 г), желтоватый порошок. Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.¹⁶³

4,7-дихлор-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-ди-*p*-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (23)



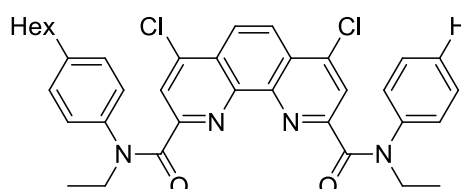
Выход 70% (4,00 г), желтый порошок, $T_{пл}$, 209-211°C, ¹H ЯМР (C₆D₆) δ , м, Д,: 7,71 (с, 2H), 7,40 (с, 2H), 7,14 – 7,09 (м, 4H), 6,85 – 6,72 (м, 4H), 4,09 – 3,90 (м, 4H), 1,75 (с, 6H), 1,31 – 1,11 (м, 6H); ¹³C ЯМР (C₆D₆) δ , м,д,: 167,6 (C=O), 155,8, 146,0, 140,2, 137,3, 130,0, 129,5, 126,6, 123,5, 123,4, 45,4, 21,0, 13,3; ИК (см⁻¹) 3046, 3030, 2982, 2931, 2871 (C-H валентные колебания), 1651, 1647 (C=O), 1587, 1574, 1534, 1514, 1452, 1444 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]⁺ рассчитано для [C₃₂H₂₉Cl₂N₄O₂]⁺ 571,1662, найдено 571,1662.

4,7-дихлор-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-бис(4-(*n*-бутил)фенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (24)



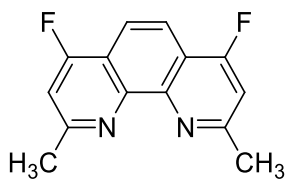
Выход 67% (4,39 г), белый порошок, $T_{пл}$, 118-120°C, ¹H ЯМР (C₆D₆, 60°C) δ 7,84 (с, 2H, Phen-H^{3,8}), 7,62 (с, 2H, Phen-H^{5,6}), 7,21 (д, ³J_{HH} = 7,8 Hz, 4H, Ar-H^{2,6}), 6,89 (д, ³J_{HH} = 7,8 Hz, 4H, Ar-H^{3,5}), 4,04 (к, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 4H, N-CH₂), 2,22 (т, ³J_{HH} = 7,7 Hz, 4H, α -CH₂), 1,31 (т, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6H, N-CH₂-CH₃), 1,28 – 1,12 (м, 4H, β -CH₂), 1,09 – 0,81 (м, 4H, γ -CH₂), 0,65 (т, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 6H, γ -CH₂-CH₃); ¹³C NMR (C₆D₆, 60°C) δ 167,3 (C=O), 155,7 (Phen-C^{1',10'}), 145,9 (Phen-C^{2,9}), 142,6 (Phen-C^{4,7}), 142,0 (Ar-C⁴), 140,6 (Ar-C¹), 129,1 (Ar-C^{2,3,5,6}), 126,6 (Phen-C^{4',6'}), 123,6 (Phen-C^{3,8}), 123,3 (Phen-C^{5,6}), 45,5 (N-CH₂), 35,2 (α -CH₂), 33,3 (β -CH₂), 22,3 (γ -CH₂), 13,8 (γ -CH₂-CH₃), 13,5 (N-CH₂-CH₃); ИК (см⁻¹) 3082, 3038, 2952, 2930, 2868 (C-H валентные колебания), 1660, 1638 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₁Cl₂N₄O₂]⁺ 655,2601, найдено 655,2598.

4,7-дихлор-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-бис(4-гексилфенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (25)



Выход 65% (4,63 г), белый порошок. Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.²³

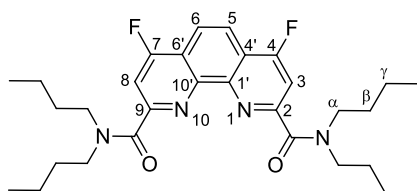
4,7-дифтор-2,9-диметил-1,10-фенантролин (27)



Смешивали 2,77 г (10 ммоль) 2,9-диметил-4,7-дихлор-1,10-фенантролина, 4,56 г (30 ммоль) фторида цезия и 100 мл сухого диметилсульфоксида, Реакционную смесь нагревали до 110°C и перемешивали при этой температуре в течение 24 ч, Полученную смесь разбавляли 600 мл дихлорметана и промывали водой (3×600 мл), Органическую фазу упарили на роторном испарителе до получения сухого остатка, Очистку проводили методом горячей фильтрации-перекристаллизации из смеси гексан-этилацетата в соотношении 1:5, Полученный раствор выпаривали до сухого остатка, Выход 33% (805 мг), $T_{пл}$, 158-161°C (с разложением); 1H NMR ($CDCl_3$) δ 8,00 (s, 2H, H^{5,6}) 7,22 (d, $^3J_{H-F} = 10,2$ Hz, 2H, H^{3,8}) 2,92 (s, 6H, CH₃); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 165,5 (d, $^1J_{C-F} = 266,2$ Hz, C^{4,7}), 161,9 (d, $^3J_{C-F} = 8,1$ Hz, C^{2,9}), 147,2 – 146,6 (m, C^{1',10'}), 118,2 (d, $^2J = 13,2$ Hz, C^{4',6'}), 118,1 – 118,0 (m, C^{5,6}), 109,0 (d, $^2J_{C-F} = 14,7$ Hz, C^{3,8}), 26,4 (d, $^4J_{C-F} = 2,9$ Hz, CH₃); ^{19}F NMR ($CDCl_3$) δ 112,82 (d, $^3J_{H-F} = 10,2$ Hz); ИК (cm^{-1}): 3039, 2954 (C-H), 1137 (C-F), 1616, 1548, 1495 (C=N, C=C аром.); ESI-HRMS (m/z): рассчитано для (C₁₄H₁₀F₂N₂) [M+H]⁺ 245,0885, найдено 245,0882.

Общая методика для получения дифтордиамидов 28-32: Тетраметиламмония хлорид (0,23ммоль) и 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан (0,25 ммоль) в атмосфере аргона помещали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром. Затем добавляли сухой диметилсульфоксид (30 мл) и диамид 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (2,0ммоль). Смесь нагревали до 80°C и перемешивали до тех пор, пока реакционная смесь не становилась гомогенной. После этого добавляли предварительно прокаленный фторид цезия (20 ммоль) и перемешивали при той же температуре в течение 4 часов. По завершении реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в лед, затем экстрагировали хлористым метиленом (3×50 мл). Высушивали над сульфатом натрия, концентрировали и очищали методом колоночной хроматографии.

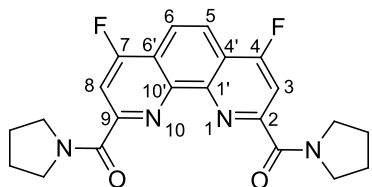
N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (28)



Продукт очищали методом колоночной хроматографии с использованием смеси гексан/ацетон (гексан → гексан/ацетон 3:1), Выход 88% (0,93 г), белый порошок, $T_{пл}$. 101-103°C, $R_f=0,3$ (гексан:ацетон 2:1); 1H NMR ($CDCl_3$) δ 8,17 (s, 2H, Phen-H^{5,6}), 7,74 (d, $^3J_{HF} = 9,8$ Hz, 2H, Phen-H^{3,8}), 3,70 – 3,50 (m, 8H, N-CH₂), 1,82 – 1,63 (m, 8H, β -CH₂), 1,44 (h, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, 4H, γ -CH₂), 1,08 (h, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, 4H, γ -CH₂), 0,99 (t, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, 6H, CH₃), 0,67 (t, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, 6H, CH₃); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 167,4 (d, $^5J_{CF} = 3,4$ Hz, C=O), 165,9 (d, $J_{CF} = 267,7$ Hz, Phen-C^{4,7}), 156,8 (d, $^3J_{CF} = 7,4$ Hz, Phen-C^{2,9}), 146,2 (Phen-C^{1',10'}), 120,2 (d, $^2J_{CF} = 13,0$ Hz, Phen-C^{4',6'}), 119,8 (d, $^3J_{CF} = 6,2$ Hz, Phen-C^{5,6}), 109,3 (d, $^2J_{CF} = 16,6$

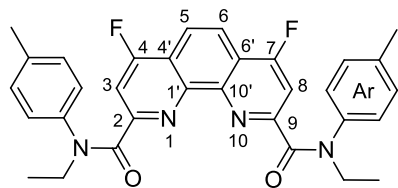
Hz, Phen-C^{3,8}), 49,2 (N-CH₂), 46,8 (N-CH₂), 31,3 (β-CH₂), 29,9 (β-CH₂), 20,5 (γ-CH₂), 20,0 (γ-CH₂), 14,1 (CH₃), 13,70 (CH₃); ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -109,98 (d, ³J_{FH} = 9,8 Hz); ИК (см⁻¹) 3052, 2956, 2932, 2869 (C-H валентные колебания), 1634 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M + H]⁺ рассчитано для C₃₀H₄₁F₂N₄O₂⁺ 527,3192, найдено 527,3179.

(4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(пирролидин-1-илметанон) (29)



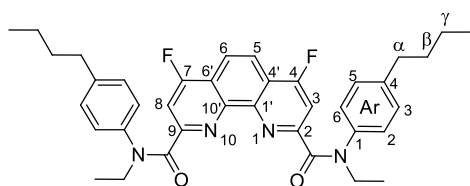
Продукт был получен с выходом 80% (0,66 г) в виде желтоватого порошка, Тпл. 295-267 °С; R_f=0,5 (гексан:ацетон 1:1); ¹H NMR (CDCl₃) δ 8,21 (s, 2H, Phen-H^{5,6}), 8,00 (d, ³J_{HF} = 9,9 Hz, 2H, Phen-H^{3,8}), 4,19 – 4,10 (m, 4H, N-CH₂), 3,81 – 3,69 (m, 4H, N-CH₂), 2,03 – 1,92 (m, 8H, CH₂-CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 165,9 (d, J_{CF} = 268,0 Hz, Phen-C^{4,7}), 164,9 (d, ⁵J_{CF} = 3,4 Hz, C=O), 156,4 (d, ³J_{CF} = 7,5 Hz, Phen-C^{2,9}), 146,2 (Phen-C^{1',10'}), 120,6 (d, ²J_{CF} = 13,1 Hz, Phen-C^{4',6'}), 120,1 (d, ³J_{CF} = 6,0 Hz, Phen-C^{4',6'}), 109,7 (d, ²J_{CF} = 17,0 Hz, Phen-C^{3,8}), 49,3 (Pyr-CH₂), 47,4 (Pyr-CH₂), 26,9 (Pyr-CH₂), 24,2 (Pyr-CH₂); ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -109,32 (d, ³J_{FH} = 9,9 Hz); IR (ν, см⁻¹) 3062, 2967, 2950, 2881 (C-H валентные колебания), 1628, 1618 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M + H]⁺ рассчитано для C₂₂H₂₁F₂N₄O₂⁺ 411,1627, найдено 411,1621.

N²,N⁹-бис(п-толил)-4,7-дифтор-N²,N⁹-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксимид (30)



Продукт очищали методом колоночной хроматографии с использованием смеси этилацетат/гексан (гексан → гексан/этилацетат 1:1), Выход 72% (0,77г), желтоватый порошок, Тпл. 183-186°С, R_f=0,3 (hexane: ethyl acetate 2:3); ¹H NMR (400 MHz, Benzene-d₆) δ 7,60 – 7,31 (m, 2H, Phen), 7,36 – 7,18 (m, 2H, Phen, under solvent), 7,24 – 7,12 (m, 4H, Ar), 7,01 – 6,70 (m, 4H, Ar), 4,25 – 3,88 (m, 4H, N-CH₂), 2,04 – 1,67 (m, 6H, CH₃), 1,53 – 1,14 (m, 6H, CH₃); ¹³C NMR (101 MHz, Benzene-d₆) δ 167,0 (CO), 164,8 (d, J = 267,8 Hz, Phen-C^{4,7}), 156,9 (d, J = 4,8 Hz), 146,3 (d, J = 4,5 Hz), 139,6, 136,6, 129,4 (Ar), 128,8 (Ar), 118,8, 118,5 (Phen-C^{5,6}), 108,0 (d, J = 16,0 Hz, Phen-C^{3,8}), 44,7 (N-CH₂), 20,3 (CH₃), 12,7 (CH₃); ¹⁹F NMR (376 MHz, Benzene-d₆) δ -109,26 (d, J = 10,0 Hz); IR (ν, см⁻¹) 3068, 3037, 2977, 2928, 2871 (C-H валентные колебания), 1645 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+Na]⁺ рассчитано для [C₃₂H₂₈F₂N₄O₂Na]⁺ 561,2073, найдено 561,2075.

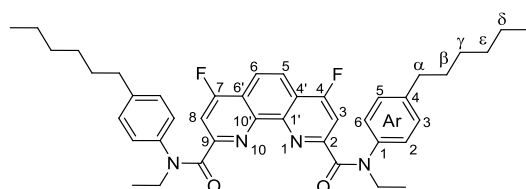
N²,N⁹-бис(4-бутилфенил)-4,7-дифтор-N²,N⁹-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксимид (31)



Продукт очищали методом колоночной хроматографии с использованием смеси этилацетат/гексан (гексан → гексан/этилацетат 1:1). Продукт был получен с выходом 74,4% (0,93 г) в виде белого порошка. Тпл. 103-105°С; R_f=0,3 (hexane: ethyl acetate 3:2); ¹H NMR (C₆D₆, 60°С) δ

7,41 (d, $^3J_{HF} = 9,8$ Hz, 2H, Phen-H^{3,8}), 7,37 (s, 2H, Phen-H^{5,6}), 7,21 (d, $^3J_{HH} = 7,9$ Hz, 4H, Ar-H^{2,6}), 6,90 (d, $^3J_{HH} = 7,9$ Hz, 4H, Ar-H^{3,5}), 4,04 (q, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, 4H, N-CH₂), 2,23 (t, $^3J_{HH} = 7,7$ Hz, 4H, α -CH₂), 1,30 (t, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, 6H, N-CH₂-CH₃), 1,28 – 1,17 (m, 4H, β -CH₂), 1,04 – 0,89 (m, 4H, γ -CH₂), 0,66 (t, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, 6H, γ -CH₂-CH₃); ¹³C NMR (C₆D₆, 60°C) δ 167,4 (d, $^5J_{CF} = 3,5$ Hz, C=O), 165,5 (d, $J_{CF} = 266,2$ Hz, Phen-C^{4,7}), 157,5 (d, $^3J_{CF} = 7,0$ Hz, Phen-C^{1',10'}), 146,7 (Phen-C^{2,9}), 142,0 (Ar-C⁴), 140,7 (Ar-C¹), 129,1 (Ar-C^{2,3,5,6}), 119,5 (d, $^2J_{CF} = 12,9$ Hz, Phen-C^{4',6'}), 119,1 (d, $^3J_{CF} = 6,1$ Hz, Phen-C^{5,6}), 108,6 (d, $^2J_{CF} = 16,4$ Hz, Phen-C^{3,8}), 45,5 (N-CH₂), 35,2 (α -CH₂), 33,3 (β -CH₂), 22,3 (γ -CH₂), 13,8 (γ -CH₂-CH₃), 13,5 (N-CH₂-CH₃); ¹⁹F NMR (C₆D₆, 60°C) δ -112,75 (d, $^3J_{FH} = 9,8$ Hz); IR (ν , cm⁻¹) 3070, 2955, 2929, 2870 (C-H валентные колебания), 1655, 1643 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M + H⁺] рассчитано для C₃₈H₄₁F₂N₄O₂⁺ 623,3193, найдено 623,3196.

N²,N⁹-бис(4-гексилфенил)-4,7-дифтор-N²,N⁹-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (32)

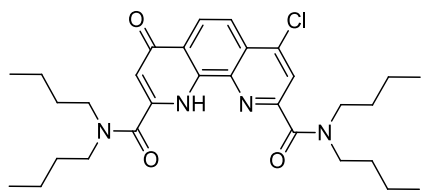


Продукт очищали методом колоночной хроматографии с использованием смеси этилацетат/гексан (гексан → гексан/ этилацетат 1:1). Выход 78% (1,06 г), белый порошок. Т пл. 108-110°C;

R_f=0,28 (hexane: ethyl acetate 3:2); ¹H NMR (C₆D₆, 60°C) δ 7,41 (d, $^3J_{HF} = 10,3$ Hz, 2H, Phen-H^{3,8}), 7,38 (s, 2H, Phen-H^{5,6}), 7,22 (d, $^3J_{HH} = 7,9$ Hz, 4H, Ar-H^{2,6}), 6,92 (d, $^3J_{HH} = 7,9$ Hz, 4H, Ar-H^{3,5}), 4,04 (q, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, 4H, N-CH₂), 2,25 (t, $^3J_{HH} = 7,7$ Hz, 4H, α -CH₂), 1,41 – 1,20 (m, 10H, N-CH₂-CH₃, β -CH₂), 1,17 – 0,89 (m, 12H, γ -CH₂, δ -CH₂, ϵ -CH₂), 0,78 (t, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 6H, γ -CH₂-CH₃); ¹³C NMR (C₆D₆, 60°C) δ 167,4 (d, $^5J_{CF} = 3,5$ Hz, C=O), 165,5 (d, $J_{CF} = 266,1$ Hz, Phen-C^{4,7}), 157,5 (d, $^3J_{CF} = 7,0$ Hz, Phen-C^{2,9}), 146,8 (Phen-C^{1',10'}), 142,1 (Ar-C¹), 140,7 (Ar-C⁴), 129,1 (Ar-C^{2,3,5,6}), 119,5 (d, $^2J_{CF} = 12,8$ Hz, Phen-C^{4',6'}), 119,1 (d, $^3J_{CF} = 6,1$ Hz, Phen-C^{5,6}), 108,6 (d, $^2J_{CF} = 16,4$ Hz, Phen-C^{3,8}), 45,6 (N-CH₂), 35,6 (α -CH₂), 31,9 (ϵ -CH₂), 31,1 (β -CH₂), 29,0 (γ -CH₂), 22,8 (δ -CH₂), 14,0 (γ -CH₂-CH₃), 13,5 (N-CH₂-CH₃); ¹⁹F NMR (C₆D₆, 60°C) δ -112,74 (d, $J = 10,3$ Hz); IR (ν , cm⁻¹) 3051, 2958, 2930, 2856 (C-H валентные колебания), 1663, 1640 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M + H⁺] рассчитано для C₄₂H₄₉F₂N₄O₂⁺ 679,3819, найдено 679,3806.

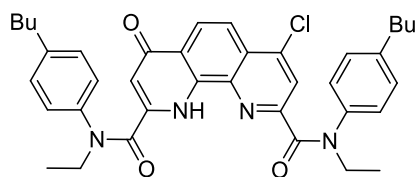
Общая методика для получения 4-оксо-7хлор-диамидов 33,36: К раствору диамида **21** или **24** (0,5 ммоль) в ДМСО (5 мл) при перемешивании добавляли концентрированную соляную кислоту (0,5 мл). Полученную реакционную смесь перемешивали при температуре 50°C в течении 24 часов. Затем реакционную смесь выливали в охлажденную льдом дистиллированную воду (70 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 100 мл). Объединенную органическую фазу промывали насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушили над сульфатом натрия и отгоняли растворитель для получения желаемых диамидов **33** или **36**.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-7-хлор-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (33)



Очищали методом колоночной хроматографии. Элюент Гексан → Гексан: этилацетат 2:1. $R_f = 0.2$ (гексан: этилацетат 1:1). Белый порошок. Выход 52% (140 мг). Тпл. 139-142°C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 10,46 (s, 1H, NH), 8,46 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H), 8,05 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H), 7,87 (s, 1H, Phen-H⁸), 6,59 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H, Phen-H³), 3,68 – 3,44 (m, 6H, 3N-CH₂), 3,39 – 3,21 (m, 2H, N-CH₂), 1,77 – 1,57 (m, 8H, CH₂), 1,50 – 1,10 (m, 8H, CH₂), 1,04 – 0,93 (m, 6H, 2CH₃), 0,92 – 0,81 (m, 3H, CH₃), 0,75 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, CH₃); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 177,9 (C=O), 167,2, 164,4, 154,1, 144,6, 141,8, 138,6, 137,0, 127,7, 125,1, 125,0, 123,4, 118,6, 112,1, 49,4, 48,7, 46,0, 45,7, 31,2, 31,0, 29,7, 29,4, 20,5, 20,3, 20,0, 14,0, 13,9, 13,7; IR (ν , cm^{-1}) 3353 (NH), 3045, 2955, 2928, 2868 (C-H валентные колебания), 1646, 1632, 1602 (C=O), 1576, 1546, 1510 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+$ рассчитано для $[\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{ClN}_4\text{O}_3]^+$ 541,2940, найдено 541,2936.

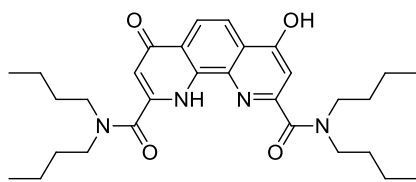
N²,N⁹-бис(4-бутилфенил)-7-хлор-N²,N⁹-диэтил-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (36)



Желтый порошок, выход 98% (306 мг); Тпл. 118-120°C; $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ 10,68 – 10,36 (m, 1H, NH), 8,24 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H), 8,09 (s, 1H), 7,33 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H), 7,15 – 7,01 (m, 4H, Ar), 6,91 – 6,73 (m, 4H, Ar), 6,06 (s, 1H), 3,92 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H, N-CH₂), 3,80 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H, N-CH₂), 2,45 – 2,15 (m, 4H, 2CH₂), 1,40 – 1,30 (m, 2H, CH₂), 1,29 – 1,20 (m, 2H, CH₂), 1,20 – 1,11 (m, 8H, 2CH₃, CH₂), 0,97 – 0,86 (m, 2H, CH₂), 0,83 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, CH₃), 0,66 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, CH₃); $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6) δ 177,2 (Phen-C=O), 166,1 (C=O), 163,1 (C=O), 153,0, 143,8, 143,8, 143,7, 141,8, 139,7, 139,6, 138,3, 136,8, 130,2, 129,8, 128,5, 127,4, 125,5, 124,9, 124,5, 118,0, 116,1, 47,0 (N-CH₂), 45,7 (N-CH₂), 35,3, 35,2, 33,6, 33,4, 22,5, 22,2, 14,1, 14,0, 12,9, 12,6; IR (ν , cm^{-1}) 3325 (NH), 3032, 2955, 2929, 2858 (C-H валентные колебания), 1646, 1620 (C=O), 1584, 1549, 1522, 1509 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+$ рассчитано для $[\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{ClN}_4\text{O}_3]^+$ 637,2940, найдено 637,2928.

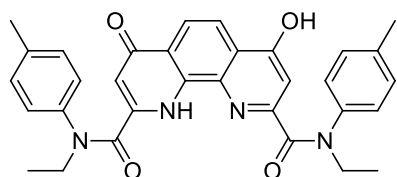
Общая методика получения 4-оксо-7-гидроксидаминов 35,37,38: К раствору лиганда **28**, **30** или **31** (0,5 ммоль) в ДМСО (5 мл) добавляли концентрированную соляную кислоту (0,5 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем реакционную смесь заливали в дистиллированную воду (70 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 100 мл). Объединенную органическую фазу промывали насыщенным раствором хлорида натрия, сушили над сульфатом натрия и отгоняли растворитель для получения желаемого диамида **35**, **37** или **38** в виде белого или слегка окрашенного порошка.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-7-гидрокси-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (35)



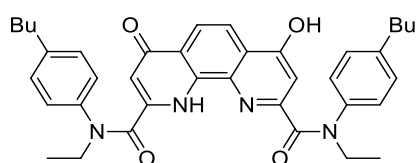
Белый порошок. Выход 97% (254 мг). Тпл. 147-150°C; ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, 25 °C) δ 8,23 – 7,83 (m, 2H, Phen-H^{5,6}), 7,19 – 6,81 (m, 1H), 6,47 – 6,04 (m, 1H), 3,50 – 3,38 (m, 4H, N-CH₂), 3,29 – 3,10 (m, 4H, N-CH₂), 1,68 – 1,58 (m, 4H, N-CH₂), 1,58 – 1,47 (m, 4H, N-CH₂), 1,36 (h, *J* = 7,3 Hz, 4H, CH₂), 1,20 – 1,00 (m, 4H, CH₂), 0,95 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H, CH₃), 0,76 – 0,44 (m, 6H, CH₃); ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆, 60°C) δ 8,17 – 7,89 (m, 2H, Phen-H^{5,6}), 7,18 – 6,11 (m, 2H, Phen-H^{3,8}), 3,63 – 3,25 (m, 8H, N-CH₂), 1,74 – 1,48 (m, 8H, CH₂), 1,46 – 1,06 (m, 8H, CH₂), 1,05 – 0,52 (m, 12H, CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ 178,6 (C=O_{phen}), 169,4 (C=O), 164,4 (C=O), 163,3, 155,0, 141,9, 139,1, 136,9, 124,6, 122,2, 121,2, 118,2, 111,1, 107,7, 49,1 (N-CH₂), 45,9 (N-CH₂), 31,1 (CH₂), 29,6 (CH₂), 20,5 (CH₂), 20,0 (CH₂), 14,0 (CH₃), 13,7(CH₃); IR (ν, cm⁻¹) 3346 (NH, OH) 2958, 2932, 2871(C-H валентные колебания), 1641 (C=O), 1598, 1568, 1515, 1479, 1457 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M+Na]⁺ рассчитано для [C₃₀H₄₂N₄O₄Na]⁺ 545,3098, найдено 545,3097.

N²,N⁹-диэтил-7-гидрокси-4-оксо-N²,N⁹-ди-*p*-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (37)



Желтоватый порошок, выход 90% (241 мг). М.р.214-218°C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 25 °C) δ 8,03 – 7,67 (m, 2H, Phen), 7,52 – 6,85 (m, 8H, Ar), 6,64 – 6,23 (m, 2H, Phen), 4,08 – 3,75 (m, 4H, 2N-CH₂), 2,12 (s, 6H, 2Ar-CH₃), 1,17 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H, 2CH₂-CH₃); ¹H NMR (DMSO-*d*₆ + H⁺) δ 7,96 – 7,64 (2s, 2H, Phen), 7,37 – 7,16 (m, 4H, Ar), 7,12 – 6,99 (m, 4H, Ar), 6,96 – 6,76 (2s, 2H, Phen), 4,07 – 3,83 (m, 4H, 2N-CH₂), 2,21 – 2,06 (2s, 6H, 2Ar-CH₃), 1,16 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H, 2CH₂-CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ 169,1 (C=O), 165,3, 149,8, 139,5, 138,0, 137,1, 130,3, 130,2, 128,2, 127,8, 122,5, 119,0, 109,6, 65,4 (N-CH₂), 44,7 (N-CH₂), 31,1 (CH₃), 21,0 (CH₃), 15,6 (CH₃), 12,9 (CH₃); IR (ν, cm⁻¹) 3308 (NH, OH), 3032, 2972, 2931, 2871 (C-H валентные колебания), 1651, 1646, 1621 (C=O), 1594, 1567, 1558 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M+Na]⁺ рассчитано для [C₃₂H₃₀N₄O₄Na]⁺ 557,2160, найдено 557,2165.

N²,N⁹-бис(4-бутилфенил)-N²,N⁹-диэтил-7-гидрокси-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (38)

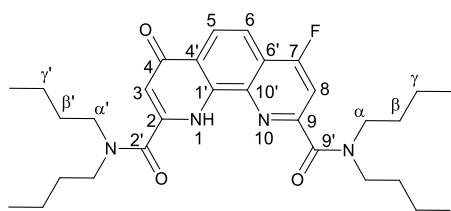


Слегка окрашенный порошок. Выход 93% (288 мг). Тпл. 223-226°C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12,28 – 11,83 (m, 1H, OH), 11,28 – 10,96 (m, 1H, NH), 7,77 (d, *J* = 22,0 Hz, 2H, Phen), 7,47 – 6,89 (m, 10H, Phen+Ar), 5,97 – 5,53 (m, 1H, Phen), 4,11 – 3,79 (m, 4H, N-CH₂), 2,50 – 2,43 (m, 2H, CH₂), 2,44 – 2,30 (m, 2H, CH₂), 1,51 –

1,37 (m, 2H, CH₂), 1,35 – 1,23 (m, 2H, CH₂), 1,24 – 1,04 (m, 8H, 2CH₃+CH₂), 0,97 – 0,84 (m, 2H, CH₂), 0,84 – 0,69 (m, 3H, CH₃), 0,68 – 0,50 (m, 3H, CH₃); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 175,9 (CO), 167,1, 162,8, 161,6, 154,7, 142,8, 141,9, 140,9, 139,6, 139,0, 138,6, 136,2, 129,2 (Ar), 128,7 (Ar), 128,1 (Ar), 127,4 (Ar), 123,6, 120,7 (Phen), 120,4, 116,2 (Phen), 112,1 (Phen), 106,6 (Phen), 44,7 (N-CH₂), 43,8 (N-CH₂), 34,2 (CH₂), 32,7 (CH₂), 21,6 (CH₂), 21,1 (CH₃), 13,6 (CH₃), 12,6 (CH₃), 12,4 (CH₃); IR (ν, cm⁻¹) 3299 (NH, OH), 3032, 2955, 2929, 2857 (C-H валентные колебания), 1651, 1644, 1623 (C=O), 1597, 1572, 1507 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M+H]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₃N₄O₄]⁺ 619,3279, найдено 619,3265.

Общая методика для получения 4-оксо-7-фтор-диамидов 34,39-42: В круглодонную трехгорлую колбу в инертной атмосфере к 30 мл абсолютного ДМСО (30 мл) добавляли 2,0 ммоль (36 мкл) дистиллированной воды. После этого к полученному раствору при перемешивании добавляли тетраметиламмоний хлорид (0,23 ммоль, 25 мг), 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан (0,25 ммоль, 65 мг) и диамид-4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (2,0 ммоль). Затем смесь нагревали до 85°C и перемешивали в течение 20 минут для достижения гомогенизации. После этого добавляли фторид цезия (20 ммоль, 3,038 г) и смесь перемешивали в течение 24 часов при 85°C. По завершении реакции смесь выливали в лед, экстрагировали дихлорметаном (3 × 50 мл). Объединенные органические фракции высушивали над сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Остаток очищали методом колоночной хроматографии с получением соответствующего продукта в виде белого или желтоватого твердого вещества.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-7-фтор-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (34)

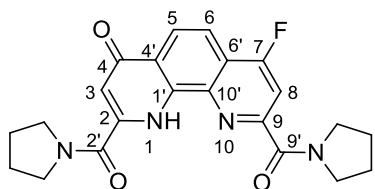


Продукт очищали методом колоночной хроматографии с использованием смеси этилацетат/гексан (гексан → гексан/этилацетат 1:1). Выход 70% (0,73г), желтоватый порошок, Тпл, 99-101°C, R_f=0,3 (гексан:этилацетат 2:3); ¹H

NMR (CDCl₃) δ 10,42 (s, 1H, NH), 8,42 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H, Phen-H⁵), 7,90 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H, Phen-H⁶), 7,50 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H, Phen-H⁸), 6,61 (s, 1H, Phen-H³), 3,60 – 3,23 (m, 8H, α-CH₂), 1,79 – 1,54 (m, 8H, β-CH₂, β'-CH₂), 1,48 – 1,09 (m, 8H, γ-CH₂, γ'-CH₂), 0,99 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H, γ-CH₂-CH₃), 0,93 – 0,81 (m, 6H, γ'-CH₂-CH₃), 0,75 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H, γ-CH₂-CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 177,7 (Phen-C⁴), 167,1 (C⁹), 165,9 (d, *J* = 271,4 Hz, Phen-C⁷), 164,2 (C²), 156,0 (d, *J* = 7,5 Hz, Phen-C⁹), 141,7 (Phen-C²), 140,0 (d, *J* = 5,6 Hz, Phen-C^{10'}), 136,6 (Phen-C¹), 125,1 (Phen-C⁴), 124,3 (Phen-C⁵), 120,4 (d, *J* = 15,0 Hz, Phen-C⁶), 114,9 (Phen-C⁶), 112,0 (Phen-C³), 108,5 (d, *J* = 16,8 Hz, Phen-C⁸), 49,3 (α'-CH₂), 48,6 (α-CH₂), 45,8 (α'-CH₂), 45,6 (α-CH₂), 31,1 (β-CH₂), 30,9 (β'-CH₂), 29,6 (β-CH₂), 29,3 (β'-CH₂), 20,4 (γ-CH₂), 20,2 (γ'-CH₂), 19,9 (γ-CH₂), 13,9 (γ-CH₂-CH₃), 13,7 (γ'-

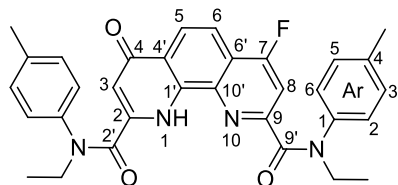
CH₂-CH₃), 13,6 (γ -CH₂-CH₃); ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -107,24 (d, J ³_{FH} = 9,3 Hz); IR (ν , cm⁻¹) 3365 (NH), 3051, 2956, 2930, 2870 (C-H валентные колебания), 1630, 1611 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]⁺ рассчитано для [C₃₀H₄₂FN₄O₃]⁺ 525,3236, найдено 525,3234.

N²,N⁹-бис(пирролидинил)-7-фтор-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (39)



Продукт очищали методом колоночной хроматографии с использованием смеси этилацетат/этиловый спирт (этилацетат→этилацетат/этиловый спирт 0:1). Выход 62% (0,5 г), желтоватый порошок. Тпл. 214-217 °С, R_f=0,1 (C₂H₅OH); ¹H NMR (CDCl₃) δ 11,01 (s, 1H, NH), 8,44 (d, J = 9,5 Hz, 1H, Phen-H⁸), 7,96 – 7,91 (m, 2H, Phen-H^{5,6}), 6,93 (d, J = 1,9 Hz, 1H, Phen-H³), 4,06 – 3,86 (m, 4H, CH₂), 3,81 – 3,70 (m, 4H, CH₂), 2,07 – 2,02 (m, 8H, CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 178,5, 166,0 (d, J = 270,1 Hz), 164,2 (d, J = 3,3 Hz), 161,5, 155,0 (d, J = 8,0 Hz), 140,0, 139,8 (d, J = 5,5 Hz), 136,7 (d, J = 4,4 Hz), 124,9, 124,7, 121,0 (d, J = 15,0 Hz), 115,1, 113,6, 109,6 (d, J = 17,3 Hz), 50,1, 50,0, 48,4, 47,6, 27,0, 27,0, 23,9, 23,9; ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -107,71 (d, J = 10,0 Hz); IR (ν , cm⁻¹) 3325, 3299 (NH), 2953, 2922, 2874 (C-H валентные колебания), 1618, 1605 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+Na]⁺ рассчитано для [C₂₂H₂₁FN₄O₃+Na]⁺ 431,1490, найдено 431,1496.

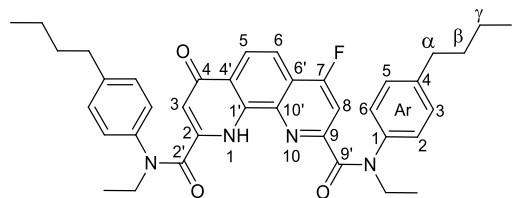
N²,N⁹-бис(п-толил)-N²,N⁹-диэтил-7-фтор-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (40)



Продукт очищали методом колоночной хроматографии с использованием смеси этилацетат/гексан (гексан = гексан/этилацетат 1:1). Выход 80% (0,59г), желтоватый порошок; Тпл. 200-202°С, R_f=0,2 (гексан:этилацетат 2:3); ¹H NMR (C₆D₆) δ 10,19 (s, 1H, NH), 8,12 (d, J = 8,9 Hz, 1H, Phen-H⁵), 7,59 (d, J = 10,0 Hz, 1H, Phen-H⁸), 7,17 (d, J = 8,9 Hz, 1H, Phen-H⁶), 7,05 (d, J = 8,1 Hz, 2H, Ar), 6,93 (d, J = 8,1 Hz, 2H, Ar), 6,74 (d, J = 8,1 Hz, 2H, Ar), 6,69 (d, J = 8,1 Hz, 2H, Ar), 5,97 (s, 1H, Phen-H³), 3,87 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 3,75 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 1,92 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,90 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,14 (t, J = 7,1 Hz, 3H, CH₂-CH₃), 1,09 (t, J = 7,1 Hz, 3H, CH₂-CH₃); ¹³C NMR (C₆D₆) δ 176,5 (Phen-C⁴), 165,7 (d, Phen-C⁹), 165,5 (d, J = 268,6 Hz, Phen-C⁷), 163,0 (Phen-C²), 154,7 (d, J = 7,6 Hz, Phen-C⁹), 141,1 (Ar-C¹), 139,5 (Phen-C²), 139,4 (d, J = 5,8 Hz, Phen-C^{10'}), 139,3 (Ar-C¹), 138,0 (Ar-C⁴), 136,3 (Ar-C⁴), 136,2 (Phen-C^{1'}), 130,3 (Ar-C^{3,5}), 129,8 (Ar-C^{3,5}), 127,9 (Ar-C^{2,6}), 126,8 (Ar-C^{2,6}), 124,9 (Phen-C^{4'}), 124,7 (Phen-C⁵), 119,7 (d, J = 14,9 Hz, Phen-C^{6'}), 115,5 (Phen-C³), 113,5 (d, J = 4,5 Hz, Phen-C⁶), 108,9 (d, J = 17,2 Hz, Phen-C⁸), 46,3 (N-CH₂), 45,4 (N-CH₂), 20,4 (Ar-CH₃), 20,3 (Ar-CH₃), 12,4 (CH₂-CH₃), 12,1 (CH₂-CH₃); ¹⁹F NMR (C₆D₆) δ -109,26 (d, J = 10,0 Hz); IR (ν , cm⁻¹) 3329

(NH), 3059, 3033, 2974, 2931, 2872 (C-H валентные колебания), 1645, 1626, 1604 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+Na]⁺ рассчитано для [C₃₂H₂₉FN₄O₃Na]⁺ 559,2116, найдено 559,2122.

N²,N⁹-бис(4-бутилфенил)-N²,N⁹-диэтил-7-фтор-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (41)

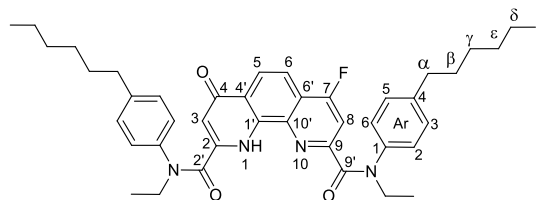


Продукт очищали методом колоночной хроматографии с использованием смеси этилацетат/гексан (гексан → гексан/этилацетат 1:1).

Выход 65% (0,8г), желтоватый порошок; Тпл. 111-

113°C, R_f = 0,4 (гексан:этилацетат 2:3); ¹H NMR (C₆D₆) δ 10,40 (s, 1H, NH), 8,20 (d, J = 8,9 Hz, 1H, Phen-H⁵), 7,65 (d, J = 9,9 Hz, 1H, Phen-H⁸), 7,15 – 7,10 (m, 3H, Phen-H⁶, Ar), 7,07 (d, J = 8,1 Hz, 2H, Ar), 6,86 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar), 6,75 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar), 6,09 – 5,90 (m, 1H, Phen-H³), 3,92 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 3,79 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 2,44 – 2,17 (m, 4H, α-CH₂), 1,45 – 1,32 (m, 2H, β-CH₂), 1,30 – 1,22 (m, 2H, β-CH₂), 1,22 – 1,08 (m, 8H, γ-CH₂, N-CH₂-CH₃), 0,99 – 0,88 (m, 2H, γ-CH₂), 0,84 (t, J = 7,3 Hz, 3H, γ-CH₂-CH₃), 0,66 (t, J = 7,3 Hz, 3H, γ-CH₂-CH₃); ¹³C NMR (C₆D₆) δ 176,5 (Phen-C⁴), 165,8 (d, J = 3,2 Hz, Phen-C⁹), 165,5 (d, J = 268,6 Hz, Phen-C⁷), 162,7 (Phen-C²), 154,7 (d, J = 7,7 Hz, Phen-C⁹), 143,2 (Ar-C⁴), 141,3 (Ar-C⁴), 141,2 (Ar-C¹), 139,3 (Ar-C¹), 139,3 (Phen-C¹), 139,2 (Phen-C²), 136,2 (d, J = 4,4 Hz, Phen-C¹⁰), 129,7 (Ar-C^{3,5}), 129,3 (Ar-C^{3,5}), 128,1 (Ar-C^{2,6}), 127,0 (Ar-C^{2,6}), 124,8 (Phen-C⁴), 124,5 (Phen-C⁵), 119,6 (d, J = 14,9 Hz, Phen-C⁶), 115,8 (Phen-C³), 113,6 (d, J = 4,3 Hz, Phen-C⁶), 109,1 (d, J = 17,1 Hz, Phen-C⁸), 46,5 (N-CH₂), 45,3 (N-CH₂), 34,9 (α-CH₂), 34,9 (α-CH₂), 33,2 (β-CH₂), 33,0 (β-CH₂), 22,1 (γ-CH₂), 21,8 (γ-CH₂), 13,7 (γ-CH₂-CH₃), 13,6 (γ-CH₂-CH₃), 12,5 (N-CH₂-CH₃), 12,2 (N-CH₂-CH₃); ¹⁹F NMR (C₆D₆) δ -109,50 (d, J = 9,9 Hz); IR (ν, cm⁻¹) 3334 (NH), 3033, 2957, 2931, 2858 (C-H валентные колебания), 1652, 1629, 1608 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₂FN₄O₃]⁺ 621,3236, найдено 621,3228.

N²,N⁹-бис(4-гексилфенил)-N²,N⁹-диэтил-7-фтор-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (42)

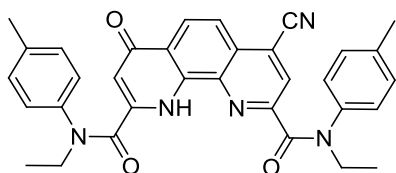


Продукт очищали методом колоночной хроматографии с использованием смеси этилацетат/гексан (гексан → гексан/этилацетат 1:1). Выход 60% (0,81г), белый порошок; Тпл. 97-

99 °C, R_f = 0,5 (гексан:этилацетат 2:3); ¹H NMR (C₆D₆) δ 10,21 (s, 1H, NH), 8,13 (d, J = 8,9 Hz, 1H, Phen-C⁵), 7,57 (d, J = 10,0 Hz, 1H, Phen-C⁸), 7,18 (d, J = 8,9 Hz, 1H, Phen-C⁶), 7,11 – 7,07 (m, 2H, Ar), 7,01 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar), 6,88 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar), 6,78 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar), 6,00 – 5,83 (m, 1H, Phen-C³), 3,89 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 3,78 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 2,42 – 2,22 (m, 4H, α-CH₂), 1,43 – 0,93 (m, 22H, CH₂, N-CH₂-CH₃), 0,83 (t, J = 7,0 Hz, 3H, δ-CH₂-CH₃),

0,76 – 0,67 (m, 3H, δ -CH₂-CH₃); ¹³C NMR (C₆D₆) δ 176,3 (Phen-C⁴), 165,7 (d, J = 3,3 Hz, Phen-C⁹), 165,5 (d, J = 268,6 Hz, Phen-C⁷), 162,9 (Phen-C²), 154,9 (d, J = 7,7 Hz, Phen-C⁹), 143,3 (Ar-C⁴), 141,4 (Ar-C⁴), 141,2 (Ar-C¹), 139,5 (Ar-C¹), 139,4 (Phen-C¹), 139,3 (Phen-C²), 136,3 (d, J = 4,6 Hz, Phen-C¹⁰), 129,6 (Ar-C^{3,5}), 129,2 (Ar-C^{3,5}), 128,0 (Ar-C^{2,6}), 127,0 (Ar-C^{2,6}), 124,9 (Phen-C⁴), 124,6 (Phen-C⁵), 119,7 (d, J = 14,8 Hz, Phen-C⁶), 115,7 (Phen-C³), 113,4 (d, J = 4,6 Hz, Phen-C⁶), 108,9 (d, J = 17,2 Hz, Phen-C⁸), 46,4 (N-CH₂), 45,2 (N-CH₂), 35,2 (α -CH₂), 35,1 (α -CH₂), 31,5 (β -CH₂), 31,4 (β -CH₂), 30,8 (γ -CH₂), 30,7 (γ -CH₂), 28,6 (ϵ -CH₂), 28,4 (ϵ -CH₂), 22,3 (δ -CH₂), 22,3 (δ -CH₂), 13,6 (δ -CH₂-CH₃), 13,5 (δ -CH₂-CH₃), 12,5 (N-CH₂-CH₃), 12,2 (N-CH₂-CH₃); ¹⁹F NMR (C₆D₆) δ -109,86 (d, J = 10,0 Hz); IR (ν , cm⁻¹) 3316 (NH), 2926, 2868, 2853 (C-H валентные колебания), 1644, 1621, 1604 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]⁺ рассчитано для [C₄₂H₅₀FN₄O₃]⁺ 677,3862, найдено 677,3848.

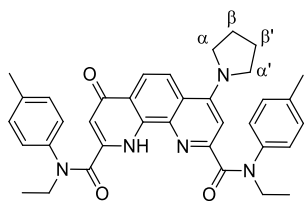
N²,N⁹-диэтил-7-циано-4-оксо-N²,N⁹-ди-*n*-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (45)



Раствор оксо-фтор диамида **40** (0,06 ммоль), 15-краун-5 (0,01 ммоль) и тетраметиламмония хлорида (0,01 ммоль) в 2 мл ДМСО в атмосфере аргона перемешивали при 100°C до достижения гомогенности, После достижения

гомогенности добавляли раствор цианида натрия (0,3 ммоль) в 0,5 мл ДМСО, Перемешивали при той же температуре в течение 2ч, После, реакционную смесь выливали в воду, экстрагировали этил ацетатом (2 x 30 мл), сушили над сульфатом натрия, отгоняли растворитель, Остаток очистили колоночной хроматографией, используя элюент гексан/этилацетат → этилацетат, R_f =0,5 (этилацетат), Выход 78%, желто-коричневый порошок, Тпл, 253-255°C, ¹H ЯМР (C₆D₆) δ 10,37 – 10,11 (m, 1H, NH), 8,12 (d, J = 8,7 Hz, 1H, Phen), 7,95 (s, 1H, Phen), 7,19 (d, J = 8,7 Hz, 1H, Phen), 7,10 – 6,97 (m, 4H, Ar), 6,76 – 6,63 (m, 4H, Ar), 6,01 (s, 1H, Phen), 3,87 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 3,76 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 1,95 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,90 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,20 – 1,05 (m, 6H, CH₃); ¹³C ЯМР (C₆D₆) δ 176,7 (C=Ophen), 165,4 (C=O), 163,2 (C=O), 152,2, 141,1, 139,7, 139,4, 138,6, 137,3, 137,0, 136,8, 130,8, 130,4, 128,5, 128,2, 127,9, 127,3, 127,1, 125,2, 119,9, 118,5, 116,4, 114,8, 46,8 (N-CH₂), 45,9 (N-CH₂), 20,9 (CH₃), 20,8 (CH₃), 12,7 (CH₃), 12,5 (CH₃); ИК (cm⁻¹) 3334 (NH), 3062, 3034, 2966, 2929, 2871 (C-H валентные колебания), 2234 (CN), 1629 (C=O), 1596, 1550, 1528, 1510 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+Na]⁺ рассчитано для [C₃₃H₂₉N₅O₃Na]⁺ 566,2163, найдено 566,2168.

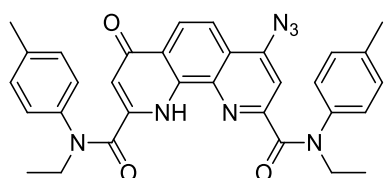
N²,N⁹-диэтил-4-оксо-7-(пирролидин-1-ил)-N²,N⁹-ди-*n*-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (46)



Раствор исходного оксо-фтор диамида **40** (0,1 ммоль) в 1 мл пиirroлидина перемешивали при комнатной температуре, После 4 часа перемешивания отогнали растворитель, Остаток растворили в 10 мл этилацетата, промыли сначала водным раствором соды, потом

водой и в конце браином, Сушили над сульфатом натрия, фильтровали и отогнали растворитель, Остаток промыли диэтиловым эфиром, вещество из себя представляет желтый порошок, Выход 85%, Тпл, 258-260 °С; ¹H ЯМР (C₆D₆) δ 11,18 – 10,52 (m, 1H, NH), 8,17 (d, J = 9,3 Hz, 1H, Phen-H⁵), 7,41 – 7,29 (m, 3H, Phen⁶, Ar^{2,6}), 7,18 (s, 1H, Phen-H⁸), 7,02 (d, J = 7,9 Hz, 2H, Ar^{3,5}), 6,72 – 6,57 (m, 4H, Ar^{2,3,5,6}), 6,10 (s, 1H, Phen-H³), 3,99 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 3,75 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 2,83 – 2,70 (m, 4H, α-CH₂, α'-CH₂), 1,91 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,85 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,28 – 1,15 (m, 3H, CH₃), 1,15 – 1,02 (m, 7H, CH₃, β-CH₂, β'-CH₂); ¹³C NMR (C₆D₆) δ 177,1 (C=Ophen), 168,1 (C⁹=O), 163,6 (C²=O), 152,6 (C⁷), 142,0 (Ar-C¹), 139,7 (Phen-C²), 139,5 (Ar-C¹), 139,4 (Phen-C⁹), 137,5 (Ar-C⁴), 137,1 (Phen-C^{1,10}), 135,8 (Ar-C⁴), 130,2 (Ar-C^{3,5}), 129,8 (Ar-C^{3,5}), 128,0 (Ar-C^{2,6}), 126,8 (Ar-C^{2,6}), 124,0 (Phen-C⁴), 120,0 (Phen-C⁶), 119,4 (Phen-C^{5,6}), 114,9 (Phen-C³), 105,9 (Phen-C⁸), 51,3 (α-CH₂, α'-CH₂), 46,1 (N-CH₂), 45,5 (N-CH₂), 25,2 (β-CH₂, β'-CH₂), 20,6 (Ar-CH₃), 20,4 (Ar-CH₃), 12,7 (CH₃), 12,2 (CH₃); ИК (см⁻¹) 3324 (NH), 3028, 2975, 2935, 2868 (C-H валентные колебания), 1643, 1621, 1605 (C=O), 1575, 1525, 1510 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M+Na]⁺ рассчитано для [C₃₆H₃₇N₅O₃Na]⁺ 610,2789, найдено 610,2794.

N²,N⁹-диэтил-4-оксо-7-азидо-N²,N⁹-ди-*p*-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (47)

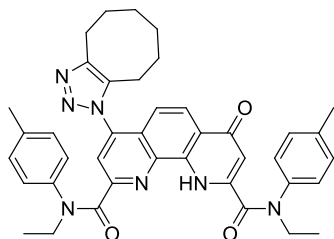


К раствору исходного оксо-фтор диамида **40** (322 мг, 0,6 ммоль) в ДМСО (15 мл) добавили азид натрия (195 мг, 3 ммоль), Смесь перемешивали при 85°C в течение пяти часов до окончания реакции (контроль по ¹⁹F-ЯМР, либо по

ТСХ – элюент EtOAc:Гексан (1:1)), после чего полученный раствор вылили в лед, полученную смесь экстрагировали EtOAc (3×20 мл), Органические фазы объединили, промыли насыщенным раствором хлорида натрия, высушили над сульфатом натрия, после чего отфильтровали и упарили органический растворитель, Полученный твердый остаток дополнительно промыли гексаном (15 мл), Получено 316 мг вещество в виде оранжевого порошка, Выход 94%, Тпл, 194°C (с разложением); ¹H ЯМР (C₆D₆) δ 10,61 – 10,39 (m, 1H, NH), 8,20 (d, J = 9,1 Hz, 1H, Phen), 7,66 (s, 1H, Phen), 7,26 – 7,19 (m, 3H, Phen, Ar), 7,05 (d, J = 8,0 Hz, 2H, Ar), 6,80 – 6,64 (m, 4H, Ar), 6,08 (s, 1H, Phen), 3,95 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 3,78 (q, J = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 1,97 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,92 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,20 (t, J = 6,6 Hz, 3H, CH₃), 1,13 (t, J = 7,0 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (C₆D₆) δ 177,0 (-C=O), 166,6 (-C=O), 163,4 (-C=O), 153,3, 147,3, 139,8, 139,5, 138,5, 138,4, 136,7, 130,7, 130,4, 128,5, 127,2, 125,3, 124,3, 122,1, 116,3, 116,0, 112,2,

46,7 (-N-CH₂-), 46,0 (-N-CH₂-), 21,0 (-CH₃), 20,8 (-CH₃), 12,9 (-CH₃), 12,6 (-CH₃); ИК (см⁻¹) 3359, 3322 (NH), 3034, 2974, 2934, 2872 (C-H валентные колебания), 2161, 2120 (N₃), 1645, 1623 (C=O), 1589, 1553, 1527, 1512 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M+Na]⁺ рассчитано для [C₃₂H₂₉N₇O₃Na]⁺ 582,2225, найдено 582,2228.

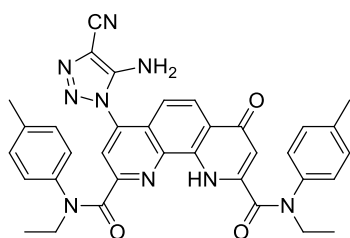
N²,N⁹-диэтил-7-(4,5,6,7,8,9-гексагидро-1H-циклоокта[d][1,2,3]триазол-1-ил)-4-оксо-N²,N⁹-ди-п-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (48)



К раствору диамида **47** (28 мг, 0,05 ммоль) в дихлорметане (1 мл) при 25°C добавили раствор циклооктина (5,4 мг, 0,05 ммоль) в дихлорметане (1 мл), Раствор перемешивали при комнатной температуре, После окончания реакции (контроль по ТСХ, элюент – EtOAc:Гексан (3:2)), упарили органический

растворитель, полученный твердый остаток промыли диэтиловым эфиром, отфильтровали, Полученный твердый остаток оставили сушиться при комнатной температуре, Получено 28 мг вещество в виде окрашенного порошка, Выход: 84%, Тпл = 134-137°C; ¹H NMR (C₆D₆) δ 10,49 – 10,23 (m, 1H, NH), 8,09 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 7,95 (s, 1H, H⁸), 7,04 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, Ar), 6,94 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, Ar), 6,80 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 6,72-6,67 (m, 2H, Ar), 6,68 – 6,62 (m, 2H, Ar), 6,03-5,99 (m, 1H, H³), 3,86 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 3,73 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H, N-CH₂), 2,89 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, CH₂), 2,02 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H, CH₂), 1,93 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,85 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,61 – 1,55 (m, 2H, CH₂), 1,22 – 1,15 (m, 4H, CH₂), 1,15 – 1,05 (m, 8H, CH₂,CH₃); ¹³C NMR (C₆D₆) δ 176,8 (C=O), 166,0 (C=O), 163,4 (C=O), 153,4, 145,0, 142,4, 141,4, 139,9, 139,5, 139,1, 138,5, 136,9, 136,8, 135,4, 130,7, 130,5, 128,5, 127,2, 126,5, 125,8, 125,1, 122,1, 116,8, 116,2, 46,7 (N-CH₂), 46,0 (N-CH₂), 35,0, 28,4, 26,9, 25,8, 25,3, 24,8, 21,7, 21,0, 20,8, 12,8 (CH₃), 12,6 (CH₃); ИК (см⁻¹) 3334 (NH), 3056, 3032, 2925, 2853 (C-H валентные колебания), 1652, 1646, 1621 (C=O), 1600, 1575, 1526, 1510 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M+Na]⁺ рассчитано для [C₄₀H₄₂N₇O₃]⁺ 668,3344, найдено 668,3356.

7-(5-амино-4-циано-1H-1,2,3-триазол-1-ил)-N²,N⁹-диэтил-4-оксо-N²,N⁹-ди-п-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (49)

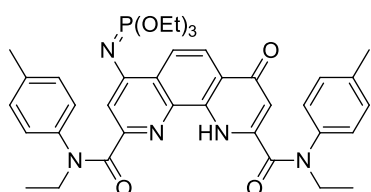


К раствору диамида **47** (50 мг, 0,09 ммоль) в этаноле (2 мл), добавили раствор малондинитрила (7 мг, 0,106 ммоль) в этаноле (1 мл) и триэтиламин (1 мг, 10 мол, %), Смесь перемешивали при 75°C в течение 24 часов после чего упарили растворитель, полученный остаток промыли эфиром,

отфильтровали и дополнительно промыли эфиром, оставили высушиваться при комнатной температуре, Получено 40 мг вещества в виде оранжевого порошка, Выход: 71%, Тпл = 209-212°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,92 (m, 1H, Phen), 7,47 (m, 1H, Phen), 7,06 – 7,19 (m, 4H),

6,94-7,04 (m, 4H, Ar-H), 5,94 (m, 1H, Phen), 5,35 (m, 1H, Phen), 3,90 – 4,19 (m, 4H, -N-CH₂-), 3,16 (m, 2H, -NH₂), 2,28 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,10 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,28-1,41 (m, 6H, -CH₃), ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 177,8 (-C=O), 168,0 (-C=O), 163,3 (-C=O), 151,3, 145,3, 140,7, 139,0, 138,4, 138,1, 137,1, 136,8, 136,6, 130,8, 129,9, 127,9, 127,0, 123,9, 122,3, 120,9, 118,0, 115,9, 114,7, 114,3, 108,7, 106,7, 46,9 (-N-CH₂-), 46,8 (-N-CH₂-), 21,7 (Ar-CH₃), 21,2 (Ar-CH₃), 12,9 (-CH₃), 12,7 (-CH₃); ИК (см⁻¹) 3404, 3340, 3321, 3221 (NH, NH₂), 3045, 3030, 2965, 2921, 2851 (C-H валентные колебания), 2224, 2187, 2148 (CN), 1651, 1622 (C=O), 1588, 1548, 1509, 1450, 1429 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M+H]⁺ рассчитано для [C₃₅H₃₂N₉O₃]⁺ 626,2623, найдено 626,2637.

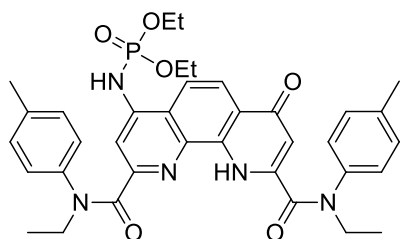
Триэтил(2,9-бис(этил(п-толил)карбамоил)-7-оксо-7,10-дигидро-1,10-фенантролин-4-ил)фосфоримидат (50)



К раствору диамида **47** (50 мг, 0,089 ммоль) в хлористом метиле (2 мл) добавили раствор триэтилфосфита (16 мг, 0,098 ммоль) в хлористом метиле (2 мл), Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 18 часов, после чего упарили,

Для очистки от остаточного триэтилфосфита, остаток промыли-экстрагировали гексаном (2×5 мл), после чего твердый остаток высушили, Получено 64 мг вещества в виде светло-желтого стеклообразного масла, Выход: 93%, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10,43 (m, 1H, NH 8,07 (d, *J* = 8,9 Hz, 1H, Phen^{5,6}), 7,99 (d, *J* = 10,4 Hz, 1H, Phen^{5,6}), 7,31 (s, 1H, Phen^{3,8}), 7,12-7,20 (m, 4H, Ar-H), 7,04-7,09 (m, 4H, Ar-H), 5,97 (s, 1H, Phen^{3,8}), 4,18-4,29 (m, 6H, -O-CH₂-), 4,00-4,11 (m, 4H, -N-CH₂-), 2,34 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,24 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,40-1,47 (m, 9H, -CH₃), 1,31-1,38 (m, 6H, -CH₃), ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 178,3 (-C=O), 163,8 (-C=O), 159,1 (-C=O), 140,1, 139,2, 138,2, 137,0, 130,7, 130,7, 130,6, 129,8, 129,7, 127,9, 127,0, 120,2, 119,4, 114,3, 113,9, 112,6, 108,8, 64,8 (-O-CH₂-), 46,6 (-N-CH₂-), 45,4 (-N-CH₂-), 21,2 (Ar-CH₃), 21,16 (Ar-CH₃), 16,29 (-CH₃), 13,0 (-CH₃), 12,7 (-CH₃), ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ 1,5, ИК (см⁻¹) 3330 (NH), 2971, 2925, 2870, 2850, (C-H валентные колебания), 1647, 1620, 1607, (C=O), 1589, 1579, 1525, 1511, 1492, 1429, (C=C, C=N, P=N), 1147, 1126, 1107, (P-N-C), 1056, 1017, 975, (P-O-Alk), 959, 859, (P-O); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M+Na]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₅N₅O₆PNa]⁺ 720,2921, найдено 720,2925.

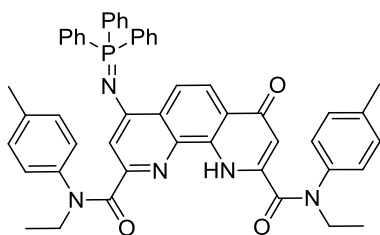
Диэтил(2,9-бис(этил(п-толил)карбамоил)-7-оксо-7,10-дигидро-1,10-фенантролин-4-ил)фосфорамидат (51)



К раствору соответствующего эфира имино-фосфорной кислоты **50** (48 мг, 0,069 ммоль) в хлористом метиле (2 мл) добавили 5%-й раствор соляной кислоты (2 мл), Полученную двухфазную систему перемешивали в течение 1,5 часов, после чего органическую фазу отделили, водную фазу проэкстрагировали хлористым метилом (3×5 мл), объединенные органические фракции

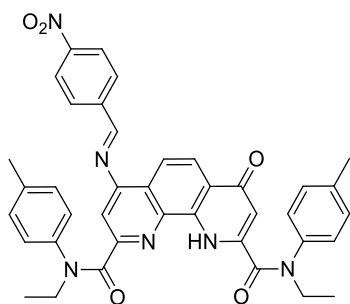
высушили над сульфатом натрия, упарили растворитель, Получено 40 мг вещества в виде светло-желтого порошка, Выход: 87%, $T_{пл} = 163-165^{\circ}\text{C}$, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 10,44 (m, 1H, NH), 8,11 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, Phen^{5,6}), 7,96 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H, Phen^{5,6}), 7,76 (m, 1H, -NH-P), 7,64 (s, 1H, Phen^{3,8}), 7,07-7,18 (m, 4H, Ar-H), 6,96-7,07 (m, 4H, Ar-H), 5,95 (s, 1H, Phen^{3,8}), 4,17-4,29 (m, 2H, -O-CH₂-), 4,17 – 3,96 (m, 6H, -P-CH₂-, -N-CH₂-), 2,30 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,20 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,34 (m, 12H, -CH₃), $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 177,9 (-C=O), 167,6 (-C=O), 163,4 (-C=O), 153,6, 145,5, 140,5, 139,0, 138,5, 138,4, 137,0, 136,7, 130,8 (Ar), 130,0 (Ar), 128,0 (Ar), 127,0 (Ar), 124,0, 122,8, 120,3, 120,1, 115,6, 114,9, 109,6, 63,9 (d, -OCH₂-), 46,8 (-N-CH₂-), 45,5 (-N-CH₂-), 21,2 (Ar-CH₃), 21,1 (Ar-CH₃), 16,3 (d, -CH₃), 13,0 (-CH₃), 12,67 (-CH₃), $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) δ 0,0; ИК (cm^{-1}) 3324, 3194 (NH), 3033, 2977, 2931, 2871, (C-H валентные колебания), 1683, 1651, 1646, 1621, (C=O), 1557, 1526, 1510, (C=C, C=N), 1255, 1219, 1166, (P=O), 1137, 1123, (P-O-Alk), 966 (P-N), HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+$ рассчитано для $[\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_6\text{P}]^+$ 670,2789, найдено 670,2806.

N^2, N^9 -диэтил-4-оксо-7-((трифенилфосфоранилиден)амин)- N^2, N^9 -ди-*n*-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (52)



К раствору диамида **47** (110 мг, 0,2 ммоль) в дихлорметане (5 мл) при 5°C добавили раствор трифенилфосфина (54 мг, 0,21 ммоль) в дихлорметане (5 мл), Раствор перемешивали при данной температуре в течение часа, после чего оставили при комнатной температуре на 18 часов, После окончания реакции (контроль по ТСХ, элюент – EtOAc:Гексан (3:2)), упарили органический растворитель, полученный твердый остаток промыли диэтиловым эфиром, отфильтровали, Полученный твердый остаток оставили сушиться при комнатной температуре, Получено 112 мг вещество в виде оранжевого порошка, Выход: 72%, $T_{пл} = 164-166^{\circ}\text{C}$, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ 10,71 (m, 1H, NH), 8,78 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, Phen^{5,6}), 8,53 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, Phen^{5,6}), 7,71 – 7,63 (m, 6H, Ar-H), 7,09 – 6,91 (m, 13H, Ar-H), 6,65-6,71 (m, 2H, Ar-H, AB), 6,59-6,65 (m, 2H, Ar-H, AB), 3,87 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H, -N-CH₂-), 3,77 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H, -N-CH₂-), 1,96 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,90 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,06-1,14 (m, 6H, -CH₂-CH₃), $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) δ 177,8 (-C=O), 168,7 (-C=O-), 164,0 (-C=O-), 158,2, 139,8, 139,7, 139,2, 137,8, 137,6, 135,8, 132,9, 132,8, 132,4, 132,4, 130,6, 130,0, 129,2, 129,0, 127,2, 125,2, 121,0, 120,1, 115,1, 112,9, 112,8, 46,5 (-N-CH₂-), 45,5 (-N-CH₂-), 21,0 (CH₃), 20,8 (CH₃), 13,0 (CH₃), 12,62 (CH₃), $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6) δ 9,2, ИК (cm^{-1}) 3329 (NH), 3055, 3033, 2973, 2932, 2871 (C-H валентные колебания), 1650, 1645, 1616 (C=O), 1574, 1568, 1519, 1511, 1402 (C=C, C=N, P=N), 1108, 1079 (P-N-C), 717, 692 (P-C); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[\text{M}+\text{Na}]^+$ рассчитано для $[\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{O}_3\text{PNa}]^+$ 816,3074, найдено 816,3078.

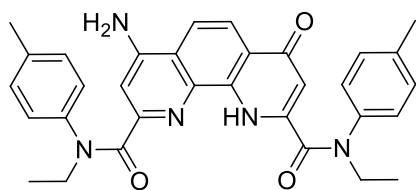
(E/Z)-N²,N⁹-диэтил-7-((4-нитробензилиден)амино)-4-оксо-N²,N⁹-ди-п-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (53)



Раствор 4-нитробензальдегида (7 мг, 0,046 ммоль) в толуоле (2 мл) добавляли к раствору иминофосфорана **52** (32 мг, 0,04 ммоль) в толуоле (2 мл). Раствор перемешивали при 95°C в течение 226 часов (контроль реакции ЯМР – ³¹P). После чего осадок отфильтровывали, промывали гексаном (3 x 3 мл) на фильтре. Было получено 17 мг вещества в виде желто-

оранжевого порошка. Выход 67%, т.п. 251-253°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10,27-10,42 (m, 1H, NH), 8,59-8,61 (s, 1H, -CH=N-), 8,40 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H, 4-NO₂-Ar-H (E-), (Z-)), 8,18 (d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 4-NO₂-Ar-H (E-), (Z-)), 8,13-8,16 (m, 1H, 4-NO₂-Ar-H (E-), (Z-)), 8,01 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H, Phen^{5,6}), 7,77-7,85 (m, 1H, 4-NO₂-Ar-H (E-), (Z-)), 7,49-7,55 (m, 1H, Phen), 7,40 (d, *J* = 9,1 Hz, 1H, Phen^{5,6}), 7,09 – 7,23 (m, 5H, Ar-H, Phen^{3,8}), 6,97– 7,03 (m, 4H, Ar-H), 5,88-5,99 (m, 1H, Phen^{3,8}), 3,96-4,13 (m, 4H, -N-CH₂-), 2,28-2,35 (m, 3H, Ar-CH₃), 2,17 – 2,27 (m, 3H, Ar-CH₃), 1,26 – 1,39 (m, 6H, -CH₃); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 178,0 (-C=O), 163,4 (-C=O), 161,7 (-C=O), 150,6, 150,3, 141,0, 140,4, 140,3, 139,1, 138,4, 137,2, 130,9, 130,8 (Ar), 130,4, 130,2 (4-NO₂-Ar-C), 129,9 (Ar), 128,1 (Ar), 127,9 (Ar), 127,0 (Ar), 124,4 (4-NO₂-Ar-C), 123,9, 121,6 (Phen^{5,6}), 117,8, 114,9 (Phen^{5,6}), 114,8 (Phen^{3,8}), 111,3, 106,8 (Phen^{3,8}), 46,8 (-N-CH₂-), 45,7 (-N-CH₂-), 21,3 (Ar-CH₃), 21,2 (Ar-CH₃), 12,9 (-CH₃), 12,7 (-CH₃); ИК (см⁻¹) 3400, 3319, 3219, (NH), 3034, 2977, 2936, 2872, (CH), 1651, 1627, 1621, 1584, 1527, 1511, (C=O, C=N, C=C, -NO₂), 1345 (-NO₂); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]⁺ рассчитано для [C₃₉H₃₅N₆O₅]⁺ 667,2664, найдено 667,2684.

7-амино-N²,N⁹-диэтил-4-оксо-N²,N⁹-ди-п-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (54)

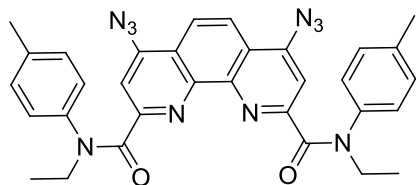


Иминофосфоран (**52**) (80 мг, 0,1 ммоль) растворили в 1 мл этанола, после чего добавили 1 мл воды, Смесь нагрели до 95°C и перемешивали в течение 72 часов, Растворитель удалили в вакууме, полученный твердый остаток

перекристаллизовали из смеси этилацетат-гексан, отфильтровали и высушили, Получено 32 мг вещества в виде желтого порошка, Выход: 60%, Тпл = 278-281°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10,35 (m, 1H, NH), 8,00 (d, *J* = 8,9 Hz, 1H), 7,41 (d, *J* = 9,1 Hz, 1H), 7,08 – 7,19 (m, 5H, Ar-H + Phen^{3,8}), 6,95-7,05 (m, 4H, Ar-H), 5,92 (s, 1H, Phen^{3,8}), 5,00 (s, 2H, -NH₂), 3,96-4,12 (m, 4H, -N-CH₂-), 2,31 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,21 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,27 – 1,37 (m, 6H, -CH₃), ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 178,0 (-C=O), 168,0 (-C=O), 163,4 (-C=O), 153,3, 150,7, 141,0, 140,3, 139,1, 138,4, 138,3, 137,2, 136,5, 130,8, 129,9, 127,9, 127,0, 124,1, 121,5, 118,1, 115,0, 114,7, 106,8, 46,8 (-N-CH₂-), 45,7 (N-CH₂-), 21,2 (Ar-CH₃), 21,2 (Ar-CH₃), 12,9 (-CH₃), 12,7 (-CH₃); ИК (см⁻¹) 3335,

3313, 3224 (NH, NH₂), 2971, 2931, (C-H валентные колебания), 1652, 1647, 1619, (C=O), 1584, 1558, 1525, 1510, (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M+H]⁺ рассчитано для [C₃₂H₃₂N₅O₃]⁺ 534,2500, найдено 534,2511.

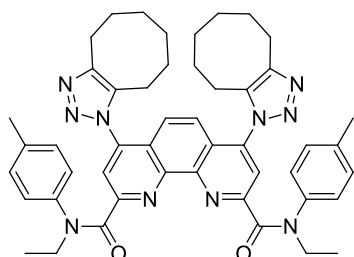
4,7-диазид-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-ди-п-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (55)



К раствору соответствующего ди-фторида **12** (108 мг, 0.2 ммоль) в ДМСО (2 мл) добавили азид натрия (130 мг, 2 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 часов, после окончания реакции полученный

раствор вылили в лед. Полученную смесь проэкстрагировали хлористым метиленом (3×15 мл). Объединенные органические фракции промыли водой (15 мл) и насыщенным раствором хлорида натрия (15 мл). После чего органические фракции высушили над сульфатом натрия, профильтровали и упарили. Полученный остаток дополнительно промыли смесью эфир:гексан (1:1), После высушивания получено 113 мг вещества в виде оранжевого порошка, Выход: 96%; T_{пл} = 195°C (с разл.) ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 7,28-7,45 (m, 4H, Ar-H), 7,18-7,27 (m, 4H, Ar-H), 6,70-6,92 (m, 4H, Ar-H), 4,05 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H, -N-CH₂-), 1,77 (s, 6H, Ar-CH₃), 1,19-1,33 (m, 6H, -CH₃), ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 167,9 (-C=O), 155,6, 145,9, 140,3, 136,9, 129,8, 129,3, 121,3, 120,6, 111,0, 45,2 (-N-CH₂-), 20,8 (Ar-CH₃), 13,2 (-CH₃); ИК (см⁻¹) 2968, 2928, 2870, (C-H валентные колебания), 2160, 2114, (-N₃), 1656, 1652, 1633, 1609, (C=O), 1578, 1543, 1513, 1488, (C=N, C=C); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M+H]⁺ рассчитано для [C₃₂H₂₉N₁₀O₂]⁺ 585,2470, найдено 585,2490.

N²,N⁹-диэтил-4,7-бис(4,5,6,7,8,9-гексагидро-1H-циклоокта[d][1,2,3]триазол-1-ил)-N²,N⁹-ди-п-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (56)

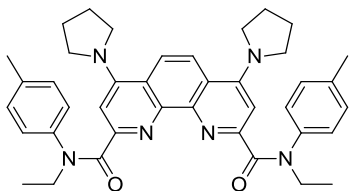


К раствору диазида (**55**) (30 мг, 0.05 ммоль) в дихлорметане (1 мл) при 25°C добавили раствор циклооктина (12 мг, 0,11 ммоль) в дихлорметане (1 мл), Раствор перемешивали при комнатной температуре, После окончания реакции (контроль по ТСХ, элюент – EtOAc:Гексан (3:2)), упарили

органический растворитель, полученный твердый остаток промыли диэтиловым эфиром, отфильтровали, Полученный твердый остаток оставили сушиться при комнатной температуре, Получено 35 мг вещество в виде окрашенного порошка, Выход: 85%, T_{пл} = 152-154°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 7,64 – 7,50 (m, 2H, Phen), 7,46 – 7,29 (m, 2H, Phen), 7,19 – 7,12 (m, 4H, Ar), 7,06 – 6,88 (m, 4H, Ar), 4,25 – 4,01 (m, 4H, N-CH₂), 3,14 – 2,89 (m, 4H), 2,46 – 2,22 (m, 4H), 2,16 (s, 6H, Ar-CH₃), 1,92 – 1,77 (m, 4H), 1,57 – 1,42 (m, 12H), 1,41 – 1,29 (m, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 167,0, 155,6, 146,2, 145,3, 140,8, 139,3, 137,1, 135,9, 129,9, 128,5, 124,9, 123,2, 120,6, 45,3, 34,8, 30,0, 28,1, 26,8, 25,7, 25,1, 24,5, 21,7, 21,2, 21,1, 13,0; ИК (см⁻¹): 2925, 2854, (C-H валентные

колебания), 1651, 1645, 1621, 1609, (C=O), 1588, 1548, 1511, (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M+H]^+$ рассчитано для $[C_{48}H_{53}N_{10}O_2]^+$ 801,4348, найдено 801,4370.

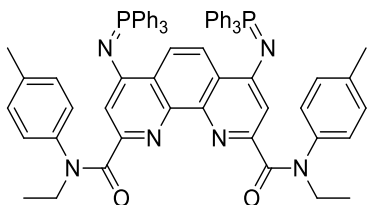
4,7-бис(пирролидин-1-ил)-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-ди-п-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (57)



Диамид (**30**) (108 мг, 0.2 ммоль) растворили в пирролидине (2 мл), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение трех часов до окончания реакции (контроль реакции по ТСХ, элюент – этилацетат:гексан (7:3)).

После чего упарили растворитель, полученный остаток растворили в этилацетате (20 мл), промыли насыщенным раствором карбоната калия (20 мл), водой (20 мл), насыщенным раствором хлорида натрия (20 мл). После чего органическую фазу сушили над сульфатом натрия, фильтровали, отгоняли растворитель в вакууме, Получено 109 мг вещества в виде желтого порошка, Выход: 85%, Тпл = 216-218°C, ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 7,25-7,85 (m, 6H, Ar-H, Phen), 6,51-7,00 (m, 6H, Ar-H, Phen), 4,06-4,27 (m, 4H, -N-CH₂-), 2,78-3,29 (m, 8H, -N-CH₂-), 1,81 (s, 6H, Ar-CH₃), 1,23 – 1,56 (m, 14H, -CH₂-CH₂-, -CH₃), ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 173,6 (-C=O), 152,6, 141,1, 136,2, 129,8, 129,1, 129,1, 128,2, 127,9, 120,2, 105,5, 52,1 (-N-CH₂-), 45,4 (-N-CH₂-), 25,8 (Ar-CH₃), 22,3, 20,8, 13,2, IR (ν, cm⁻¹): 2967, 2930, 2868, (CH str), 1721, 1639, 1555, 1534, 1510, (C=O, C=C, C=N), HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M+H]^+$ рассчитано для $[C_{40}H_{45}N_6O_2]^+$ 641,3599, найдено 641,3617.

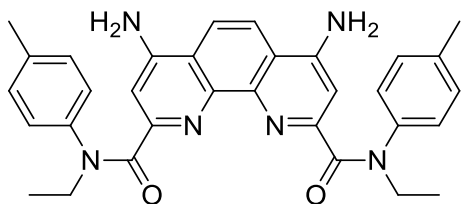
N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-ди-п-толил-4,7-бис((трифенилфосфоранилиден)амино)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (58)



К раствору диамида (**55**) (58 мг, 0,1 ммоль) в хлористом метиле (3 мл) при температуре 10°C добавили раствор трифенилфосфина (55 мг, 0,21 ммоль) в хлористом метиле (2 мл), После чего реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение часа, затем кипятили в течение часа, после чего оставили при комнатной температуре на ночь, Контроль реакции – ТСХ, элюент – EtOAc:Hexane:EtOH (10:9:1), После окончания реакции, упарили реакционную смесь, полученный твердый остаток промыли диэтиловым эфиром, отфильтровали и высушили, Получено 92 мг вещества в виде светло-желтого порошка, Выход: 88%, Тпл = 306-309°C, ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 9,21 (s, 2H, Phen), 7,69 – 7,78 (m, 12H, -P-Ar), 7,35 (s, 1H, Phen), 7,22-7,26 (m, 4H, Ar), 7,05 – 7,09 (m, 6H, -P-Ar), 6,97-7,03 (m, 12H, -P-Ar), 6,95 (s, 1H, Phen), 6,78-6,86 (m, 4H, Ar-H), 4,07 (q, $J = 6,9$ Hz, 4H, -N-CH₂-), 1,91 (s, 6H, Ar-CH₃), 0,99-1,03 (m, 6H, -CH₃); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆) δ 5,8, IR (ν, cm⁻¹): 3055, 2971, 2925, 2868, (C-H валентные колебания), 1651, 1645, 1604, (C=O), 1571,

1545, 1511, 1482, 1463, 1402, 1373, (C=C, C=N, P=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M+H]^+$ рассчитано для $[C_{68}H_{59}N_6O_2P_2]^+$ 1053,4170, найдено 1053,4169.

4,7-диамино-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-ди-п-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (59)

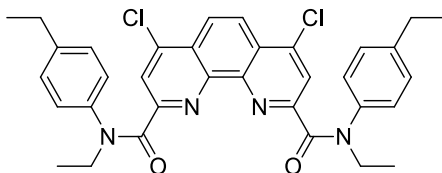


Диамид (58) (21 мг, 0,02 ммоль) растворили в 2,5 мл этанола, после чего добавили 0,5 мл воды, Смесь нагрели до 100°C и перемешивали в течение 150 часов, После окончания реакции (контроль по ЯМР ³¹P), реакцию смесь отфильтровали, твердый остаток промыли

холодным этанолом (3×0,5 мл), затем диэтиловым эфиром (3×0,5 мл), Твердый остаток оставили сушиться при комнатной температуре, Получено 16 мг вещества в виде светлого порошка, Выход 62%, Тпл = 313-315°C, IR (ν , cm^{-1}): 3372, 3298, 3220 (NH₂), 3090, 3063, 2974 (C-H валентные колебания), 1688, 1675 (C=O), 1636 (C-NH₂), 1587, 1561, 1505, 1454 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M+H]^+$ рассчитано для $[C_{32}H_{33}N_6O_2]^+$ 533,2660, найдено 533,2650.

Общая процедура для лигандов 60-65: Раствор соответствующего амина (25 ммоль) и 3,5 мл триэтиламина (25 ммоль) в 10 мл дихлорметана добавляли при -10°C и перемешивании к суспензии 10 ммоль соответствующего дихлорангидрида в 25 мл дихлорметана, Затем реакционной смеси давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 16 ч, Далее реакционную смесь разбавляли 50 мл дихлорметана, промывали водой (2×50 мл), сушили над сульфатом натрия и отгоняли растворитель, Остаток промывали гексаном и, при необходимости, перекристаллизовывали из смеси гексан/этилацетат, После сушки получали продукт в виде белого или слегка окрашенного порошка,

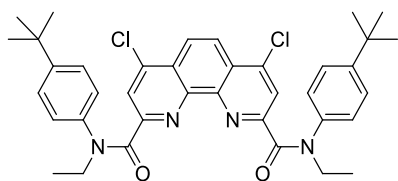
4,7-дихлор-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-бис(4-этилфенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (60)



Выход 69% (4,14 г), белый порошок, Тпл, 193-194°C, Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆): 7,75 (с, 2H), 7,34 (с, 2H), , 7,24 – 7,10 (м, 4H), 6,94 – 6,72 (м, 4H) , 4,08 – 3,87 (м, 4H) , 2,20 – 2,04 (м, 4H), 1,37 – 1,14 (м, 6H), 0,85 – 0,68 (м, 6H); Спектр ЯМР ¹³C

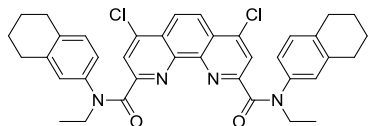
(C₆D₆): 167,3 (C=O), 155,5, 145,8, 143,3, 142,3, 140,3, 129,4,128,6,126,3, 123,3, 123,1, 45,2, 28,4, 15,2, 13,1; ИК-спектр ν/cm^{-1} : 2967, 2932, 2871 (C-H валентные колебания); 1653 (C=O); 1574, 1533, 1510 (C=C, C=N), Масс-спектр: найдено m/z 599,1983 $[M+H]^+$; вычислено для $C_{34}H_{33}Cl_2N_4O_2^+$ 599,1975.

4,7-дихлор-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-бис(4-(трет-бутил)фенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (61)



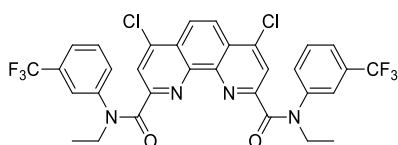
Выход 88% (5,77 г), белый порошок, $T_{пл}$, 202-203°C, 1H ЯМР (C_6D_6) δ , м,д.: 7,75 (с, 2H), 7,38 (с, 2H), 7,30 – 7,17 (м, 4H), 7,16 – 7,04 (м, 4H), 4,21 – 3,93 (м, 4H), 1,38 – 0,71 (м, 25H), ^{13}C ЯМР (C_6D_6) δ , м,д.: 167,2(C=O), 155,4, 150,1, 145,8, 142,3, 140,1, 129,0, 126,2, 123,3, 123,1, 45,3, 34,4, 31,1, 13,2.; ИК (cm^{-1}) 3042, 2967, 2904, 2869 (C-H валентные колебания), 1661, 1645 (C=O), 1573, 1510, 1445 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M+H]^+$ рассчитано для $[C_{38}H_{41}Cl_2N_4O_2]^+$ 655,2597, найдено 655,2602.

4,7-дихлор-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-бис(5,6,7,8-тетрагидронафтален-2-ил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (62)



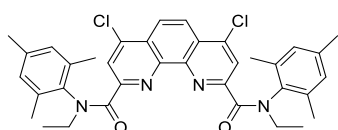
Выход 86% (5,60 г), желтоватый порошок, $T_{пл}$, 226-227°C, 1H ЯМР (C_6D_6) δ , м,д.: 7,81 (с, 2H), 7,20 (д, $J = 9,7$ Гц, 4H), 6,99 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 6,71 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 4,15 – 3,84 (м, 4H), 2,72 – 2,39 (м, 4H), 2,33 – 1,96 (м, 4H), 1,62 – 1,03 (м, 14H), ^{13}C ЯМР (C_6D_6) δ , м,д.: 167,5(C=O), 155,7, 145,7, 142,4, 139,9, 138,1, 136,4, 130,0, 129,7, 126,9, 126,3, 123,3, 122,9, 45,3, 29,5, 28,9, 23,0, 13,2, ИК (cm^{-1}) 2972, 2931, 2859, 2836 (C-H валентные колебания), 1652, 1645 (C=O), 1575, 1533, 1500, 1446 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M+H]^+$ рассчитано для $[C_{38}H_{37}Cl_2N_4O_2]^+$ 651,2292, найдено 651,2289.

4,7-дихлор-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-бис(3-(трифторметил)фенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (63)



Выход 65% (4,41 г), белый порошок, $T_{пл}$, 181-183°C, 1H ЯМР (C_6D_6) δ , м,д.: 8,06 – 7,78 (м, 2H), 7,72 – 7,39 (м, 4H), 7,12 – 6,63 (м, 4H), 4,13 – 3,66 (м, 4H), 1,48 – 1,07 (м, 6H), ^{13}C ЯМР (101 МГц, C_6D_6) δ , м,д.: 166,9 (C=O), 154,67, 145,6, 143,7, 143,3, 132,5, 131,7 (к, $J = 32,7$ Гц), 129,7, 127,0, 125,3 (к, $J = 3,7$ Гц), 124,3 (к, $J = 272$ Гц, CF_3) 123,9, 123,8 (к, $J = 3,8$ Гц), 123,7, 45,7, 13,3, ^{19}F NMR (C_6D_6) δ -62,3, ИК (cm^{-1}) 2971, 2935 (C-H валентные колебания), 1660, 1651 (C=O), 1595, 1537, 1494, 1446 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M+H]^+$ рассчитано для $[C_{32}H_{23}Cl_2F_6N_4O_2]^+$ 679,1091, найдено 679,1097.

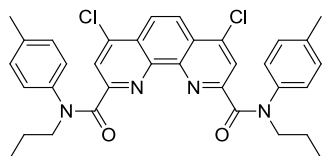
4,7-дихлор-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-димезитил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (64)



Выход 70% (4,39 г), белый порошок, $T_{пл}$, 255-259°C, 1H ЯМР (C_6D_6) δ , м,д.: 7,71 (с, 2H), 7,26 (с, 2H), 6,55 (с, 4H), 3,95 – 3,80 (м, 4H), 2,51 – 2,45 (м, 12H), 1,70 (с, 6H), 1,36 – 1,27 (м, 7H), ^{13}C ЯМР (C_6D_6) δ , м,д.: 168,2(C=O), 155,9, 145,8, 142,1, 137,8, 137,6, 136,9, 129,7, 126,5, 122,9, 121,5, 44,7, 20,7, 19,3, 13,3; ИК (cm^{-1}) 3574, 3511, 2979, 2921 (C-H валентные колебания), 1651,1629

(C=O), 1575, 1531, 1481, 1452 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M+H]^+$ рассчитано для $[C_{36}H_{37}Cl_2N_4O_2]^+$ 627,2287, найдено 627,2289.

4,7-дихлор-N²,N⁹-дипропил-N²,N⁹-ди-*n*-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (65)



Выход 83% (4,97 г), желтый порошок, $T_{пл}$, 198-199°C, 1H ЯМР ($CDCl_3$) δ , м, д.: 7,96 – 7,64 (м, 2H, Ph), 7,58 – 7,39 (м, 2H, Ph), 7,39 – 7,27 (м, 4H, Ph), 7,16 – 6,57 (м, 4H, Phen), 4,20 – 4,00 (м, 4H, CH_2), 2,30 – 1,76 (м, 10H, CH_2), 1,15 – 0,91 (м, 6H, CH_3); ^{13}C NMR (C_6D_6) δ 167,7, 155,6, 145,7, 142,4, 140,3, 137,0, 129,8, 129,3, 126,3, 123,3, 123,1, 51,9, 21,4, 20,8, 11,6; ИК (cm^{-1}) 3047, 2965, 2936, 2875 (C-H валентные колебания), 1645 (C=O), 1575, 1530, 1513, 1455 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M+H]^+$ рассчитано для $[C_{34}H_{33}Cl_2N_4O_2]^+$ 599,1970, найдено 599,1976.

4.4. Синтез комплексных соединений

Общая методика для получения комплексов 1:1, Раствор нитрата лантаноида (0,1 ммоль) в сухом ацетонитриле (1 мл) добавляли по каплям к раствору лиганда (0,1 ммоль) в ацетонитриле (1 мл), После этого смесь перемешивали в течение 15 минут, затем концентрировали в вакууме (~20 Торр) до 1/5 от исходного объема и обрабатывали диэтиловым эфиром (2 мл), Полученный осадок комплекса отфильтровывали, промывали свежей порцией эфира, сушили на воздухе,

(1,10-фенантролин-2,9-диил) бис(пирролидин-1-илметанон) лютеций тринитрат 17•Lu(NO₃)₃, Выход 88,7%, Белый порошок, Тразл, > 340°C; 1H NMR (CD_3CN) δ 8,93 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Phen), 8,59 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Phen), 8,29 (s, 2H, Phen), 4,19 (t, $J = 6,9$ Hz, 4H, Pyr), 3,89 (t, $J = 6,9$ Hz, 4H, Pyr), 2,21 – 2,14 (m, 4H, Pyr) 2,08 – 2,01 (m, 4H, Pyr); ИК (cm^{-1}) 3149, 3069, 2975, 2878 (C-H валентные колебания), 1602 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M + H]^+$ рассчитано для $[C_{22}H_{22}LuN_6O_8]^+$ 673,0902, найдено 673,0886.

N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-ди-*n*-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид европий тринитрат 18•Eu(NO₃)₃ Выход 68%, желтый порошок, $T_{разл.} = 354^\circ C$; 1H NMR (CD_3CN) δ 7,61 – 7,54 (m, 4H, Ar H^{2,6}), 7,34 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H, Ar H^{3,5}), 5,64 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Phen H^{3,8}), 5,58 (s, 2H, Phen H^{5,6}), 3,53 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Phen H^{4,7}), 2,32 (d, $J = 0,7$ Hz, 6H, Ar- CH_3), 2,03 – 1,96 (m, 4H, CH_2-CH_3), -0,21 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H, CH_2-CH_3); ^{13}C NMR (CD_3CN) δ 151,0 (2C, CO), 148,5 (2C, Phen C^{3,8}), 140,8, 140,2, 134,0, 131,7 (2C, Ar C^{3,5}), 128,2 (2C, Ar C^{2,6}), 124,1, 123,6 (2C, Phen C^{5,6}), 102,9, 87,7 (2C, Phen C^{4,7}), 47,2 (2C, CH_2-CH_3), 21,2 (2C, Ar- CH_3), 9,9 (2C, CH_2-CH_3); ИК (cm^{-1}) 3065, 3015, 2980, 2938, 2875 (C-H валентные колебания), 1615, 1595 (C=O), 1558, 1511 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[M-NO_3]^+$ рассчитано для $[C_{32}H_{30}EuN_6O_8]^+$ 779,1332, найдено 779,1368.

(4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(пирролидин-1-илметанон) лютеций тринитрат $29 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, Выход 88,1%, Желтый порошок, Тразл, 240°C; $^1\text{H NMR}$ (CD_3CN) δ 8,62 (s, 2H, Phen), 8,58 (s, 2H, Phen), 4,18 (t, $J = 6,9$ Hz, 4H, Pyr), 3,88 (t, $J = 6,9$ Hz, 4H, Pyr), 2,20 - 2,13 (m, 4H, Pyr), 2,07 - 2,00 (m, 4H, Pyr); ИК (cm^{-1}) 3120, 3083, 2987, 2883 (C-H валентные колебания), 1609 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+$ рассчитано для $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{LuN}_6\text{O}_8]^+$ 741,0122, найдено 741,0122

4,7-дихлор- N^2, N^9 -диэтил- N^2, N^9 -ди-*n*-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид

$23 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, Выход 67%, желтый порошок, $T_{\text{разл.}} = 274^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (CD_3CN) δ 7,64 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H, Ar- $\text{C}^{2,6}$), 7,39 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H, Ar- $\text{C}^{3,5}$), 6,24 (s, 2H, Phen- $\text{H}^{5,6}$), 4,51 (s, 2H, Phen- $\text{H}^{3,8}$), 2,44 (q, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2), 2,35 (s, 6H, Ar- CH_3), 0,04 (t, $J = 6,5$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8,11 (d, $J = 7,6$ Hz, 4H, Ar), 7,54 (d, $J = 7,6$ Hz, 4H, Ar), 6,13 (s, 2H, Phen- $\text{H}^{5,6}$), 4,90 (s, 2H, Phen- $\text{H}^{3,8}$), 3,11 (q, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2), 2,49 (s, 6H, Ar- CH_3), 0,41 (t, $J = 6,5$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3CN) δ 157,5 (2C, Phen- $\text{C}^{2,9}$), 153,3 (2C, CO), 141,2 (2C, Ar- C^4), 141,0 (2C, Phen- $\text{C}^{1,10}$), 134,0 (2C, Ar- C^1), 131,8 (4C, Ar- $\text{C}^{3,5}$), 128,4 (4C, Ar- $\text{C}^{2,6}$), 122,2 (2C, Phen- $\text{C}^{5,6}$), 100,5 (2C, Phen- $\text{C}^{4,6}$), 89,1 (2C, Phen- $\text{C}^{3,8}$), 47,7 (2C, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 21,2 (2C, Ar- CH_3), 10,1 (2C, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); ИК (cm^{-1}) 3109, 3042, 2979, 2937, 2876 (C-H валентные колебания), 1616, 1597 (C=O), 1541, 1510 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ рассчитано для $[\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{EuN}_6\text{O}_8]^+$ 845,0539, найдено 845,0576

4,7-дихлор- N^2, N^9 -диэтил- N^2, N^9 -ди-*n*-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид уранил

динитрат $23 \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, Желтоватый порошок, выход 90,3%, $T_{\text{разл.}} = 195^\circ\text{C}$, $^1\text{H NMR}$ (CD_3CN): δ 8,71 (s, 2H, Phen), 7,64–7,47 (m, 8H, Ar), 7,41 (s, 2H, Phen), 4,68 (q, $J = 7,2$ Hz, 4H, N- CH_2), 2,54 (s, 6H, Ar- CH_3), 1,61 (t, $J = 7,2$ Hz, 6H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3CN): δ 171,4 (C=O), 154,1, 149,0, 148,8, 142,8, 137,5, 132,5, 131,9, 129,6, 128,6, 128,0, 51,8, 21,3, 12,4; ИК (cm^{-1}): 1609, 1584 (C=O), HRMS (ESI-TOF) (m/z) рассчитано для $[\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_7\text{U}]^+$ 902,1868, найдено 902,1837.

4,7-дихлор- N^2, N^9 -диэтил- N^2, N^9 -ди-*n*-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид бис

уранил динитрат $23 \cdot 2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, Раствор уранил динитрата (0,1 ммоль) в сухом ацетонитриле (1 мл) добавляли по каплям к раствору комплекса 1:1 ($23 \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) (0,1 ммоль) в ацетонитриле (1 мл), После этого реакцию смесь концентрировали в вакууме (~20 Торр) до 1/5 от исходного объема и обрабатывали диэтиловым эфиром (2 мл), Полученный осадок комплекса отфильтровывали, промывали свежей порцией эфира, сушили на воздухе, Желтоватый порошок, выход 93,4%, $T_{\text{пл.}}$ 275–278°C, $^1\text{H NMR}$ (CD_3CN) δ 8,71 (s, 2H, Phen), 7,60–7,44 (m, 8H, Ar), 7,39 (s, 2H, Phen), 4,67 (q, $J = 7,2$ Hz, 4H, N- CH_2), 2,54 (s, 6H, Ar- CH_3), 1,60 (t, $J = 7,2$ Hz, 6H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), ИК (cm^{-1}): 1611, 1586 (CO), HRMS (ESI-TOF) (m/z) рассчитано для $[\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_7\text{U}]^+$ 902,1868, найдено 902,1836.

4,7-дихлор-N²,N⁹-диэтил-N²,N⁹-бис(4-(*n*-бутил)фенил)-1,10-фенантролин-2,9-

дикарбоксамид уранил динитрат 24•UO₂(NO₃)₂, Желтоватый порошок, выход 84,5%, T_{разл.} = 165–168°C, ¹H NMR (CD₃CN): δ 8,71 (s, 2H, Phen-H^{5,6}), 7,56–7,51 (m, 8H, Ar), 7,34 (s, 2H, Phen-H^{3,8}), 4,68 (q, J = 7,2 Hz, 4H, NCH₂), 2,83 (t, J = 7,5 Hz, 4H, Ar-CH₂), 1,80–1,62 (m, 4H, CH₂), 1,61 (t, J = 7,2 Hz, 6H, N-CH₂-CH₃), 1,52–1,34 (m, 4H, CH₂), 1,00 (t, J = 7,4 Hz, 6H, CH₃); ¹³C NMR (CD₃CN): δ 171,3 (C=O), 154,0, 148,9, 148,6, 147,7, 137,6, 132,0, 131,8, 129,5, 128,5, 127,9, 51,7, 35,7, 34,4, 22,7, 14,1, 12,3; ИК (см⁻¹): 1611, 1588 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) рассчитано для [C₃₈H₄₀Cl₂N₄O₂UO₂NO₃]⁺ 986,2807, найдено 986,2715.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид лантан

тринитрат 28•La(NO₃)₃, Выход 83,1%, Белый порошок, T_{разл.} 238°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 8,33 (s, 2H, Phen-H^{5,6}), 7,77 (d, ³J_{HF} = 8,8 Hz, 2H, Phen-H^{3,8}), 3,74 – 3,63 (m, 8H, N-CH₂), 1,94 – 1,71 (m, 8H, β-CH₂), 1,43 (p, ³J_{HH} = 7,7 Hz, 8H, γ-CH₂), 1,04 – 0,94 (m, 12H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 167,5 (d, ⁵J_{CF} = 2,5 Hz, C=O), 166,1 (d, J_{CF} = 271,2 Hz, Phen-C^{4,7}), 152,8 (d, ³J_{CF} = 8,3 Hz, Phen-C^{2,9}), 146,8 (d, ³J_{CF} = 5,0 Hz, Phen-C^{1,10'}), 121,6 (d, ³J_{CF} = 2,7 Hz, Phen-C^{5,6}), 121,4 (d, ²J_{CF} = 14,4 Hz, Phen-C^{4,6}), 110,2 (d, ²J_{CF} = 19,3 Hz, Phen-C^{3,8}), 50,4 (N-CH₂), 49,1 (N-CH₂), 30,8 (β-CH₂), 28,9 (β-CH₂), 20,5 (γ-CH₂), 20,1 (γ-CH₂), 13,9 (CH₃), 13,7 (CH₃); ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -100,31 (d, ³J_{HF} = 8,8 Hz); ИК (см⁻¹): 3074, 2957, 2934, 2873 (C-H валентные колебания), 1603 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M + H⁺] рассчитано для C₃₀H₄₀F₂LaN₆O₈⁺ 789,1934, найдено 789,1927.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид неодим

тринитрат 28•Nd(NO₃)₃, Выход 91,0%, Светло-синий порошок, T_{разл.} 237°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 9,70 (d, ³J_{HF} = 8,4 Hz, 2H, Phen-H^{3,8}), 9,50 (s, 2H, Phen-H^{5,6}), 6,33 (m, 4H, N-CH₂), 4,64 (m, 4H, N-CH₂), 3,10 (m, 4H, β-CH₂), 2,47 (s, 4H, β-CH₂), 2,31 (s, 4H, γ-CH₂), 1,59 (m, 4H, γ-CH₂), 1,41 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6H, CH₃), 1,08 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 175,5 (C=O), 163,1 (d, J_{CF} = 276,5 Hz, Phen-C^{4,7}), 161,3 (d, ³J_{CF} = 7,1 Hz, Phen-C^{2,9}), 158,4 (Phen-C^{1,10'}), 136,4 (d, ²J_{CF} = 11,8 Hz, Phen-C^{4,6}), 131,6 (d, ²J_{CF} = 18,8 Hz, Phen-C^{3,8}), 123,9 (Phen-C^{5,6}), 52,9 (N-CH₂), 52,5 (N-CH₂), 31,2 (β-CH₂), 30,4 (β-CH₂), 21,4 (γ-CH₂), 20,3 (γ-CH₂), 14,4 (CH₃), 13,8 (CH₃); ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -99,90 (d, ³J_{FH} = 8,4 Hz), -147,79; ИК (см⁻¹) 3078, 2957, 2934, 2873 (C-H валентные колебания), 1604 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M + H⁺] рассчитано для C₃₀H₄₀F₂N₆NdO₈⁺ 792,1947, найдено 792,1944.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид европий

тринитрат 28•Eu(NO₃)₃, Выход 96,8%, Белый порошок, T_{разл.} 221°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 6,45 (s, 2H, Phen-H^{5,6}), 5,88 (d, ³J_{HF} = 8,9 Hz, 2H, Phen-H^{3,8}), 3,48 – 3,23 (m, 4H, N-CH₂), 2,22 – 2,02 (m, 4H, N-CH₂), 1,69 (m, 4H, β-CH₂), 1,60 – 1,48 (m, 4H, β-CH₂), 1,09 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6H, CH₃), 1,01 – 0,79 (m, 8H, γ-CH₂), 0,69 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 176,8 (d, J_{CF} = 271,8 Hz, Phen-C^{4,7}), 175,4, 151,0 (d, J = 7,1 Hz), 138,7, 123,4 (d, J = 8,8 Hz), 118,0 (d, ³J_{CF} = 2,6

Hz, Phen-C^{5,6}), 94,4 (d, $J = 14,6$ Hz), 72,3 (d, $^2J_{CF} = 18,7$ Hz, Phen-C^{3,8}), 47,8 (N-CH₂), 47,3 (N-CH₂), 31,3 (β-CH₂), 27,8 (β-CH₂), 19,9 (γ-CH₂), 19,7 (γ-CH₂), 13,8 (CH₃), 13,4 (CH₃); ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -100,33 (d, $^3J_{FH} = 8,9$ Hz); ИК (см⁻¹) 3079, 2957, 2934, 2873 (C-H валентные колебания), 1606 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M + H⁺] рассчитано для C₃₀H₄₀EuF₂N₆O₈⁺ 803,2082, найдено 803,2103.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид лютеций тринитрат 28•Lu(NO₃)₃, Выход 77,6%, Белый порошок, Тпл, 138–141°C, Тразл, 205°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 8,25 (s, 2H, Phen-H^{5,6}), 7,80 (d, $^3J_{HF} = 9,0$ Hz, 2H, Phen-H^{3,8}), 3,72 (m, 8H, N-CH₂), 1,97 (m, 4H, β-CH₂), 1,80 (m, 4H, β-CH₂), 1,48 (m, 8H, γ-CH₂), 1,08 (t, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, 6H, CH₃), 1,01 (t, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, 6H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 167,4 (d, $^5J_{CF} = 1,9$ Hz, C=O), 166,7 (d, $J_{CF} = 277,8$ Hz, Phen-C^{4,7}), 150,9 (d, $^3J_{CF} = 7,6$ Hz, Phen-C^{11,10'}, Phen-C^{11,10'}), 145,4 (d, $^3J_{CF} = 9,1$ Hz, Phen-C^{2,9}), 121,9 (Phen-C^{5,6}), 121,3 (d, $^2J_{CF} = 14,7$ Hz, Phen-C^{4',6'}), 111,5 (d, $^2J_{CF} = 20,5$ Hz, Phen-C^{3,8}), 50,8 (N-CH₂), 50,3 (N-CH₂), 30,6 (β-CH₂), 28,4 (β-CH₂), 20,4 (γ-CH₂), 20,1 (γ-CH₂), 13,8 (CH₃), 13,7 (CH₃); ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -97,82 (d, $^3J_{FH} = 9,0$ Hz); ИК (см⁻¹) 3079, 2963, 2935, 2874 (C-H валентные колебания), 1609 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M + H⁺] рассчитано для C₃₀H₄₀F₂LuN₆O₈⁺ 825,2278, найдено 825,2254.

(4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(пирролидин-1-илметанон) лютеций тринитрат 29•Lu(NO₃)₃, Выход 96,8%, Белый порошок, Тразл, 250°C; ¹H NMR (CD₃CN) δ 8,40 (s, 2H, Phen), 8,33 (d, $J = 9,8$ Hz, 2H, Phen), 4,16 (t, $J = 6,9$ Hz, 4H, Pyr), 3,87 (t, $J = 6,9$ Hz, 4H, Pyr), 2,21–2,12 (m, 4H, Pyr), 2,07–1,99 (m, 4H, Pyr); ¹⁹F NMR (376 MHz, Acetonitrile-d₃) δ -99,52 (d, $J = 9,8$ Hz), -103,28; ИК (см⁻¹) 3115, 3087, 2979, 2881 (C-H валентные колебания), 1608 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]⁺ рассчитано для [C₂₂H₂₀F₂LuN₆O₈]⁺ 709,0713, найдено 709,0705.

Оксо комплекс (29)₃Lu₃O₂(NO₃)₅ был получен в соответствии с общей методикой, исходя из 0,2 ммоль 29 и 0,1 ммоль нитрата лютеция, При обработке остатка эфиром было получено 112,8 мг желтоватого порошка, Этот материал использовался для выращивания монокристаллов,

N²,N²-бис(4-бутилфенил)-4,7-дифтор-N²,N⁹-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид лантан тринитрат 31•La(NO₃)₃, Выход 86%, Желтый порошок, Тразл, = 267°C; ¹H NMR (CD₃CN) δ 8,25 – 8,14 (m, 2H, Phen), 7,36 – 7,26 (m, 8H, Ar), 6,91 – 6,68 (m, 2H, Phen), 4,29 – 4,02 (m, 4H, N-CH₂), 2,80 – 2,52 (m, 4H, Alk), 1,67 – 1,18 (m, 18H, Alk), 1,02 – 0,71 (m, 6H, Alk); ¹⁹F NMR (CD₃CN) δ -104,15; IR (ν, см⁻¹) 3080, 2954, 2931, 2859 (C-H валентные колебания), 1614, 1595 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M – (NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₀F₂LaN₆O₈]⁺ 885,1934, найдено 885,1941; [2L+La(NO₃)]²⁺ рассчитано для [C₇₆H₈₀F₄LaN₉O₇]²⁺ 722,7585, найдено 722,7574.

N²,N⁹-бис(4-бутилфенил)-4,7-дифтор-N²,N⁹-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид неодиm тринитрат 31•Nd(NO₃)₃, Выход 88%, Светло-синий порошок, Тразл.= 254°C; ¹H NMR (CD₃CN) δ 9,71 (s, 2H, Phen), 9,08 (d, *J* = 9,6 Hz, 2H, Phen), 7,53 – 7,30 (m, 8H, Ar), 6,90 – 6,65 (m, 4H, N-CH₂), 2,82 (t, *J* = 7,5 Hz, 10H, Alk), 1,72 (p, *J* = 7,6 Hz, 4H, Alk), 1,45 (h, *J* = 7,3 Hz, 4H, Alk), 1,01 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H, Alk); ¹⁹F NMR (CD₃CN) δ -102,30 (d, *J* = 9,6 Hz); IR (ν, cm⁻¹) 3081, 2931, 2860 (C-H валентные колебания), 1614, 1595 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₀F₂NdN₆O₈]⁺ 885,1947, найдено 888,1935; [2L+Nd(NO₃)]²⁺ рассчитано для [C₇₆H₈₀F₄NdN₉O₇]²⁺ 724,2592, найдено 724,2588.

N²,N⁹-бис(4-бутилфенил)-4,7-дифтор-N²,N⁹-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид европий тринитрат 31•Eu(NO₃)₃, Выход 83%, Желтый порошок, Тразл.= 234°C; ¹H NMR (CD₃CN) δ 7,65 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, Ar), 7,39 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, Ar), 6,04 (s, 2H, Phen), 4,21 (d, *J* = 10,2 Hz, 2H, Phen), 2,65 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H, N-CH₂), 2,61 – 2,44 (m, 4H, Alk), 1,58 (p, *J* = 7,6 Hz, 4H, Alk), 1,42 – 1,21 (m, 4H, Alk), 0,89 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H, Alk), 0,23 – -0,04 (m, 6H, Alk); ¹³C NMR (CD₃CN) δ 178,9, 176,2, 151,4, 146,2, 140,4, 134,1, 131,4, 128,5, 123,4, 118,6, 92,5, 73,1, 47,9 (Alk), 35,7 (Alk), 34,1 (Alk), 22,7 (Alk), 14,1 (Alk), 10,2 (Alk); ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₃CN) δ -102,82 (d, *J* = 10,2 Hz); IR (ν, cm⁻¹) 3070, 2952, 2930, 2858 (C-H валентные колебания), 1614, 1594 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₀F₂EuN₆O₈]⁺ 897,2069, найдено 897,2067; [2L+Eu(NO₃)]²⁺ рассчитано для [C₇₆H₈₀F₄EuN₉O₇]²⁺ 728,7652, найдено 728,7643.

N²,N⁹-бис(4-бутилфенил)-4,7-дифтор-N²,N⁹-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид лютеций тринитрат 31•Lu(NO₃)₃, Выход 69%, Желтый порошок, Тразл.= 229°C; ¹⁹F NMR (CD₃CN) δ -101,15 (d, *J* = 6,9 Hz); IR (ν, cm⁻¹) 3081, 2956, 2932, 2871 (C-H валентные колебания), 1615, 1594 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₀F₂LuN₆O₈]⁺ 921,2278, найдено 921,2248; [2L+Lu(NO₃)]²⁺ рассчитано для [C₇₆H₈₀F₄LuN₉O₇]²⁺ 740,7757, найдено 740,7736.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-7-гидрокси-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид лантан тринитрат 35•La(NO₃)₃, Выход 95%, Белый порошок, Тразл, 247°C; ¹H NMR (CD₃CN, 60°C) δ 8,19 (s, 2H, Phen), 7,46 (s, 2H, Phen), 3,90 – 3,49 (m, 8H, 4N-CH₂), 1,88 – 1,71 (m, 8H, 4CH₂), 1,56 – 1,27 (m, 8H, 4CH₂), 1,10 – 0,80 (m, 12H, 4CH₃); ¹³C NMR (CD₃CN, 60°C) δ 171,1 (C-OH), 165,0 (C=O), 152,6 (Phen), 147,4 (Phen), 123,1 (Phen), 122,1 (Phen), 109,8 (Phen), 51,5 (N-CH₂), 49,7 (N-CH₂), 31,7 (CH₂), 30,0 (CH₂), 21,4 (CH₂), 20,9 (CH₂), 14,3 (CH₃), 14,2 (CH₃); IR (ν, cm⁻¹) 3417, 3232 (OH), 3059, 3021, 2962, 2934, 2872 (C-H валентные колебания), 1590 (C=O), 1574, 1472, 1435 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₀H₄₂LaN₆O₁₀]⁺ 785,2021, найдено 785,1935.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-7-гидрокси-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид неодим тринитрат 35•Nd(NO₃)₃, Выход 80%, Белый порошок, Тразл, 221°C; ¹H NMR (CD₃CN) δ 10,97 (s, 2H, Phen), 9,85 (s, 2H, Phen), 7,77 – 7,41 (m, 4H, 2N-CH₂), 5,70 – 5,43 (m, 4H, 2N-CH₂), 3,78 – 3,43 (m, 4H, 2CH₂), 3,13 – 2,90 (m, 4H, 2CH₂), 2,74 – 2,55 (m, 4H, 2CH₂), 1,84 – 1,65 (m, 4H, 2CH₂), 1,48 (t, *J* = 7,2 Hz, 6H, 2CH₃), 1,13 (t, *J* = 7,2 Hz, 6H, 2CH₃); IR (ν, cm⁻¹) 3431 (OH), 3058, 3021, 2960, 2931, 2871 (C-H валентные колебания), 1588 (C=O), 1568, 1539, 1504, 1470, 1464, 1433 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₀H₄₂NdN₆O₁₀]⁺ 788,2035, найдено 788,2094.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-7-гидрокси-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид европий тринитрат 35•Eu(NO₃)₃, Выход 91%, Желтоватый порошок, Тразл, 164°C; IR (ν, cm⁻¹) 3423 (OH), 3086, 2960, 2933, 2871 (C-H валентные колебания), 1573 (C=O), 1540, 1504, 1470, 1456, 1435 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₀H₄₂EuN₆O₁₀]⁺ 799,2170, найдено 799,2138.

N²,N²,N⁹,N⁹-тетрабутил-7-гидрокси-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид лютеций тринитрат 35•Lu(NO₃)₃, Выход 93%, Желтый порошок, Тразл, 163°C; IR (ν, cm⁻¹) 3047, 2959, 2932, 2872 (C-H валентные колебания), 1599 (C=O), 1574, 1505, 1471, 1464, 1435 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₀H₄₂LuN₆O₁₀]⁺ 821,2365, найдено 821,2369.

N²,N⁹-диэтил-7-гидрокси-4-оксо-N²,N⁹-ди-п-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид лантан тринитрат 37•La(NO₃)₃, Выход 84%, Желтый порошок, Тразл = 223°C; IR (ν, cm⁻¹) 3419 (OH), 3073, 3038, 2979, 2937, 2877 (C-H валентные колебания), 1614, 1568 (C=O), 1510, 1455, 1435, 1394 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₂H₃₀LaN₆O₁₀]⁺ 797,1082, найдено 797,1067.

N²,N⁹-диэтил-7-гидрокси-4-оксо-N²,N⁹-ди-п-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид неодим тринитрат 37•Nd(NO₃)₃, Выход 79%, Белый порошок, Тразл 189°C; IR (ν, cm⁻¹) 3468, 3335, 3241 (OH), 3088, 3070, 3979, 2936, 2877 (C-H валентные колебания), 1614, 1568 (C=O), 1510, 1462, 1455, 1440, 1435 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₂H₃₀NdN₆O₁₀]⁺ 800,1096, найдено 800,1013.

N²,N⁹-диэтил-7-гидрокси-4-оксо-N²,N⁹-ди-п-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид европий тринитрат 37•Eu(NO₃)₃, Выход 92%, Желтый порошок, Тразл 192°C; ¹H NMR (CD₃CN) δ 7,70 – 7,22 (m, 8H, Ar), 5,67 – 5,31 (m, 4H, Phen), 3,62 – 3,15 (m, 4H, N-CH₂), 2,45 – 2,32 (m, 6H, CH₃), 0,45 – 0,13 (m, 6H, CH₃); IR (ν, cm⁻¹) 3408 (OH), 3094, 2979, 2936, 2876 (C-H валентные колебания), 1614, 1567 (C=O), 1509, 1456, 1436 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (*m/z*) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₂H₃₀EuN₆O₁₀]⁺ 811,1231, найдено 811,1221.

N²,N⁹-диэтил-7-гидрокси-4-оксо-N²,N⁹-ди-п-толил-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид лютеций тринитрат 37•Lu(NO₃)₃, Выход 97%, Желтый порошок, Тразл 226°C; IR (ν, cm⁻¹) 3384 (OH), 3095, 3065, 2981, 2944, 2878, 2692, 2604 (C-H валентные колебания), 1614, 1569 (C=O), 1509, 1495, 1463, 1456, 1440 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₂H₃₀LuN₆O₁₀]⁺ 833,1426, найдено 833,1397.

N²,N⁹-бис(п-толил)-N²,N⁹-диэтил-7-фтор-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид лантан тринитрат 39•La(NO₃)₃, Выход 72%, Желтый порошок, Тразл.= 194°C; ¹⁹F NMR (CD₃CN) δ -104,90; IR (ν, cm⁻¹) 2956, 2933, 2871 (C-H валентные колебания), 1615, 1596 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₁FLa₆O₉]⁺ 883,1977, найдено 883,1963.

N²,N⁹-бис(п-толил)-N²,N⁹-диэтил-7-фтор-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид неодим тринитрат 39•Nd(NO₃)₃, Выход 84%, Светло-синий порошок, Тразл.= 210°C; ¹⁹F NMR (CD₃CN) δ -103,10; IR (ν, cm⁻¹) 3077, 2956, 2934, 2871 (C-H валентные колебания), 1615, 1596 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₁FNd₆O₉]⁺ 886,1991, найдено 886,1978.

N²,N⁹-бис(п-толил)-N²,N⁹-диэтил-7-фтор-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид европий тринитрат 39•Eu(NO₃)₃, Выход 86%, Желтый порошок, Тразл.= 225°C; ¹⁹F NMR (CD₃CN) δ -104,21; IR (ν, cm⁻¹) 3626 (OH) 3103, 3072, 3033, 2955, 2933, 2871 (C-H валентные колебания), 1614, 1596 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₁FEu₆O₉]⁺ 865,2112, найдено 895,2081; [2L+Eu(NO₃)]²⁺ рассчитано для [C₇₆H₈₂F₂Eu₉O₉]²⁺ 726,7696, найдено 726,7672.

N²,N⁹-бис(п-толил)-N²,N⁹-диэтил-7-фтор-4-оксо-1,4-дигидро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид лютеций тринитрат 39•Lu(NO₃)₃, Выход 94%, Желтый порошок, Тразл.= 235°C; IR (ν, cm⁻¹) 3099, 3076, 2957, 2933, 2871 (C-H валентные колебания), 1615, 1598 (C=O); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M-(NO₃)]⁺ рассчитано для [C₃₈H₄₁FLu₆O₉]⁺ 919,2321, найдено 919,2297.

5. Заключение

1. Разработан эффективный подход для синтеза первых диамидов 4-фтор- и 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диарбоновой кислоты из 4,7-дихлорпроизводных, позволяющий получать эти соединения в одну стадию с выходами до 88%,
2. Исследована реакция нуклеофильного замещения для замещения амидов 4-фтор- и 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диарбоновой кислоты, Показано, что в нее может быть вовлечен широкий круг нуклеофилов, причем данное превращение протекает эффективно и в мягких условиях, На основе этой реакции разработан общий подход и реализован синтез серии дизамещенных диамидов, как симметричного, так и несимметричного строения,
3. Механизм реакции гидролиза на примере замещения Cl и F под действием воды в качестве нуклеофила в условиях кислотного катализа исследован как с помощью ЯМР, так и методом функционала плотности (неэмпирический функционал PBE, TZ-базисы), Показано, что она протекает в протонированных диамидах как кинетически контролируемый процесс с активным участием молекул воды растворителя,
4. Исследована таутомерия 4,7-дигидрокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов, С помощью спектральных и DFT исследований установлено, что эти соединения существуют в растворах в виде наиболее устойчивых оксо-гидрокси-таутомеров, Показано, что при протонировании и при образовании комплексов с катионами эти лиганды переходят дигидрокси-таутомерную форму, Установлено, что оксо форма более энергетически выгодна для несимметричных 4-фтор-7-оксо и 4-амино-7-оксо фенантролиндиамидов,
5. Получен большой ряд новых 2,9-диаминов-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и их 4,7-дихлорзамещённых аналогов, Показано, что наличие атомов хлора оказывает существенное влияние на экстракционные свойства этих диамидов, Обнаружено, что для ряда полученных лигандов достигается высокая селективность разделения Am(III)/Eu(III),
6. Продемонстрировано, что 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диамины проявляют сверхэкстракцию уранилнитрата из азотнокислых сред, Этот факт объяснён способностью образования такими лигандами комплексных соединений стехиометрии L:Me 1:2 $\{[UO_2LNO_3]^+[UO_2(NO_3)_3]^{-}\}$, построенных по принципу тесной ионной пары,
7. Выявлено, что мезитилзамещенные диамины проявляют нетипичную экстракцию по отношению пар Am/La и Am/Ce (высокие $SF_{Am/La}$ и $SF_{Am/Ce}$ по сравнению с остальными фенантролиндиамидами),

6. Приложение А

Спектрофотометрическое титрование диамида **29**

На рисунке А1 показан спектр поглощения, полученного спектрофотометрическим титрованием лиганда **29** тринитратом лантана в растворе сухого ацетонитрила (рисунок А1а), молярные поглощения комплексов свободного лиганда **29** и Eu(III), рассчитанные по спектральной деконволюции (рисунок А1б), и кривая титрования при максимальном поглощении (рисунок А1с),

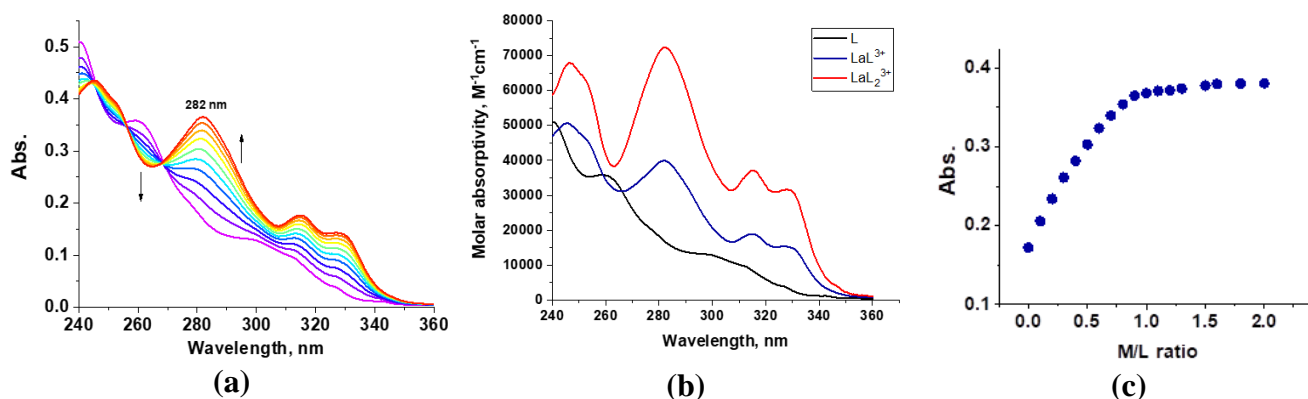


Рисунок А1, Спектрофотометрическое титрование **29** с La^{3+} в CH_3CN : (а) спектр поглощения, (б) рассчитанные молярные коэффициенты поглощения свободного лиганда **29** и комплексов с $\text{La}(\text{III})$ (с) кривая титрования при максимальном поглощении (282 нм),

Все спектры имеют сходные тенденции изменения, С увеличением количества добавляемых ионов металла пик лиганда **29** (~ 260 нм) постепенно уменьшается, и в области 280 нм появляется новый пик, соответствующий комплексу металл-лиганд, Полученные кривые титрования были проанализированы с помощью программы Nyrspes2014,

ЯМР-титрование **30** и **37**

Постепенное добавление раствора тринитрата неодима в CD_3CN к раствору **30** (0,014М) в том же растворителе в диапазоне 0,1-0,9 экв, приводит к постепенному уменьшению интенсивностей сигналов исходного свободного лиганда и образованию сигналов двух новых комплексов со стехиометриями L_2M и LM , Следует отметить, что сигналы свободных лигандов и двух комплексов существенно расширены, заметно смещение пиков протонов фенантролинового ядра и ароматических протонов арильных заместителей (до 1,5 мд), Добавление 1,0 экв, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ приводит к образованию комплекса со стехиометрией 1:1 LM , на этой стадии больше не наблюдаются сигналы свободного лиганда и комплекса L_2M , Дальнейшее добавление соли $\text{Nd}(\text{III})$ приводит к дальнейшему постепенному сдвигу пиков, предполагающему поэтапное образование комплекса LM_2 , При добавлении 2,0 экв, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ сдвиги сигналов протонов $\text{Phen-H}^{3,8}$ и $\text{Phen-H}^{5,6}$ становятся почти равными, Дальнейшее добавление тринитрата неодима приводит к взаимопревращению химических сдвигов

протонов ядра фенантролина, Титрование проводили после добавления 10 экв, Nd(III) после того, как изменения в химических сдвигах стали незначительными, что соответствует комплексу LM₂ (рисунок A2),

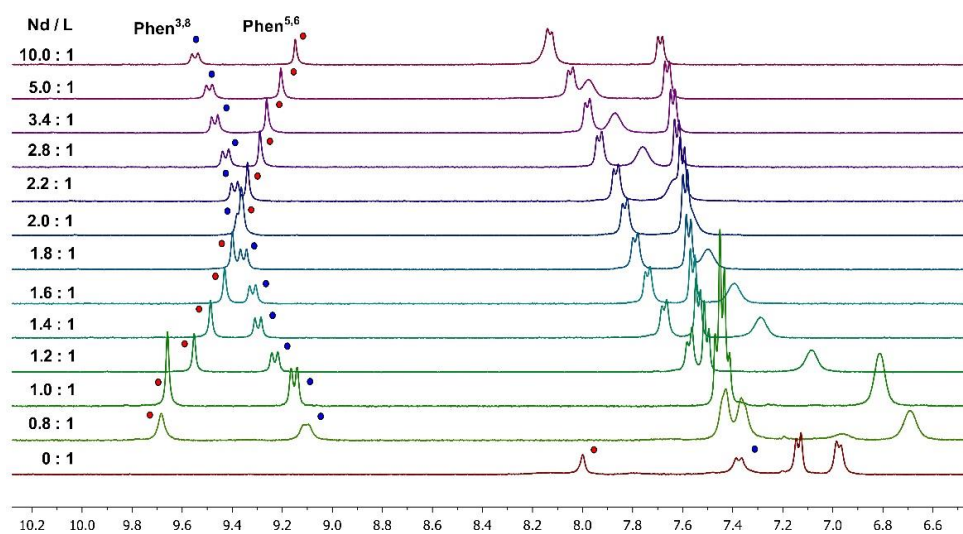


Рисунок A2, Фрагментарные изображения спектров ЯМР ¹H при титровании **30** Nd(H₂O)₆(NO₃)₃ в CD₃CN

Виды спектров ЯМР ¹H (рисунок A3) при титровании **37** Nd(H₂O)₆(NO₃)₃ в CD₃CN аналогично титрованию **30** Nd(H₂O)₆(NO₃)₃, Добавление 1,0 экв, Nd(H₂O)₆(NO₃)₃ приводит к образованию комплекса LM со стехиометрией 1:1, на этой стадии больше не наблюдаются сигналы свободного лиганда и комплекса L₂M, При добавлении 2,0 экв, Nd(NO₃)₃ сдвиги сигналов протонов Phen-H^{3,8} и Phen-H^{5,6} становятся почти равными, Дальнейшее добавление тринитрата неодима приводит к взаимопревращению химических сдвигов протонов ядра фенантролина, Титрование проводилось после добавления 10 экв, Nd(III) после того, как изменения в химических сдвигах стали незначительными в соответствии с комплексом LM₂,

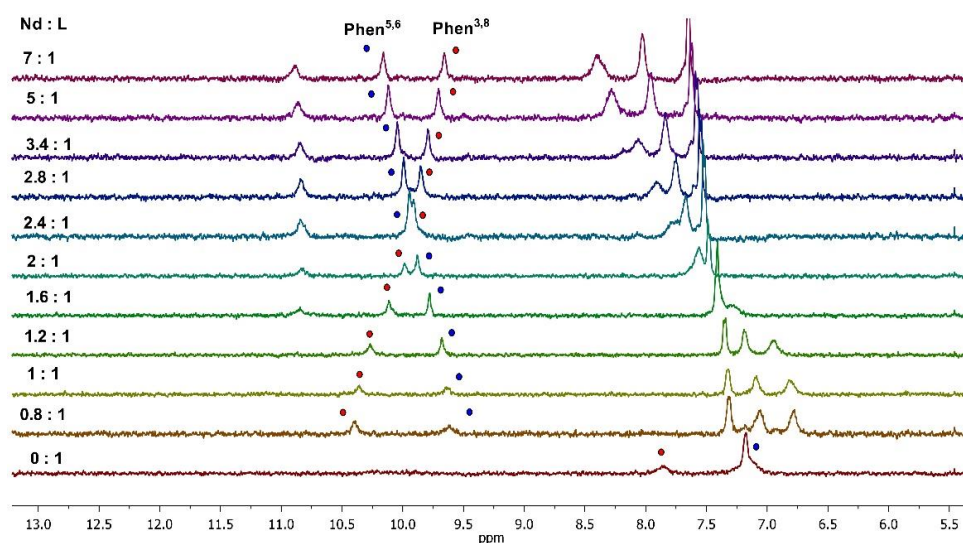


Рисунок A3, Фрагментарные изображения спектров ЯМР ¹H при титровании **37** Nd(H₂O)₆(NO₃)₃ в CD₃CN

Спектрофотометрическое титрование **30** и **40**

Изменения спектрофотометрическое титрование лиганда $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ **30** в спектре поглощения приведены на рисунке А4а-с, Согласно расчетам, были образованы комплексы L_2M , LM , LM_2 , все они обладали максимумом поглощения при 320 нм, Рассчитанные константы стабильности этих комплексов приведены в таблице 7,

При добавлении $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ к лиганду **40** наблюдалось образование комплекса необычной стехиометрии L_5M_4 , который также обладает максимумом при 296 нм (рисунок А4d-f), Можно предположить, что на самом деле эта стехиометрия усреднена для ряда олигомерных комплексов с общей формулой $\text{L}_{n+1}\text{Nd}_n$, которые могут образовываться благодаря наличию двух сайтов связывания лиганда (NCCN-фрагмент 1,10-фенантролина и атом кислорода в заместителе),

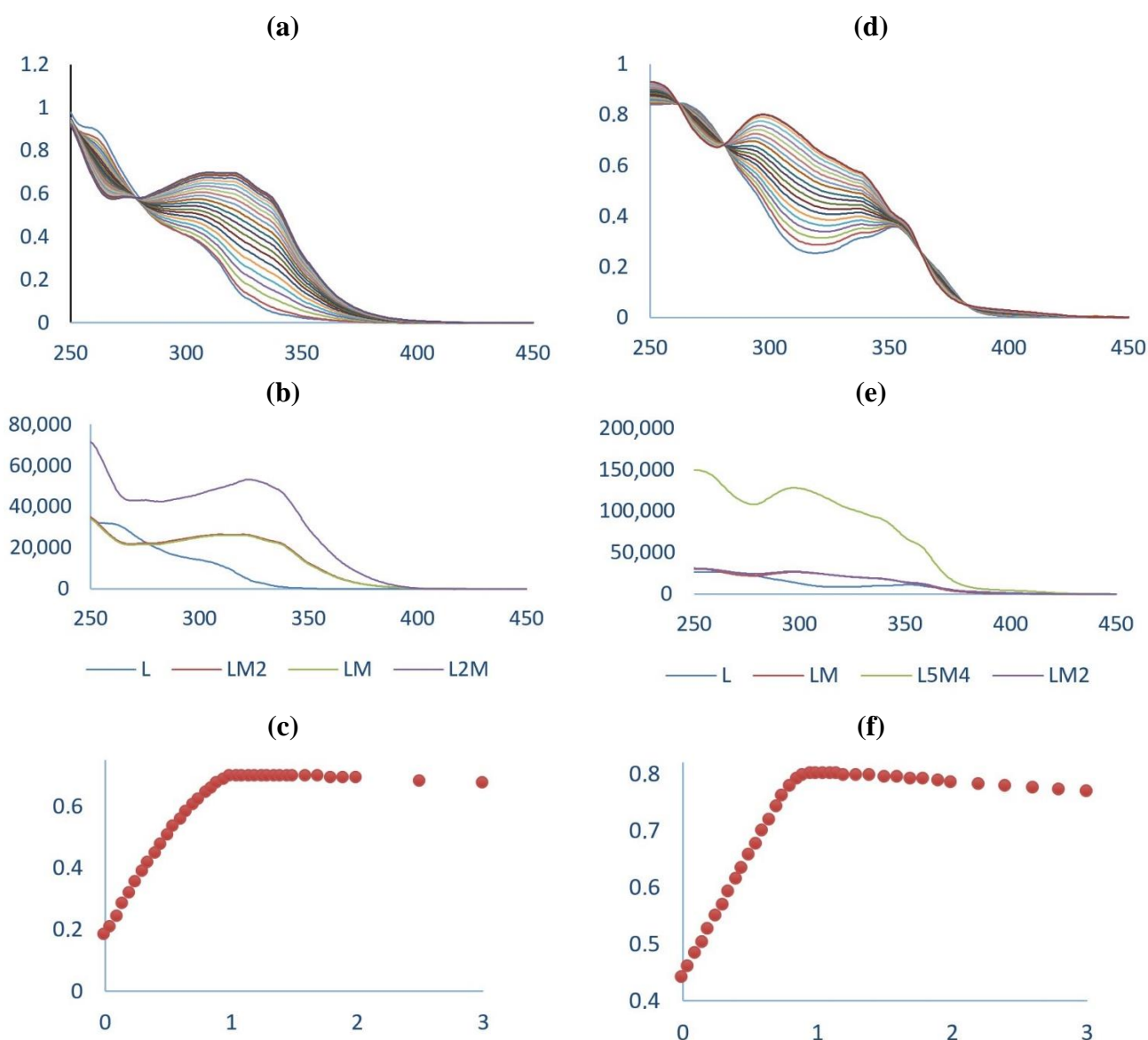


Рисунок А4, (а-с) спектрофотометрическое титрование **30** с раствором $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN , **(d-f)** спектрофотометрическое титрование **40** с раствором $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN ,

Результаты большинства определений констант комплексообразования нитратов лантаноидов с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот, которые проводятся методами спектрофотометрического или ЯМР титрования, удовлетворительно описываются в рамках модели с учетом образования 1:1 комплексов $LM(NO_3)_3$ и 2:1 $L_2M(NO_3)_3$,

Характерной особенностью обеих систем является перегиб кривых титрования при низких концентрациях металла (около 0,1-0,2 экв.) который виден в диапазоне 310-335 нм для **35** и 345-360 нм для **37** (рисунок А5-6),

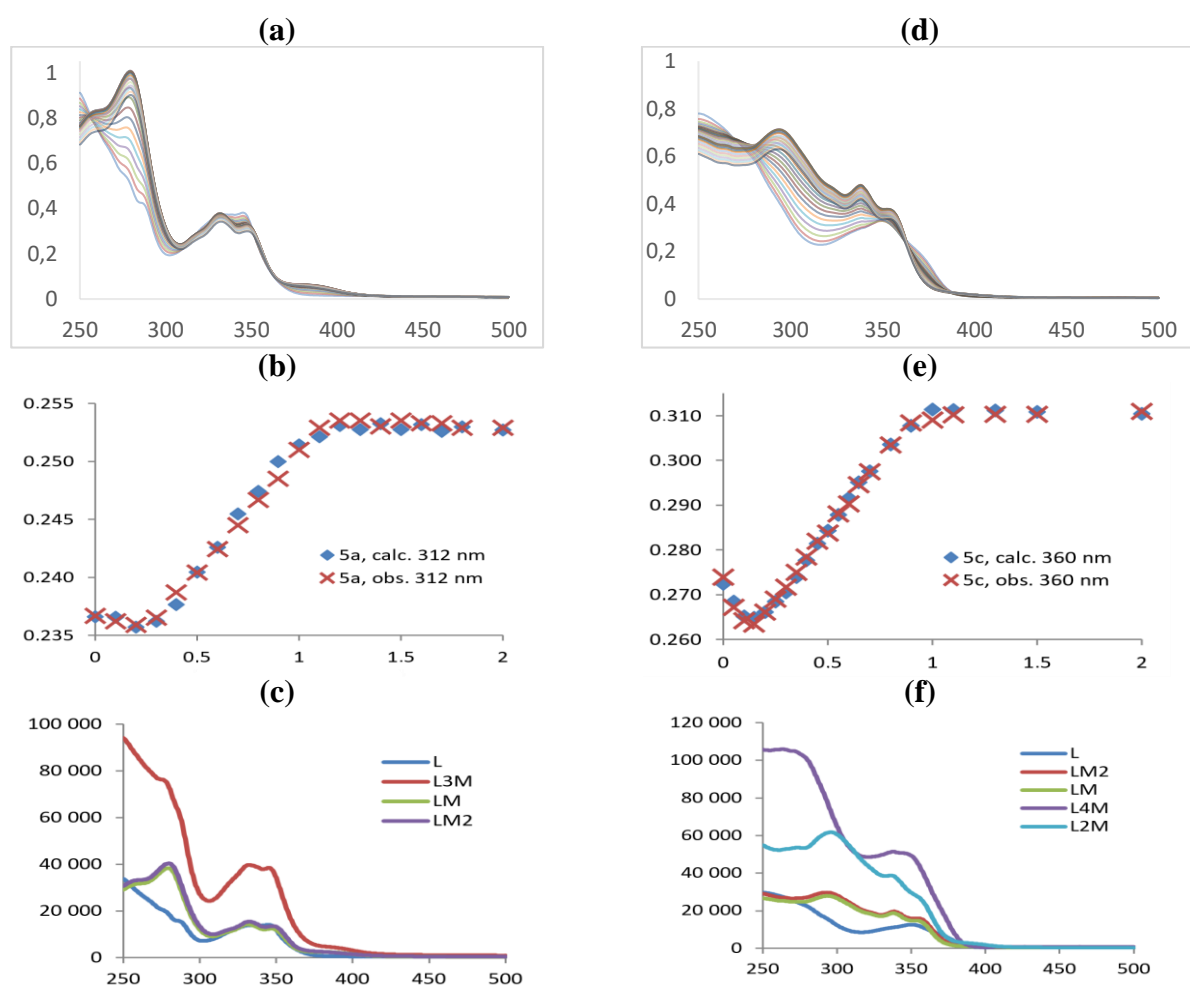


Рисунок А5, (а-с) УФ-титрование **35** с $La(NO_3)_3$ в CH_3CN , (d-f) УФ-титрование **37** с $La(NO_3)_3$ в CH_3CN

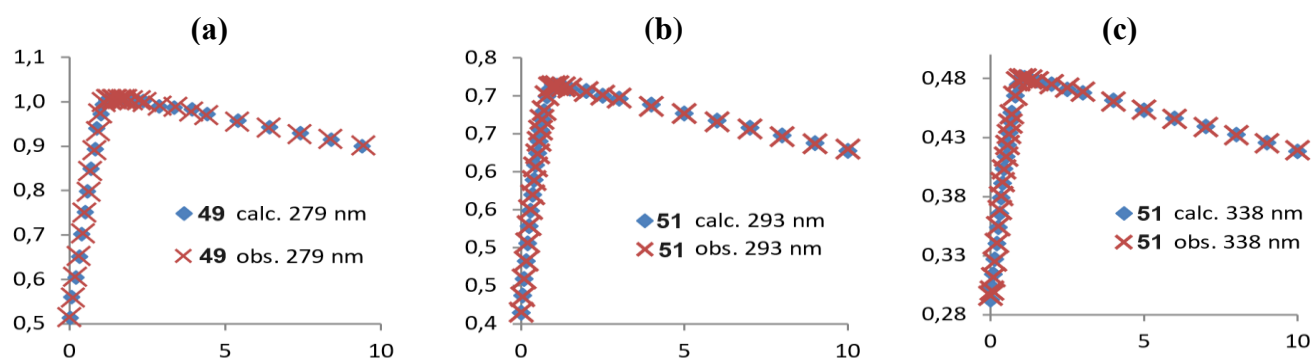


Рисунок А6, а) Кривые титрования **49** с $La(III)$ при 279нм, (b) Кривые титрования **51** с $La(III)$ при 293нм, (c) Кривые титрования **51** с $La(III)$ при 338нм

7. Список литературы

1. Sammes P.G., Yahioğlu G. 1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand // *Chem. Soc. Rev.* – 1994. – V.23. – P.327.
2. Brandt W.W., Dwyer F.P., Gyarfás E.C. Chelate Complexes of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds // *Chem. Rev.* – 1954. – V.54. – P.959.
3. Summers L.A. The Phenanthrolines // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 1978. – V.22. – P.1-69.
4. Luman C.R., Castellano F.N., McCleverty J.A., Meyer T.J., Lever A.B.P. (Eds.) Comprehensive Coordination Chemistry // *Elsevier*, Oxford, UK. – 2004. – V.25.
5. Archer E.M., Galley S.S., Jackson J.A., Shafer J.C. Investigation of f-Element Interactions with Functionalized Diamides of Phenanthroline-Based Ligands // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* – 2023. – V.41. – P.1-44.
6. Manske R.H.F., Kulka M. The Skraup Synthesis of Quinolines // *Organic Reactions.* – 2011. – V.2. – P.59-72.
7. Doebner O., Miller W. Ueber Chinaldinbasen // *Bericht.* – 1883. – V.16. – P.2464–2472.
8. Ghobadi N., Nazari N., Gholamzadeh P. The Friedlander reaction: A powerful strategy for the synthesis of heterocycles // *Adv. Heterocyclic Chem.* – 2020. – V.132. – P.86-134.
9. Weissberger A., Taylor E.C. Jones G. in The chemistry of Heterocyclic Compounds // *John Wiley and Sons*, London. – 1977. – V.32. – P.181.
10. Schmittel M., Ammon H. A Short Synthetic Route to 4,7-Dihalogenated 1,10-Phenanthrolines with Additional Groups in 3,8-Position: Soluble Precursors for Macrocyclic Oligophenanthrolines // *Eur. J. Org. Chem.* – 1998. – V.5. – P.785.
11. Bergstrom F. W. Heterocyclic Nitrogen Compounds. Part IIA. Hexacyclic Compounds: Pyridine, Quinoline, and Isoquinoline // *Chem. Rev.* – 1944. – V.35. – P.156.
12. Blau F. Die Destillation pyridinmonocarbonsaurer Salze // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1888. – V.21. – P.1077–1078.
13. Gerdeissen, Untersuchung des Metaamidochinaldins // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1889. – V.22. – P.244–254
14. Richter F., Smith G. F. Derivatives of 1,10-Phenanthroline // *J. Am. Chem. Soc.* – 1944. – V.66. – P.396–398
15. Smith, C. R. Skraup's Reaction Applied to The Phenylenediamines. Preparation Of The Phenanthrolines And Related Dipyridyls // *J. Am. Chem. Soc.* – 1930. – V.52. – P.397–403
16. Breckenridge J.G., Singer S.A.G. The Preparation of 1,10-Phenanthroline from o-Phenylenediamine // *Canadian journal of research.* – 1947. – V.25 (B). – P.583-584
17. Lu Y., Jahng Y. Preparation of a New Friedländer Synthone, 2,3-Diaminobenzene-1,4-dicarbaldehyde, and Its Application towards Synthesis of 1,10-Phenanthrolines and Related Cyclophane // *Chin. J. Chem.*, – 2019. – V.37. – P.221-225

18. Riesgo E.C., Jin X., Thummel R.P. Introduction of Benzo[h]quinoline and 1,10-Phenanthroline Subunits by Friedländer Methodology // *J. Org. Chem.* – 1996. – V.61. – P.3017–3022
19. Case F. H. Substituted 1,10-Phenanthrolines. IV. Bromo Derivatives // *J. Org. Chem.* – 1951. – V.16. – P.941–945
20. De K., Legros J., Crousse B., Chandrasekaran S., Bonnet-Delpon D. Synthesis of substituted 8-aminoquinolines and phenanthrolines through a Povarov approach // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – V.9. – P.347
21. Chelucci G., Addis D., Baldino S. A new approach to the 1,10-phenanthroline core // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – V. 48. – P.3359–3362
22. Olsen P. M., Ruiz C., Lussier D., Le B. K., Angel N., Smith M., Hwang C., Khatib R., Jenkins J., Adams K., Getcher J., Tham F., Chen Z., Wilson E. H., Eichler J. F. Synthesis, characterization, and antitumor activity of unusual pseudo five coordinate gold(III) complexes: Distinct cytotoxic mechanism or expensive ligand delivery systems? // *J. Inorg. Biochem.* – 2014. – V. 141. – P.121-131
23. Ustynyuk Yu.A., Borisova N.E., Babain V.A., Gloriov I.P., Manuilov A.Y., Kalmykov S.N., Alyapyshev M.Yu., Tkachenko L.I., Kenf E.V., Ustynyuk N.A. N,N'-Dialkyl-N,N'-diaryl-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamides as donor ligands for separation of rare earth elements with a high and unusual selectivity. DFT computational and experimental studies // *Chem. Commun.* – 2015. – V.51 (35). – P.7466 – 7469
24. Thiele S., Malmgaard-Clausen M., Engel-Andreasen J., Steen A., Rummel P.C., Nielsen M.C., Rosenkilde M.M. Modulation in Selectivity and Allosteric Properties of Small-Molecule Ligands for CC-Chemokine Receptors // *J. Med. Chem.* – 2012. – V.55(18). – P.8164–8177
25. Case F. H., Sasin R. Substituted 1,10-Phenanthrolines. Viii. 2- And 3-Phenyl Derivatives // *J. Org. Chem.* – 1955. – V.20. – P.1330–1336
26. Case F. H., Catino S., Scholnick F. Substituted 1,10-Phenanthrolines. Vi. Chloro Derivatives // *J. Org. Chem.* – 1954. – V.19. – P.31–36
27. Gladiali S., Pinna L., Delogu G., De Martin S., Zassinovich G., Mestroni G. Optically active phenanthrolines in asymmetric catalysis. III. Highly efficient enantioselective transfer hydrogenation of acetophenone by chiral rhodium/3-alkyl phenanthroline catalysts // *Tetrahedron: Asymmetry* – 1990. – V.1. – P.635–648
28. Case F.H. Substituted 1,10-Phenanthrolines. I. The Synthesis of Certain Mono- and Polymethyl-1,10-phenanthrolines // *J. Am. Chem. Soc.*, – 1948. – V.70. – P.3994
29. Lüdtkke C., Haupt A., Wozniak M., Kulak N. Synthesis of fluorine-containing 1,10-phenanthrolines using mild versions of Skraup and Doebner-von Miller reactions // *J. Fluorine Chem.* – 2017. – V.193. – P.98-105

30. Cheng Y., Han X., Ouyang H., Rao Y. A new practical approach towards the synthesis of unsymmetric and symmetric 1,10-phenanthroline derivatives at room temperature // *Chem. Commun.*, – 2012. – V.48. – P.2906–2908
31. Wu F., Thummel R.P. Ru(II) complexes of crowded delocalized diimine ligands // *Inorg. Chim. Acta* – 2002. – V.327. – P.26–30
32. Thummel R. P. The synthesis and properties of organized polyaza cavity-shaped molecules // *Tetrahedron* – 1991. – V.47. – P.6851–6886
33. Dennison G.H., White J.M., Johnston M.R. Efficient access to Unsymmetrically 3-Substituted-1,10-Phenanthrolines via Microwave Assisted Friedländer Condensation with Aldehydes. // *ChemistrySelect* – 2016. – V.1. – P.6434–6437
34. Hung C.Y., Wang T.L., Shi Z., Thummel R. P. A Friedländer approach to novel 1,10-phenanthrolines and their use as ligands for Ru(II) and Cu(I) // *Tetrahedron* – 1994. – V.50. – P.10685–10692
35. Jahng Y., Thummel R.P., Bott S.G. Formation of Ruthenium(II) Complexes with Unsymmetrical Terdentate Ligands // *Inorg. Chem.* – 1997. – V.36. – P.3133
36. Abrahamsson M., Becker H.C., Hammarström L., Bonnefous C., Chamchoumis C., Thummel R.P. Six-Membered Ring Chelate Complexes of Ru(II): Structural and Photophysical Effects // *Inorg. Chem.* – 2007. – V.46. – P.10354
37. Hu Y.Z., Wilson M.H., Zong R., Bonnefous C., McMillin D.R., Thummel R.P. A luminescent Pt(II) complex with a terpyridine-like ligand involving a six-membered chelate ring // *Dalton Trans.* – 2005. – V.354
38. Zong R., Wang D., Hammitt R., Thummel R.P. Synthetic Approaches to Polypyridyl Bridging Ligands with Proximal Multidentate Binding Sites // *J. Org. Chem.* – 2006. – V.71. – P.167
39. Juris A., Prodi L., Harriman A., Ziessel R., Hissler M., El-ghayoury A., Wu F., Riesgo E.C., Thummel R.P. Mono- and Dinuclear Ruthenium(II) and Osmium(II) Polypyridine Complexes Built around Spiro-Bridged Bis(phenanthroline) Ligands: Synthesis, Electrochemistry, and Photophysics // *Inorg. Chem.* – 2000. – V.39. – P.3590
40. Chouai L., Wu F., Jang Y., Thummel R.P. Pyrene-Bridged Bis(phenanthroline) Ligands and Their Dinuclear Ruthenium(II) Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – V.15. – P.2774
41. Brown D., Zong R., Thummel R.P. Ru^{II} Complexes of Bis(1,10-phenanthroline-2-yl)diazines // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V.16. – P.3269
42. Bark T., Thummel R.P. [1,10]-Phenanthroline-2-yl Ketones and Their Coordination Chemistry // *Inorg. Chem.* – 2005. – V.44. – P.8733
43. Zong R., Thummel R.P. 2,2';9',2''-Ter[1,10]phenanthroline // *Inorg. Chem.* – 2005. – V.44. – P.5984
44. Singh A.N., Thummel R.P. 1,5-Naphthyridine As a New Linker for the Construction of Bridging Ligands and Their Corresponding Ru(II) Complexes // *Inorg. Chem.* – 2009. – V.48. – P.6459

45. Gladiali S., Chelucci G., Soccolini F., Delogu G., Chessa G. Optically active phenanthrolines in asymmetric catalysis // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V.370. – P.285–294
46. Snyder H.R., Freier H.E. Some Substituted 1,10-Phenanthrolines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1946. – V.68. – P.1320–1322
47. Corey E.J., Borrer A.L., Foglia T. Transformations in the 1,10-Phenanthroline Series // *J. Org. Chem.* – 1965. – V.30. – P.288
48. Sun W.H., Jie S., Zhang S., Zhang W., Song Y., Ma H. Iron Complexes Bearing 2-Imino-1,10-phenanthrolinyl Ligands as Highly Active Catalysts for Ethylene Oligomerization // *Organometallics*, – 2006. – V.25. – P.666-677
49. Krapcho A. P., Lanza, J. B. Improved synthesis of 2-chloro- and 2, 9-dichloro-1, 10-phenanthrolines // *Organic Preparations and Procedures International*, – 2007. – V.39(6). – P.603–608
50. Sun W.H., Zhang S., Jie S., Zhang W., Li Y., Ma H., Chen J., Wedeking K., Frölich R. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies of nickel complexes bearing 2-imino-1,10-phenanthrolines // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V.691. – P.4196
51. Pelletier J.D.A., Champouret Y.D.M., Cadarso J., Clowes L., Gañete M., Singh K., Thanarajasingham V., Solan G.A. Electronically variable imino-phenanthrolinyl-cobalt complexes; synthesis, structures and ethylene oligomerisation studies // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V.691. – P.4114
52. Demko Z.P., Sharpless K.B. Preparation of 5-Substituted 1H-Tetrazoles from Nitriles in Water // *J. Org. Chem.* – 2001. – V.66. – P.7945
53. Zhang W., Liu T., Yuan M., Wang Z.M., Gao S. Spin Crossover in a Series of Iron(II) Complexes of 2-(2-Alkyl-2H-tetrazol-5-yl)-1,10-phenanthroline: Effects of Alkyl Side Chain, Solvent, and Anion // *Inorg. Chem.* – 2007. – V.46. – P.2541
54. Dietrick-Buchecker C. O., Marnot P. A., Sauvage J. P. Direct synthesis of disubstituted aromatic polyimine chelates // *Tetrahedron Lett.* – 1982. – V.23(50). – P.5291–5294
55. Sauvage J.P., Dietrich-Buchecker C.O. Molecular Catenanes. Rotaxanes and Knots // *A Journey through the Worlds of Molecular Topology*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, – 1999
56. Pun S.N., Chung W.H., Lam K.M., Guo P., Chan P.H., Wong K.Y., Che C.M., Chen T.Y., Peng S.M. Iron(I) complexes of 2,9-bis(2-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline (H₂dophen) as electrocatalysts for carbon dioxide reduction. X-Ray crystal structures of [Fe(dophen)Cl]₂·2HCON(CH₃)₂ and [Fe(dophen)(N-MeIm)₂]ClO₄ (N-MeIm = 1-methylimidazole) // *Dalton Trans.*, – 2002. – P.575
57. Feng M., Chan K.S. Synthesis and Reactivity of Nonbridged Metal–Metal Bonded Rhodium and Iridium Phenanthroline-Based N₂O₂ Dimers // *Organometallics* – 2002. – V.21. – P.2743

58. Lin Y.Y., Chan S.C., Chan M.C.W., Hou Y.J., Zhu N., Che C.M., Liu Y., Wang Y. Structural, Photophysical, and Electrophosphorescent Properties of Platinum(II) Complexes Supported by Tetradentate N₂O₂ Chelates // *Chem. Eur. J.* – 2003. – V.9. – P.1263
59. Klein Gebbink R.J.M., Watanabe M., Pratt R.C., Stack T.D. Oxidatively robust monophenolate-copper(II) complexes as potential models of galactose oxidase // *Chem. Commun.* – 2003. – P.630
60. Bardwell D.A., Crossley J.G., Jeffery J.C., Orpen A.G., Psillakis E., Tilley E.E.M., Ward M.D. A study of crystal packing in a series of closely related square-planar palladium(II) and platinum(II) complexes // *Polyhedron* – 1994. – V.13. – P.2291
61. Plummer J.M., Weitgenant J.A., Noll B.C., Lauther J.W., Wiest O., Helquist P. Synthesis, Structure, and Metal Complexation Behavior of a New Type of Functionalized Chiral Phenanthroline Derivative // *J. Org. Chem.* – 2008. – V.73. – P.3911
62. Accorsi G., Listorti A., Yoosaf K., Armaroli N. 1,10-phenanthrolines: versatile building blocks for luminescent molecules, materials and metal complexes // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V.38. – P.1690
63. Yamada M., Nakamura Y., Kuroda S., Shima I. Synthesis of 2,9-Dichloro-1,10-phenanthroline from N,N'-Annelated Phenanthroline diones. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – V.63. – P.2710
64. Cody J., Dennison J., Gilmore J., VanDerveer D.G., Henary M.M., Gabrielli A., Sherrill C.D., Zhang Y., Pan C.P., Burda C., Fahrni C.J. X-ray Structures, Photophysical Characterization, and Computational Analysis of Geometrically Constrained Copper(I)-Phenanthroline Complexes // *Inorg. Chem.* – 2003. – V.42. – P.4918
65. Zong R., Thummel R.P. 2,9-Di-(2'-pyridyl)-1,10-phenanthroline: A Tetradentate Ligand for Ru(II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V.126. – P.10800
66. Zhang G., Zong R., Tseng H.W., Thummel R.P. Ru(II) Complexes of Tetradentate Ligands Related to 2,9-Di(pyrid-2-yl)-1,10-phenanthroline // *Inorg. Chem.* – 2008. – V.47 (3). – P.990-998
67. Li G.L., Wu S.Q., Zhang L.F., Wang Z., Ouyang Z.W., Ni Z.H., Su S.Q., Yao Z.S., Li J.Q., Sato O. Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in an Octacoordinated Fe(II) Complex with Pseudo-D_{2d} Symmetry: Magnetic, HF-EPR, and theoretical Investigations // *Inorg. Chem.* – 2017. – V.56. – P.8018–8025
68. Liu B., Pan S., Liu B., Chen W., Di-, Tri-, and Tetranuclear Copper(I) Complexes of Phenanthroline-Linked Dicarbene Ligands // *Inorg. Chem.* – 2014. – V.53. – P.10485–10497
69. Toyota S., Woods C. R., Benaglia M., Siegel J. S. Synthesis of Unsymmetrical 2,8- and 2,9-Dihalo-1,10-phenanthrolines and Derivatives // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V.39. – P.2697-2700
70. Krapcho A.P., Sparapani S. Facile Acidic Hydrolysis and Displacement Reactions of 2-Chloro and 2,9-Dichloro-1,10-phenanthroline // *J. Heterocycl. Chem.* – 2008. – V.45. – P.1167

71. Loren J.C., Siegel J.S. Synthesis and Fluorescence Properties of Manisyl-Substituted Terpyridine, Bipyridine, and Phenanthroline // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2001. – V.40. – P.754
72. Klosterman J.K., Linden A., Siegel J.S. Synthesis of aryl-substituted 2-pyridyl-1,10-phenanthrolines; a series of oriented terpyridine analogues // *Org. Biomol. Chem.* – 2008. – V.6. – P.2755
73. Chandler C.J., Deady L.W., Reiss A. Synthesis of some 2,9-disubstituted-1,10-phenanthrolines // *J. Heterocycl. Chem.* – 1981. – V.18. – P.599
74. Newkome G.R., Theriot K.J., Gupta V.K., Fronczek F.R., Baker G.R. Mono- α -functionalization of 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline // *J. Org. Chem.* – 1989. – V.54. – P.1766
75. Beer R.H., Jimenez J., Drago R.S. Syntheses of 2,9-bis(halomethyl-1,10-phenanthrolines: potential robust ligands for metal oxidation catalysts // *J. Org. Chem.* – 1993. – V.58. – P.1746
76. Bernhard S., Takada K., Jenkins D., Abruña H.D. Redox Induced Reversible Structural Transformations of Dimeric and Polymeric Phenanthroline-Based Copper Chelates // *Inorg. Chem.* – 2002. – V.41. – P.765
77. Listorti A., Accorsi G., Rio Y., Armaroli N., Moudam O., Gégout A., Delavoux-Nicot B., Holler M., Nierengarten J.F. Heteroleptic Copper(I) Complexes Coupled with Methano[60]fullerene: Synthesis, Electrochemistry, and Photophysics // *Inorg. Chem.* – 2008. – V.47. – P.6254
78. Quici S., Cavazzini M., Marzanni G., Accorsi G., Armaroli N., Ventura B., Barigelletti F. Visible and Near-Infrared Intense Luminescence from Water-Soluble Lanthanide [Tb(III), Eu(III), Sm(III), Dy(III), Pr(III), Ho(III), Yb(III), Nd(III), Er(III)] Complexes // *Inorg. Chem.* – 2005. – V.44. – P.529
79. Masood Md.A., Hodgson D.J. Synthesis and characterization of the multidentate ligand 2,9-bis(N-pyrazolylmethyl)-1,10-phenanthroline (bpmp) and its copper(I) and copper(II) complexes // *Inorg. Chem.* – 1993. – V.32. – P.4839
80. Masood Md.A., Storr T., Stack T.D.P. Synthesis, characterization and copper chemistry of a non-symmetric phenanthroline ligand: 2-Methyl-9-(3,5-dimethyl-N-pyrazolylmethyl)-1,10-phenanthroline // *Inorg. Chim. Acta*, – 2008. – V.361. – P.1142
81. Ambrosi G., Formica M., Fusi V., Giorgi L., Guerri A., Micheloni M., Paoli P., Pontellini R., Rossi P. A New Branched Phenanthroline Derivative Ligand: Synthesis, Solution Chemistry, and Crystal Structures of Copper(II) and Zinc(II) Complexes // *Inorg. Chem.* – 2007. – V.46. – P.4737
82. Arca M., Bencini A., Berni E., Caltagirone C., Devillanova F.A., Isaia F., Garau A., Giorgi C., Lippolis V., Perra A., Tei L., Valtancoli B. Coordination Properties of New Bis(1,4,7-triazacyclononane) Ligands: A Highly Active Dizinc Complex in Phosphate Diester Hydrolysis // *Inorg. Chem.* – 2003. – V.42. – P.6929

83. Iranzo O., Elmer T., Richard J.P., Morrow J.R. Cooperativity between Metal Ions in the Cleavage of Phosphate Diesters and RNA by Dinuclear Zn(II) Catalysts // *Inorg. Chem.* – 2003. – V.42. – P.7737
84. Ziessel R., Hissler M., Ulrich G. Synthesis of Polydentate Acyclic and Macrocyclic Polyamine Ligands Bearing 2,2'-Bipyridine or 2,2'-Bipyridine N,N'-Dioxide Moieties // *Synthesis* – 1998. – P.1339
85. Zhang M., Zhang S., Hao P., Jie S., Sun W.H., Li P., Lu X. Nickel Complexes Bearing 2-(Benzimidazol-2-yl)-1,10-phenanthrolines: Synthesis, Characterization and Their Catalytic Behavior Toward Ethylene Oligomerization // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – P.3816
86. Case F.H. The preparation of 1,2,4-Triazines and 1,2,4-Triazolines from substituted carboxamide hydrazones // *J. Heterocycl. Chem.* – 1970. – V.7. – P.1001
87. Pabst G.R., Pfüller O.C., Sauer J. The new and simple 'LEGO' system: Its application for the synthesis of 6-oligopyridyl-1,5,12-triazatriphenylenes // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V.39. – P.8825
88. Pabst G.R., Pfüller O.C., Sauer J. The new and simple 'LEGO' system: Synthesis and reactions of ruthenium(II) complexes // *Tetrahedron* – 1999. – V.55. – P.8045
89. Chao H., Yang G., Xue G.Q., Li H., Zang H., Williams I.D., Ji L.N., Chen X.M., Li X.Y. Ruthenium(II) complexes containing novel asymmetric tridentate ligands: synthesis, structure, electrochemical and spectroscopic properties // *Dalton Trans.* – 2001. – P.1326
90. Carcelli M., Corazzari G., Ianelli S., Pelizzi G., Solinas C. Synthesis and characterization of new lanthanide complexes with hexadentate hydrazonic ligands // *Inorg. Chim. Acta* – 2003. – V.353. – P.310
91. Carcelli M., Ianelli S., Pelagatti P., Pelizzi G., Rogolino D., Solinas C., Tegoni M. Synthesis and characterization of new lanthanide complexes with hexadentate hydrazonic ligands // *Inorg. Chim. Acta* – 2005. – V.358. – P.903
92. Garas A.M.S., Vagg R.S. Synthesis of some novel derivatives of 1,10-phenanthroline // *J. Heterocycl. Chem.* – 2000. – V.37. – P.151
93. Selva Kumar R., Ashok Kumar S. K. Highly selective phenanthroline based light-up fluorescent probe for monitoring Zr(IV) in aqueous medium // *Inorganic Chemistry Commun.* – 2021. – V.125. – P.108406
94. R, S. K. Kumar, S. K. A., Vijayakrishna K., Sivaramakrishna A., Brahmmananda Rao C. V. S., Sivaraman N., Sahoo, S. K. Development of the Smartphone-Assisted Colorimetric Detection of Thorium by Using New Schiff's Base and Its Applications to Real Time Samples // *Inorg. Chem.* – 2018. – V.57(24). – P.15270–15279
95. Galletta M., Scaravaggi S., Macerata E., Famulari A., Mele A., Panzeri W., Sansone F., Casnati A., Mariani M. 2,9-Dicarbonyl-1,10-phenanthroline derivatives with an unprecedented

- Am(III)/Eu(III) selectivity under highly acidic conditions // *Dalton Trans.* – 2013. – V.42. – P.16930–16938
96. Laventine D.M., Afsar A., Hudson M.J., Harwood L.M. Tuning the solubilities of bistriazinylphenanthroline ligands (BTPPhens) and their complexes // *Heterocycles.* – 2012. – V.86(2) . – P.1419 – 1429
97. Higginson M. A., Kyle N. D., Marsden O. J., Thompson P., Livens F. R., Sarah L. Heath, Synthesis of functionalised BTPhen derivatives –effects on solubility and americium extraction // *Dalton Trans.* – 2015. – V.44. – P.16547–16552
98. Kobayashi T., Suzuki S., Shiwaku H., Yaita T. Crystal Structure of N-Methyl-N-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide // *X-ray Struct. Anal. On.* – 2012. – V.28. – P.77–78
99. Simonnet M., Kobayashi T., Shimojo K., Yokoyama K., Yaita T. Study on Phenanthroline Carboxamide for Lanthanide Separation: Influence of Amide Substituents // *Inorg. Chem.* – 2021. – V.60. – P.13409–13418
100. Drommi M., Rulmont C., Esmieu C., Hureau C. Hybrid Bis-Histidine Phenanthroline-Based Ligands to Lessen A β -Bound Cu ROS Production: An Illustration of Cu(I) Significance // *Molecules* – 2021. – V.26. – P.7630
101. Tzalis D., Tor Y., Failla S., Siegel J.S. Simple one-step synthesis of 3-bromo- and 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline: Fundamental building blocks in the design of metal chelates // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V.36. – P.3489
102. Boldron C.; Pitié M.; Meunier B. Simple and Efficient Syntheses of 1,10-Phenanthrolines Substituted at C3 or C3 and C8 by Methoxy or Hydroxy Groups // *Synlett* – 2001. – V.10. – P.1629–1631
103. Mitrofanov A.; Bessmertnykh Lemeune A.; Stern C.; Guilard R.; Gulyukina N.; Beletskaya I. Palladium-Catalyzed Synthesis of Mono- and Diphosphorylated 1,10-Phenanthrolines // *Synthesis* – 2012. – V.44(24) . – P.3805–3810
104. Koiti A.; Hiroaki E.; Gou M.; Takuji O. Bridging Nanogap Electrodes by In Situ Electropolymerization of a Bis(terthiophenylphenanthroline)ruthenium Complex // *Chem. Eur. J* – 2004. – V.10(13). – P.3331–3340
105. Larsen M.A.; Oeschger R.J.; Hartwig J.F. Effect of Ligand Structure on the Electron-Density and Activity of Iridium Catalysts for the Borylation of Alkanes // *ACS Catalysis* – 2020. – V.10. – P.3415–3424
106. Wang L., You W., Huang W., Wang C., You X.Z. Alteration of Molecular Conformations, Coordination Modes, and Architectures for a Novel 3,8-Diimidazol-1,10-phenanthroline Compound in the Construction of Cadmium(II) and Zinc(II) Homochiral Coordination Polymers Involving an Auxiliary Chiral Camphorate Ligand // *Inorg. Chem.* – 2009. – V.48(10) . – P.4295

107. Tzalis D., Tor Y. Tuning the Electronic Properties of Phenanthroline Ligands: 3,8-Bis(arylethynyl)-1,10-Phenanthrolines and their Ru(II) Complexes // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V.36. – P.6017
108. Joshi H.S., Jamshidi R., Tor Y. Conjugated 1,10-Phenanthrolines as Tunable Fluorophores // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1999. – V.38. – P.2721
109. Ponce J.; Arroyo C.R.; Tatay S.; Frisenda R.; Gaviña P.; Aravena D.; Ruiz E.; Zant H.S.J.; Coronado E. Effect of Metal Complexation on the Conductance of Single-Molecular Wires Measured at Room Temperature. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V.136(23). – P.8314–8322
110. Bonnet S., Collin J.P., Sauvage J.P. Synthesis and Photochemistry of a Two-Position Ru(terpy)(phen)(L)²⁺ Scorpionate Complex // *Inorg. Chem.* – 2006. – V.45. – P.4024
111. Madeja V.K. Über eine verbesserte Methode zur Darstellung 0- bzw. p-substituierter Methyl-1,10-Phenanthroline // *J. Prak. Chem.* – 1962. – V.17(1-2). – P.1-120
112. Rothfuss H., Knçfel N.D., Tzvetkova P., Michenfelder N. C., Baraban S., Unterreiner A.N., Roesky P. W., Barner-Kowollik C. Phenanthroline—A Versatile Ligand for Advanced Functional Polymeric Materials // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V.24. – P.17475 – 17486
113. Markees D.G. The Synthesis of Some 1, 8-Phenanthrolines and Related Compounds // *Helv. Chim. Acta* – 1983. – V.66. – P.620
114. Terry T.J., Dubois G., Murphy A., Stack T.D.P. Site Isolation and Epoxidation Reactivity of a Templated Ferrous Bis(phenanthroline) Site in Porous Silica // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2007. – V.46. – P.945
115. Terry T.J., Stack T.D.P. Covalent Heterogenization of a Discrete Mn(II) Bis-Phen Complex by a Metal-Template/Metal-Exchange Method: An Epoxidation Catalyst with Enhanced Reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130. – P.4945
116. M. Levis, U. Lüning, M. Müller, M. Schmittel, C. Wöhrle, Z. Naturforsch., Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) Complexes. Influence of 4,7-Donor Substitution on the Redox Potential // *Z. Naturforschung B* – 1994. – V.49. – P.675
117. Schmittel M., Ganz A. Synthesis of 4,7-Disubstituted Phenanthrolines as Key Building Blocks for the First Preparation of Macrocyclic Mono- and Bisphenanthrolines with exo-Coordination Sites // *Synth. Lett.* – 1997. – P.710
118. Schmittel M., Ammon H. Synthesis and Spectroscopy of New Iron(ii) Complexes of 4,7-Bis(aza-crown ether)-phenanthrolines with Unusual Complexation Properties // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – V.6. – P.687
119. Schmittel M., Ammon H., Wöhrle C. Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) Complexes - Broad Variation of the Redox Potential by 4,7-Substitution at the Phenanthroline Ligands // *Chem. Ber.* – 1995. – V.128. – P.845

120. Pomeranc D., Heitz V., Chambron J.C., Sauvage J.P. Octahedral Fe(II) and Ru(II) Complexes Based on a New Bis 1,10-Phenanthroline Ligand That Imposes a Well Defined Axis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V.123. – P.12215
121. Goze C., Chambron J.C., Heitz V., Pomeranc D., Salom-Roig X.J., Sauvage J.P., Morales A. F., Barigelletti F. Long-Lived MLCT Excited States-Ru^{II} Complexes with a Helical Bis-Phen Ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – P.3752
122. Mooney D.T.; Donkin B.D.T.; Demirel N.; Moore P.R.; Lee A.L. Direct C–H Functionalization of Phenanthrolines: Metal- and Light-Free Dicarbamoylations // *J. Org. Chem.* – 2021. – V.86(23). – P.17282-17293
123. Borisova N.E., Kostin A.A., Reshetova M.D., Lyssenko K.A., Belova E.V., Myasoedov B.F. The structurally rigid tetradentate N,N',O,O'-ligands based on phenanthroline for binding of f-elements: The substituents vs. structures of the complexes // *Inorg. Chim. Acta* – 2018. – V.478. – P.148–154
124. Zarubin D. N., Bushkov N. S., Lavrov H. V., Dolgushin F. M., Ustynyuk N. A., Ustynyuk Yu. A. 4,7-Di-n-butoxy-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide: a Tetradentate Ligand Featuring Excellent Solubility in Nonpolar Media // *Ineos Open* – 2019. – V.2 (4) . – P.130–133
125. Shen Y., Sullivan B.P. A Versatile Preparative Route to 5-Substituted-1,10-Phenanthroline Ligands via 1,10-Phenanthroline 5,6-Epoxy // *Inorg. Chem.* – 1995. – V.34. – P.6235
126. Ohata J., Vohidov F., Aliyan A., Huang K., Marti´A. A., Ball Z.T. Luminogenic iridium azide complexes // *Chem. Commun.* – 2015. – V.51. – P.15192—15195
127. Binnemans K., Lenaerts P., Driesen K., Görller-Walrand C. A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)europium(III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol–gel glass // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V.14. – P.191
128. Bolger J., Gourdon A., Ishow E., Launay J.P. Mononuclear and Binuclear Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes // *Inorg. Chem.* – 1996. – V.35. – P.2937
129. Bodige S., MacDonnell F.M. Synthesis of Free and Ruthenium Coordinated 5,6-Diamino- 1,10-phenanthroline // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V.38. – P.8159
130. Stumper A., Pilz T. D., Schaub M., Görls H., Sorsche D., Peuntinger K., Guldi D., Rau S. Efficient Access to 5-Bromo- and 5,6-Dibromophenanthroline Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V.32. – P.3799-3810
131. Paw W., Eisenberg R. Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of Dipyridocatecholate Complexes of Platinum // *Inorg. Chem.* – 1997. – V.36. – P.2287
132. Lauria T., Slator C., McKee V., Meller M., Stazzoni S., Crisp A. L., Carell T., Kellett A. A Click Chemistry Approach to Developing Molecularly Targeted DNA Scissors // *Chem. Eur. J.* – 2020. – V.26. – P.16782 – 16792

133. Higgins B., DeGraff B.A., Demas J.N. Luminescent Transition Metal Complexes as Sensors: Structural Effects on pH Response // *Inorg. Chem.* – 2005. – V.44. – P.6662
134. Sanfilippo C., Nicolosi G. Lipase-catalysed kinetic resolution as the key step in the synthesis of a new class of optically active 5,6-trans-9,10-dihydrophenanthroline derivatives // *Tetrahedron: Asymmetry* – 2008. – V.19(18). – P. 2171-2176
135. Riklin M., Tran D., Bu X., Laverman L.E., Ford P.C. The synthesis of the ligand 5-bis[2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)ethyl]amine-1,10-phenanthroline and of its ruthenium(II) and rhenium(I) complexes. Binuclear species with Cu(I) and some photophysical properties // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2001. – V.12. – P.1813
136. Shu L., Pyo S., Rivera J., Echegoyen L. Synthesis and electrochemical properties of a new C₆₀-phenanthroline derivative and its dimeric complex with silver // *Inorg. Chim. Acta* – 1999. – V.292. – P.34
137. Merrill D., Hancock R.D. Metal ion selectivities of the highly preorganized tetradentate ligand 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide with lanthanide(III) ions and some actinide ions // *Radiochim. Acta.* – 2011. – V.99. – P.161–166
138. Alyapyshev M., Ashina J., Dar'in D., Kenf E., Kirsanov D., Tkachenko L., Legin A., Starova G., Babain V. 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamides as ligands for separation and sensing of hazardous metals // *RSC Adv.* – 2016. – V.6. – P.68642-68652
139. Kaur N., Alreja P. A novel 1,10-phenanthroline based chemosensor for differential metal ion sensing and constructing molecular logic gates // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – V.56(1) . – P.182–186
140. Alreja P., Saini D., Gautam S. S., Navneet, Kaur N. Novel 1,10-phenanthroline - di-2-picolyamine scaffold as a selective chemosensor for copper and cyanide ions // *Inorg. Chem. Comm.* – 2016. – V.70. – P.125–128
141. Gorai S., Ghosh A., Chakraborty S., Retailleau P., Ghanty T.K., Patro B.S., Mula S. , Fluorescent Cu²⁺ sensor based on phenanthroline-BODIPY conjugate: A mechanistic study // *Dyes and Pigments* – 2022. – V.203. – P.110343
142. Rais D., Gould I. R., Vilar R., White A. J. P., Williams D. J. (2004). Structural and Theoretical Studies of New Ruthenium-Amidato Complexes with Phenanthroline Ligands Containing H-Bonding Groups // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V.9. – P.1865–1872
143. Shao J., Qiao Y.H., Lin H., Lin H.K. A turn-on fluorescent anion receptor based on N,N'-di-β-naphthyl-1,10-phenanthroline-2,9-diamide // *J. Luminescence* – 2008. – V.128(12) . – P.1985–1988
144. Loiseau F., Pietro C.D., Serroni S., Campagna S., Licciardello A., Manfredi A., Pozzi G., Quici S. A New Polytopic Bis-diazacrown-ether-polypyridine Ligand and Its Complexes with Zn(II) Salts and Mononuclear and Dendritic Ru(II) Precursors. Synthesis, Absorption Spectra, Redox Behavior, and Luminescence Properties // *Inorg. Chem.* – 2001. – V.40. – P.6901-6909

145. Krapcho A. P., Ali A. Synthesis of 2,9-diacyl-1, 10-phenanthrolines // *J. Heterocycl. Chem* – 2004. – V.41. – P.795
146. Yang X.F., Liu Y., Tao W.Q., Wang S., Ren P., Yang S.L., Yuan L.Y., Tang H.B., Chai Z.F, Shi W.Q. Lipophilic phenanthroline diamide ligands in 1-octanol for separation of Am(III) from Eu(III) // *J. Envir. Chem. Eng.* – 2022. – V.10(5). – P.108401
147. Ren P., Huang P., Yang X., Zou Y., Tao W., Yang S., Liu Y., Wu Q., Yuan L., Chai Z., Shi W., Hydrophilic Sulfonated 2,9-Diamide-1,10-phenanthroline Endowed with a Highly Effective Ligand for Separation of Americium(III) from Europium(III): Extraction, Spectroscopy, and Density Functional Theory Calculations // *Inorg. Chem.* – 2021. – V.60 (1). – P.357–365
148. Meng, R., Xu, L., Yang, X., Sun, M., Xu, C., Borisova, N. E., Xiao, C. Influence of a N-Heterocyclic Core on the Binding Capability of N,O-Hybrid Diamide Ligands toward Trivalent Lanthanides and Actinides // *Inorg. Chem.* – 2021. – V.60(12) . – P.8754–8764
149. Wang S., Wang C., Yang X., Yu J., Tao W., Yang S., Ren P., Yuan L., Chai Z., Shi W. Selective Separation of Am(III)/Eu(III) by the QL-DAPhen Ligand under High Acidity: Extraction, Spectroscopy, and Theoretical Calculations // *Inorg. Chem.* – 2021. – V.60(24). – P.19110–19119
150. Chen B., Liu J., Lv L., Yang L., Luo S., Yang Y., Peng S. Complexation of Lanthanides with N,N,N',N'-Tetramethylamide Derivatives of Bipyridinedicarboxylic Acid and Phenanthrolinedicarboxylic Acid: Thermodynamics and Coordination Modes // *Inorg. Chem.* – 2019. – V.58 (11). – P.7416-7425
151. Tsutsui N., Ban Y., Suzuki H., Nakase M., Ito S., Inaba Y., Matsumura T., Takeshita K. Effects of Diluents on the Separation of Minor Actinides from Lanthanides with Tetradodecyl-1,10-Phenanthroline-2,9-Diamide from Nitric Acid Medium // *Anal. Sci.* – 2020. – V.36(2). – P.241–246
152. Xiao C.L., Wang C.Z., Yuan L.Y., Li B., He H., Wang S., Shi W.Q. Excellent Selectivity for Actinides with a Tetradentate 2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline Ligand in Highly Acidic Solution: A Hard–Soft Donor Combined Strategy // *Inorg. Chem.* – 2014. – V.53(3) . – P.1712–1720
153. Meng T., Liu T., Qin Q., Chen Z., Zou H.H., Wang K., Liang F. Mitochondria-localizing dicarbohydrazide Ln complexes and their mechanism of in vitro anticancer activity // *Dalton Trans.* – 2020. – V.49. – P.4404
154. Lempert P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Khult E.K., Nelyubina Yu.V., Isakovskaya K.L., Roznyatovsky V.A., Glorizov I.P., Tarasevich B.N., Aldoshin A.S., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Ustynyuk Yu.A., Nenajdenko V.G., 2-Methylpyrrolidine derived 1,10-phenanthroline-2,9-diamides: promising extractants for Am(III)/Ln(III) separation // *Inorg. Chem. Front.* – 2022. – V.9. – P.4402-4412

155. Alyapyshev, M., Babain, V., Tkachenko, L., Kenf, E., Voronaev, I., Dar'in, D., P. Matveev, V. Petrov, S. Kalmykov, Ustynyuk, Y. Extraction of actinides with heterocyclic dicarboxamides // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* – 2018. – V.316(2) . – P.419–428
156. Yang X., Li F., Ren P., Yuan L., Liu K., Geng J., Tang H., Chai Z., Shi W. Selective separation between UO_2^{2+} and Pu^{4+} by novel tetradentate chelate phenanthroline diamide ligand in 1-octanol // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – V.277. – P.119521
157. Yuan L.Y., Zhu L., Xiao C.L., Wu Q.Y., Zhang N., Yu J.P., Chai Z.F., Shi W.Q. Large-Pore 3D Cubic Mesoporous (KIT-6) Hybrid Bearing a Hard–Soft Donor Combined Ligand for Enhancing U(VI) Capture: An Experimental and Theoretical Investigation // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2017. – V.9. – P.3774–3784
158. Patent EP0068875A2 –1983. Hinshaw Jerald Clyde, Toner John Luke, Reynolds George Arthur Applicant: Eastman Kodak Company
159. Duan L., Fan J., Tian D., Yan Q., Zhang X., Li P., Xu C., Wang L. A novel and versatile precursor for the synthesis of highly preorganized tetradentate ligands based on phenanthroline and their binding properties towards lanthanides(III) ions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2022. – V.647(20) . – P.129089
160. Tian D., Liu Y., Kang Y., Zhao Y., Li P., Xu C., Wang L. A Simple yet Efficient Hydrophilic Phenanthroline-Based Ligand for Selective Am(III) Separation under High Acidity // *ACS Cent. Sci.* – 2023. – V.9. – P.1642–1649
161. Jansone-Popova S., Ivanov A.S., Bryantsev V. S., Sloop F. V., Custelcean Jr., R., Popovs I., Dekarske M.M., Moyer B.A. Bis-lactam-1,10-phenanthroline (BLPhen), a New Type of Preorganized Mixed N,O-Donor Ligand That Separates Am(III) over Eu(III) with Exceptionally High Efficiency // *Inorg. Chem.* – 2017. – V.56(10). – P.5911–5917
162. Gude L., Fernandez M.J., Grant K.B., Lorent A. Syntheses and copper(II)-dependent DNA photocleavage by acridine and anthracene 1,10-phenanthroline conjugate systems // *Org. Biomol. Chem.* – 2005. – V.3. – P.1856–1862
163. Lempert P.S., Matveev P.I., Yatsenko A.V., Evsiunina M.V., Petrov V.S., Tarasevich B.N., Roznyatovsky V.A., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Zhokhov S.S., Solov'ev V.P., Aslanov L.A., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G., Ustyniuk Yu.A. The impact of alicyclic substituents on the extraction ability of new family of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides // *RSC Adv.* – 2020. – V.10. – P.26022-26033
164. Makrlík E., Vaňura P., Selucký P., Babain V., Dar'in D., Alyapyshev M. N,N,N',N'-Tetrabutyl-1,10-Phenanthroline-2,9-Dicarboxamide as Very Effective Extraction Agent for Trivalent Europium and Americium // *Acta Chim. Slov.* – 2017. – V.64. – P.582–589
165. Liu Y., Wang C.Z., Wu Q.Y., Lan J.H., Chai Z.F., Liu Q., Shi W.Q. Theoretical Prediction of the Potential Applications of Phenanthroline Derivatives in Separation of Transplutonium Elements // *Inorg. Chem.* – 2020. – V.59(16) . – P.11469–11480

166. Li Y., Yang X., Ren P., Sun T., Shi W., Wang J., Chen J., Xu C. Substituent Effect on the Selective Separation and Complexation of Trivalent Americium and Lanthanides by N,O-Hybrid 2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline Ligands in Ionic Liquid // *Inorg. Chem.* – 2021. – V.60. – P.5131–5139
167. Lempert P.S., Evsiunina M.V., Nelyubina Y.V., Isakovskaya K.L., Khrustalev V.N., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Matveev P.I., Ustynyuk Yu.A., Nenajdenko V.G. Significant Impact of Lanthanide Contraction on the Structure of the Phenanthroline Complexes // *Mendeleev Commun.* – 2021. – V.31 (6) . – P.853
168. Yuan T., Xiong S., Shen X. Coordination of Actinide Single Ions to Deformed Graphdiyne: Strategy on Essential Separation Processes in Nuclear Fuel Cycle // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2020. – V.59. – P.17719–17725
169. Herbst R.S., Baron P., Nilsson M. Standard and Advanced Separation: PUREX Processes for Nuclear Fuel Reprocessing. // *Adv. Sep. Tech. Nucl. Fuel Reprocess. Radioact. Waste Treat.* – 2011. – P.141–175
170. Taylor R. The Chemical Basis for Separating Recycling Materials by Hydro-Processes // *Encycl. Nucl. Energy* – 2021. – P.450–464
171. Coddinng J.W., Haas W.O., Heumann F.K. Tributyl Phosphate–Hydrocarbon Systems Organizing Equilibrium Data // *Ind. Eng. Chem.* – 1958. – V.50. – P.145–152
172. Miguiritchian M., Chareyre L., Sorel C., Bisel I., Baron P., Masson M. Development of the GANEX Process for the Reprocessing of Gen IV Spent Nuclear Fuels. – 2008
173. Lyseid A.T., Adnet J.M., Bourg S., Carrott M., Ekberg C., Galán H., Geist A., Guilbaud P., Miguiritchian M., Modolo G., Rhodes C., Wilden A., Taylor R. An Overview of Solvent Extraction Processes Developed in Europe for Advanced Nuclear Fuel Recycling, Part 2, Homogeneous Recycling // *Sep. Sci. Technol.* – 2022. – V.57. – P.1724–1744
174. Bodansky D. Nuclear Energy: Principles, Practices, and Prospects // 217 ISBN 9780387269313
175. Salvatores M., Palmiotti G. Radioactive Waste Partitioning and Transmutation within Advanced Fuel Cycles: Achievements and Challenges. // *Progress in Particle and Nuclear Physics* – 2011. – V.66 (1). – P.144–166
176. Taylor R. Reprocessing and recycling of spent nuclear fuel // *Woodhead publishing series in Energy, Elsevier.* – 2015. – P.79
177. Alyapyshev M. Y., Babain V. A., Ustynyuk Yu. A. Recovery of minor actinides from high-level wastes: modern trends // *Russ. Chem. Rev.* – 2016. – V.85. – P.943–961
178. Maher C. J. Current headend technologies and future developments in the reprocessing of spent nuclear fuels // *Elsevier Ltd.* – 2015. – P.93–124
179. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V.46. – P.7229–7273

180. Kolarik Z. Complexation and separation of lanthanides(III) and actinides(III) by heterocyclic N-donors in solutions // *Chem. Rev.* – 2008. – V.108. – P.4208–4252
181. Ekberg C., Fermvik A., Retegan T., Skarnemark G., Foreman M.R.S., Hudson M.J., Englund S., Nilsson M. An overview and historical look back at the solvent extraction using nitrogen donor ligands to extract and separate An(III) from Ln(III) // *Radiochim. Acta* – 2008. – V.96. – P.225–233,
182. Panak P.J., Geist A. Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands // *Chem. Rev.* – 2013. – V.113. – P.1199–1236
183. Hudson M.J., Harwood L.M., Laventine D.M., Lewis F.W. Use of soft heterocyclic N-donor ligands to separate actinides and lanthanides // *Inorg. Chem.* – 2013. – V.52. – P.3414–3428
184. Afsar A., Westwood J., Distler P., Harwood L. M., Mohan S., John J., Davis F.J. Separation of Am(III), Cm(III) and Eu(III) by electro-spun polystyrene-immobilized CyMe4-BTPPhen // *Tetrahedron* – 2018. – V.74. – P.5258-5262
185. Yang Y., Liu J., Yang L., Li K., Zhang H., Luo S., Rao L. Probing the difference in covalence by enthalpy measurements: a new heterocyclic N-donor ligand for actinide/lanthanide separation // *Dalton Trans.* – 2015. – V.44. – P.8959
186. Edwards A.C., Wagner C., Geist A., Burton N.A., Sharrad C. A., Adams R. W., Pritchard R.G., Panak P.J., Whitehead R.C., Harwood L.M. Exploring electronic effects on the partitioning of actinides(III) from lanthanides(III) using functionalized bis-triazinyl phenanthroline ligands // *Dalton Trans.* – 2016. – V.45. – P.18102
187. Sasaki Y., Kitatsuji Y., Tsubata Y., Sugo Y., Morita Y. Separation of Am, Cm and lanthanides by solvent extraction with hydrophilic and lipophilic organic ligands // *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.* – 2011. – V.18. – P.93–101
188. Sasaki Y., Tsubata Y., Kitatsuji Y., Sugo Y., Shirasu N., Morita Y. Novel extractant, NTAamide, and its combination with TEDGA for mutual separation of Am/Cm/Ln // *Solv. Extr. Ion Exch.* – 2014. – V.32. – P.179–188
189. Suzuki H., Tsubata Y., Kurosawa T., Sagawa H., Matsumura T. Continuous extraction and separation of Am(III) and Cm(III) using a highly practical diamide amine extractant // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 2017. – V.54. – P.1163–1167
190. Ban Y., Suzuki H., Hotoku S., Tsutsui N., Tsubata Y., Matsumura T. Minor actinides separation by N, N, N', N', N'', N''-hexaethyl nitrilotriacetamide (HONTA) using mixer-settler extractors in a hot cell // *Solv. Extr. Ion Exch.* – 2019. – V.37. – P.489–499
191. Kaneko M., Suzuki H., Matsumura T. Theoretical elucidation of Am (III)/Cm (III) separation mechanism with diamide-type ligands using relativistic density functional theory calculation // *Inorg. Chem.* – 2018. – V.57. – P.14513–14523

192. Wang Z., Wang J., Ding S., Liu Y., Zhang L., Song L., Chen Z., Yang X., Wang X. Non-heterocyclic N-donor ligands of nitrilotriacetamide for Am³⁺/Eu³⁺ separation // *Sep. Purif. Technol.* – 2019. – V.210. – P.107–116
193. Matveev P., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N., Petrov V. Solvent extraction systems for mutual separation of Am (III) and Cm (III) from nitric acid solutions. A review of recent state-of-the-art // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2021. – V.39. – P.679–713
194. Alyapyshev M., Babain V., Kirsanov D. Isolation and Purification of Actinides Using N, O-Hybrid Donor Ligands for Closing the Nuclear Fuel Cycle // *Energies* – 2022. – V.15. – P.7380
195. Baron P., Cornet S.M., Collins E.D., DeAngelis G., Del Cul G., Fedorov Yu., Glatz J.P., Ignatiev V., Inoue T., Khaperskaya A., Kim I.T., Kormilitsyn M., Koyama T., Law J.D., Lee H.S., Minato K., Morita Y., Uhlř J., Warin D., Taylor R.J. A review of separation processes proposed for advanced fuel cycles based on technology readiness level assessments // *Progress in Nuclear Energy* – 2019. – V.117. – P.103091
196. Bisson J., Berthon C., Berthon L., Boubals N., Dubreuil D., Charbonnel M.C. Effect of the structure of Amido-polynitrogen Molecules on the complexation of Actinides // *Procedia Chem.* – 2012. – V.7. – P.13–19
197. Bisson J., Dehaut J., Charbonnel M.C., Guillaneux D., Miguirditchian M., Marie C., Boubals N., Dutech G., Pipelier M., Blot V. et al. 1, 10-phenantroline and non-symmetrical 1, 3, 5-triazine dipicolinamide-based ligands for group Actinide extraction // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V.20. – P.7819–7829
198. Wu H., Wu Q.Y., Wang C.Z., Lan J.H., Liu Z.R., Chaia Z.F., Shi W.Q. Theoretical insights into the separation of Am(III) over Eu(III) with PhenBHPPA // *Dalton Trans.* – 2015. – V.44. – P.16737–16745
199. Bryantsev V.S., Hay B.P. Theoretical prediction of Am(III)/Eu(III) selectivity to aid the design of actinide-lanthanide separation agents // *Dalton Trans.* – 2015. – V.44. – P.7935–7942
200. Karslyan Y., Sloop F.V., Delmau L.H., Moyer B.A., Popovs I., Paulenova A., Jansone-Popova S. Sequestration of trivalent americium and lanthanide nitrates with bis-lactam-1, 10-phenanthroline ligand in a hydrocarbon solvent // *RSC Adv.* – 2019. – V.9. – P.26537–2654
201. Healy M.R., Ivanov A.S., Karslyan Y., Bryantsev V.S., Moyer B.A., Jansone-Popova S. Efficient separation of light lanthanides (III) by using bis-lactam phenanthroline ligands // *Chem. Eur. J.* – 2019. – V.25. – P.6326–6331
202. Reddy T.D.N., Ivanov A.S., Driscoll D.M., Jansone-Popova S., Jiang D.E. Atomistic Insights into Structure and Dynamics of Neodymium (III) Complexation with a Bis-lactam Phenanthroline Ligand in the Organic Phase // *ACS Omega* – 2022. – V.7. – P.21317–21324
203. Xu L., Pu N., Li Y., Wei P., Sun T., Xiao C., Xu C. Selective separation and complexation of trivalent actinide and lanthanide by a tetradentate soft–hard donor ligand: Solvent extraction, spectroscopy, and DFT calculations // *Inorg. Chem.* – 2019. – V.58. – P.4420–4430

204. Xu L., Pu N., Ye G., Xu C., Chen J., Zhang X., Xiao C. Unraveling the complexation mechanism of actinide (III) and lanthanide (III) with a new tetradentate phenanthroline-derived phosphonate ligand // *Inorg.Chem. Front.* – 2020. – V.7. – P.1726–1740
205. Yang X., Xu L., Hao Y., Meng R., Zhang X., Lei L., Xiao C. Effect of counteranions on the extraction and complexation of trivalent lanthanides with tetradentate phenanthroline-derived phosphonate ligands // *Inorg.Chem.* – 2020. – V.59. – P.17453–17463
206. Matveev P.I., Huang P.W., Kirsanova A.A., Ananyev I.V., Sumyanova T.B., Kharcheva A.V., Khvorostinin E.Y., Petrov V.G., Shi W.Q., Kalmykov S.N. et al. Way to enforce selectivity via steric hindrance: Improvement of Am (III)/Eu (III) solvent extraction by loaded diphosphonic acid esters // *Inorg.Chem.* – 2021. – V.60. – P.14563–14581
207. Borisova N.E., Kharcheva A.V., Patsaeva S.V., Korotkov L.A., Bakaev S., Reshetova M.D., Myasoedov B.F. Hard-and-soft phosphinoyl receptors for f-element binding: Structure and photophysical properties of europium (III) complexes // *Dalton Trans.* – 2017. – V.46. – P.2238–2248
208. Xu L., Yang X., Wang Z., Wang S., Sun M., Xu C., Zhang X., Lei L., Xiao C. Unfolding the Extraction and Complexation Behaviors of Trivalent f-Block Elements by a Tetradentate N, O-Hybrid Phenanthroline Derived Phosphine Oxide Ligand // *Inorg.Chem.* – 2021. – V.60. – P.2805–2815
209. Yang X., Wang S., Xu L., Yan Q., Xu C., Matveev P., Xiao C. New tetradentate N, O-hybrid phenanthroline-derived organophosphorus extractants for the separation and complexation of trivalent actinides and lanthanides // *Inorg. Chem. Front.* – 2022. – V.364. – P.119909
210. Xu L., Hao Y., Yang X., Wang Z., Xu C., Borisova N.E., Sun M., Zhang X., Lei L., Xiao C. Comparative investigation into the complexation and extraction properties of tridentate and tetradentate phosphine oxide-functionalized 1, 10-phenanthroline ligands toward lanthanides and actinides // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V.27. – P.10717–10730
211. Ebenezer C., Solomon R.V. Does the length of the alkyl chain affect the complexation and selectivity of phenanthroline-derived phosphonate ligands? –Answers from DFT calculations // *Polyhedron* – 2021. – V.210. – P.115533
212. Mitrofanov A., Andreadi N., Matveev P., Zakirova G., Borisova N., Kalmykov S., Petrov V. An (III)/Ln (III) solvent extraction: Theoretical and experimental investigation of the role of ligand conformational mobility // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V.325. – P.115098
213. Ebenezer C., Solomon R.V. Preorganization of N, O-hybrid phosphine oxide chelators for effective extraction of trivalent Am/Eu ions—a computational study // *New J. Chem.* – 2022. – V.46. – P.5761–5770
214. Huang P.W. Theoretical unraveling of the separation of trivalent Am and Eu ions by phosphine oxide ligands with different central heterocyclic moieties // *Dalton Trans.* – 2022. – V.51. – P.7118–7126

215. Kobayashi T., Yaita T., Suzuki S., Shiwaku H., Okamoto Y., Akutsu K., Nakano Y., Fujii Y. Effect of the introduction of amide oxygen into 1, 10-phenanthroline on the extraction and complexation of trivalent lanthanide in acidic condition // *Sep. Sci. Technol.* – 2010. – V.45. – P.2431–2436
216. Shiwaku H., Suzuki S., Okamoto Y. Method for Selective Separation of Trivalent Actinoids from Trivalent Lanthanoids Using Hybrid Donor-Type Extraction Agent Having Functional Group Carrying Active Oxygen and Nitrogen Atoms // European Patent 2128871. –2009
217. Liu J., Chen B., Liu Y., Ma J., Li X., Yang Y. Selective extraction of Am (III) from Cm (III) and Eu (III) using a novel phenanthrolineamide ligand: Thermodynamics, species, and structure // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – V.274. – P.119119
218. Cao S., Wang J., Tan C., Zhang X., Li S., Tian W., Guo H., Wang L., Qin Z. Solvent extraction of americium (III) and europium (III) with tridentate N, N-dialkyl-1, 10-phenanthroline-2-amide-derived ligands: Extraction, complexation and theoretical study // *New J. Chem.* – 2016. – V.40. – P.10560–10568
219. Liddle S.T. International Year of the Periodic Table: Lanthanide and Actinide Chemistry // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2019. – V.58. – P.5140–5141
220. Williams N.J., Dean N.E., VanDerveer D.G., Luckay R.C., Hancock R.D. Strong Metal Ion Size Based Selectivity of the Highly Preorganized Ligand PDA (1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic Acid) with Trivalent Metal Ions. A Crystallographic, Fluorometric, and Thermodynamic Study // *Inorg. Chem.* – 2009. – V.48. – P.7853
221. Merrill D., Harrington J.M., Lee H.S., Hancock R.D. Unusual Metal Ion Selectivities of the Highly Preorganized Tetradentate Ligand 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamide: A Thermodynamic and Fluorescence Study // *Inorg. Chem.* – 2011. – V.50. – P.8348
222. Lashley M. A., Ivanov A. S., Bryantsev V. S., Dai S., Hancock R. D. Highly Preorganized Ligand 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic Acid for the Selective Recovery of Uranium from Seawater in the Presence of Competing Vanadium Species // *Inorg. Chem.* – 2016. – V.55. – P.10818
223. Dean N. E., Hancock R. D., Cahill C. L., Frisch M. Affinity of the Highly Preorganized Ligand PDA (1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid) for Large Metal Ions of Higher Charge. A Crystallographic and Thermodynamic Study of PDA Complexes of Thorium(IV) and the Uranyl(VI) ion // *Inorg. Chem.* – 2008. – V.47. – P.2000
224. Манкаев Б.Н., Агаева М.У., Тарасевич Б.Н., Глориезов И.П., Егоров М.П., Карлов С.С. Комплексы титанила на основе 1,10-фенантролинсодержащих диолов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2022. – V.71. – P.330
225. Манкаев Б.Н., Агаева М.У., Егоров М.П., Карлов С.С. Комплексы алюминия на основе 1,10-фенантролинсодержащих диолов: синтез и применение в качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2022. – V.71. – P.712

226. Scaravaggi S., Macerata E., Galletta M., Mossini E., Casnati A., Anselmi M., Sansone F., Mariani M. Hydrophilic 1,10-Phenanthroline Derivatives for Selective Am(III) Stripping into Aqueous Solutions // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2015. – V.303(3). – P.1811–1820
227. Manna D., Mula S., Bhattacharyya A., Chattopadhyay S., Ghanty T. K. Actinide Selectivity of 1,10-Phenanthroline-2,9-Dicarboxamide and Its Derivatives: A Theoretical Prediction Followed by Experimental Validation // *Dalt. Trans.* – 2014. – V.44(3). – P.1332–1340
228. Zhang X., Yuan L., Chai Z., Shi W. A New Solvent System Containing N,N-Diethyl-N, N-Ditolyl-2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline in 1-(Trifluoromethyl)-3-Nitrobenzene for Highly Selective UO₂²⁺ Extraction // *Sep. Purif. Technol.* – 2016. – P.232–237
229. Hu S.X., Qin J., Zhang P., Shuai M.B., Zhang P., Theoretical Insight into Coordination Chemistry of Am(VI) and Am(V) with Phenanthroline Ligand: Implications for High Oxidation State Based Minor Actinide Separation // *Inorg. Chem.* – 2020. – V.59. – P.6338–6350
230. Zhang X., Wu Q., Lan J., Yuan L., Xu C., Chai Z., Shi W. Highly Selective Extraction of Pu (IV) and Am (III) by N,N'-Diethyl-N,N'-Ditolyl-2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline Ligand: An Experimental and Theoretical Study // *Sep. Purif. Technol.* – 2019. – V.223. – P.274–281
231. Makrlík E., Vaňura P., Selucký P., Babain V., Alyapyshev M., Dar'in D. N, N'-Diethyl-N,N'-Diphenyl-1,10-Phenanthroline-2,9-Dicarboxamide as an Extraordinarily Effective Extraction Agent for Trivalent Europium and Americium // *J. Mol. Liq.* – 2017. – V.237. – P.490–495
232. Makrlík E., Vaňura P., Selucký P., Babain V., Alyapyshev M., Dar'in D. Highly Efficient Solvent Extraction of Americium and Europium by Using Hydrogen Dicarbolylcobaltate and N,N-Diethyl-N,N-Bis(4-Ethylphenyl)-1,10-Phenanthroline-2,9-Dicarboxamide // *J. Solution Chem.* – 2017. – V.46. – P.1475–1489
233. Matveev P. I., Mitrofanov A. A., Petrov V. G., Zhokhov S. S., Smirnova A. A., Ustynyuk Yu. A., Kalmykov S. N. Testing a simple approach for theoretical evaluation of radiolysis products in extraction systems. A case of N,O-donor ligands for Am/Eu separation // *RSC Advances* – 2017. – V.7. – P.5544
234. George T.M., Ebenezer C., Solomon R.V. Tuning the Structure of Disulfonated Phenanthroline Based Ligands for Effective Separation of Am(III)/Eu(III) Ions: A DFT Investigation // *J. Mol. Liq.* – 2021. – P.340
235. Gutorova S.V., Matveev P.I., Lempert P.S., Trigub A.L., Pozdeev A.S., Yatsenko A.V., Tarasevich B.N., Konopkina E.A., Khult E.K., Roznyatovsky V.A., Nelyubina Yu.V., Isakovskaya K.L., Khrustalev V.N., Petrov V.S., Aldoshin A.S., Ustynyuk Yu.A., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Nenajdenko V. G. Structural Insight into Complexation Ability and Coordination of Uranyl Nitrate by 1,10-Phenanthroline-2,9-diamides // *Inorg. Chem.* – 2022. – V.61(1). – P.384–398

236. Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Tkachenko L.I. Amides of Heterocyclic Carboxylic Acids as Novel Extractants for High-Level Waste Treatment // *Radiochemistry* – 2014. – V.56. – P.565–574
237. Whittaker D.M., Griffiths T.L., Helliwell M., Swinburne A.N., Natrajan L.S., Lewis F.W., Harwood L.M., Parry S.A., Sharrad C.A. Lanthanide Speciation in Potential SANEX and GANEX Actinide/Lanthanide Separations Using Tetra-N-Donor Extractants // *Inorg. Chem.* – 2013. – V.52. – P.3429
238. Housecroft C.E., Sharpe A.G. Inorganic Chemistry, 2nd ed. // *Pearson Education Ltd.*, Harlow, England. – 2005
239. Aspinall H.C. Chemistry of the f-Block Elements // *Gordon and Breach Science Publishers*, Amsterdam. – 2001
240. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr. A.* – 1976. – V.32. – P.751–767
241. Lundberg D., Persson I., Eriksson L., D'Angelo P., De Panfilis S. Structural study of the N, N-Dimethylpropyleneurea Solvated Lanthanoid(III) Ions in Solution and Solid State with an Analysis of the Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions // *Inorg. Chem.* – 2010. – V.49. – P.4420–4432
242. Kumar M., Li L.Q., Zareba J.K., Tashi L., Sahoo S.C., Nyk M., Liu S.J., Sheikh H.N., Lanthanide Contraction in Action: Structural Variations in 13 Lanthanide(III) Thiophene-2,5-dicarboxylate Coordination Polymers (Ln = La-Lu, Except Pm and Tm) Featuring Magnetocaloric Effect, Slow Magnetic Relaxation, and Luminescence-Lifetime-based Thermometry // *Cryst. Growth Design*, – 2020. – V.20. – P.6430–6452
243. Benmansour S., Hernández-Paredes A., Gómez-García C.J. Effect of the lanthanoid-size of the structure of a series of lanthanoid-anilato 2-D lattices // *J. Coord. Chem.* – 2018. – V.71. – P.845–863.
244. Barsukova M.O., Cheresova S.V., Sapianik A.A., Lundovskaya O.V., Samsonenko D.G., Fedin V.P. Lanthanide contraction effect and white-emitting luminescence in a series of metal-organic frameworks based on 2,5-pyrazinedicarboxylic acid // *RSC Advances*. – 2020. – V.10. – P.38252–38259
245. Nealon G.L., McIldowie M.J., Skelton B.W., Mocerino M., Massi M., Ogden M.I. Structural Variations in the Complete Series of Lanthanoid Complexes of a Calix[4] arene Trisamide // *Aust. J. Chem.* – 2017. – V.73. – P.424–433
246. Ling I., Raston C.L. Primary and secondary directing interactions of aquated lanthanide(III) ions with p-sulfonated calix[n]arene // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V.375. – P.80–105
247. Peters J.A., Djanashvili K., Geraldes C.F.G.C., Platas-Iglesias C. The chemical consequences of the gradual decrease of the ionic radius along the Ln-series // *Coord. Chem. Rev.* – 2020. – V.406. – P.213146

248. Magill J., Berthou V., Haas D., Galy J., Schenkel R., Wiese H.W., Heusener G., Tommasi J., Youinou G. Impact Limits of Partitioning and Transmutation Scenarios on the Radiotoxicity of Actinides in Radioactive Waste // *Nuclear Energy*. – 2003. – V.42. – P.263–278
249. Yatsenko A.V., Evsiunina M.V., Nelyubina Y.V., Isakovskaya K.L., Lempert P.S., Matveev P.I., Petrov V.G., Tafeenko V.A., Aldoshin A.S., Ustynyuk Yu.A., Nenajdenko V.G. Unusual lanthanoid contraction in crystal structures of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides complexes with lanthanoid and yttrium trinitrates and the effect of chlorine substituents // *Polyhedron*. – 2023. – V.243. – P.116526
250. Ustynyuk Yu.A., Zhokhova N.I., Gloriov I.P., Matveev P.I., Evsiunina M.V., Lempert P.S., Pozdeev A.S., Petrov V.G., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Nenajdenko V.G. Competing Routes in the Extraction of Lanthanide Nitrates by 1,10-Phenanthroline-2,9-diamides: An Impact of Structure of Complexes on the Extraction // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – V.23. – P.15538
251. Su Q.Q., Fan K., Jin X.X., Huang X.D., Cheng S.C., Luo L.J., Li Y.J., Xiang J., Ko C.C., Zheng L.M. et al. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of a series of luminescent lanthanide complexes containing neutral tetradentate phenanthroline-amide ligands // *Inorg. Chem. Front.* – 2019. – V.6. – P.1442–1452
252. Lipin R., Ebenezer C., Solomon R. V. Theoretical Evaluation of Mixed N-, O- Donor Based TMPhenDa Ligand in Selective Complexation with Actinide (III) Ions Over Lanthanide (III) Ions // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V.332. – P.115819
253. Wu Q.Y., Song Y.T., Ji L., Wang C.Z., Chai Z.F., Shi W.Q. Theoretically Unraveling the Separation of Am(III)/Eu(III): Insights from Mixed N,O-Donor Ligands with Variations of Central Heterocyclic Moieties // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V.19(39). – P.26969–26979
254. Yang Y., Lv L., Liu Y., Chen B., Liu J., Li X., Luo S. Complexes of Th(IV) with Neutral O-N-N-O Hybrid Ligands: A Thermodynamic and Crystallographic Study // *Dalt. Trans.* – 2021. – V.50(2). – P.705–714
255. Jensen M.P., Bond A.H. Comparison of Covalency in the Complexes of Trivalent Actinide and Lanthanide Cations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V.124. – P.9870–9877.
256. Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Tkachenko L.I., Paulenova A., Popova A.A., Borisova N.E. New Diamides of 2,2'-Dipyridyl-6,6'-Dicarboxylic Acid for Actinide-Lanthanide Separation. Solvent // *Extr. Ion Exch.* – 2014. – V.32(2). – P.138–152
257. Ogden M.D., Sinkov S.I., Nilson M., Lumetta G.J., Hancock R.D., Nash K.L. Complexation of Am(III) and Nd(III) by 1,10-Phenanthroline-2,9-Dicarboxylic Acid // *J. Solut. Chem.* – 2013. – V.42(1). – P.211–225
258. Ye Z.R., Wu Q.Y., Wang C.Z., Lan J.H., Chai Z.F., Wang H.Q., Shi W.Q. Theoretical Insights into the Separation of Am(III)/Eu(III) by Hydrophilic Sulfonated Ligands // *Inorg. Chem.* – 2021. – V.60(21). – P.16409–16419

259. Wang C., Wu Q.Y., Wang C.Z., Lan J.H., Nie C.M., Chai Z.F., Shi W.Q. Theoretical Insights into Selective Separation of Trivalent Actinide and Lanthanide by Ester and Amide Ligands Based on Phenanthroline Skeleton // *Dalt. Trans.* – 2020. – V.49(13) . – P.4093–4099
260. Yang X.F., Ren P., Yang Q., Geng J.S., Zhang J.Y., Yuan L.Y., Tang H.B., Chai Z.F., Shi W.Q. Strong Periodic Tendency of Trivalent Lanthanides Coordinated with a Phenanthroline-Based Ligand: Cascade Countercurrent Extraction, Spectroscopy, and Crystallography // *Inorg. Chem.* – 2021. – V.60(13) . – P.9745–9756
261. Lester R., Morss N., Edelstein M., Fuger J. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, 4th edition // *Springer, Netherlands.* – 2010. – P.1-6, ISBN: 978-94-007-0210-3 (HB), ISBN: 978-94-007-0211-0 (e-book)
262. *Chem. Rev.* – 2015, Special Issue Fluorine Chemistry, N2, 563-1296
263. Nenajdenko V.G. Fluorine in Heterocyclic Chemistry // *Springer.* – 2014. – V.1. – P.681. – V.2. – P.760
264. Petrov V.A. Fluorinated Heterocyclic Compounds: Synthesis, Chemistry, and Applications // *Wiley, New Jersey.* – 2009. – P.515
265. Gakh A.A., Kirk K.L. Fluorinated Heterocycles // ACS Symposium Series, Oxford University Press/American Chemical Society, Washington, DC. – 2009. – P.360
266. Meyer, F. Trifluoromethyl nitrogen heterocycles: synthetic aspects and potential biological targets // *Chem. Commun.* – 2016. – V.52. – P.3077-3094
267. Saxon E. Cell surface engineering by a modified Staudinger reaction // *Science.* – 2000. – V.287. – P.2007–2010
268. Staudinger H., Meyer J. Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylenderivate und Phosphinimine // *Helv. Chim. Acta.* – 1919. – V.2. – P.635–646
269. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions // *Angew. Chem.* – 2001. – V.113. – P.2004–2021
270. Tornøe C.W., Christensen C., Meldal M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides // *J. Org. Chem.* – 2002. – V.67. – P.3057–3064
271. Meldal M., Tornøe C.W. Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition // *Chem. Rev.* – 2008. – V.108. – P.2952–3015
272. Handivada H.N., Jiang X., Lahann J. Click Chemistry: Versatility and Control in the Hands of Materials Scientists // *Adv. Mater.* – 2007. – V.19. – P.2197-2208
273. El-Sagheer A.H., Brown T. Click Nucleic Acid Ligation: Applications in Biology and Nanotechnology // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – V.45. – P.1258-1267
274. Kakuta T., Yamagishi T., Ogoshi T. Supramolecular chemistry of pillar[n]arenes functionalised by a copper(I)-catalysed alkyne–azide cycloaddition “click” reaction // *Chem. Commun.* – 2017. – V.53. – P.5250-5266

275. Yu W., Jiang L., Shen C., Zhang P. Synthesis and Biological Evaluation of Novel Carbohydrate-Derived Derivatives of Erlotinib // *Drug Dev. Res.* – 2016. – V.77. – P.319-325
276. Gramlich P.M.E., Wirges C.T., Manetto A., Carell T. Postsynthetic DNA modification through the copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V.47. – P.8350-8358
277. Bräse S., Gil C., Knepper K., Zimmermann V. Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – V.44. – P.5188
278. Tsyrenova B.D., Lempert P.S., Nenajdenko V.G. Di- and polyazides. Synthesis, chemical transformations and practical applications // *Russ. Chem. Rev.* – 2023. – V.92 (1) . – P.RCR5066
279. Ustynyuk Y.A., Zhokhova N.I., Gloriov I.P., Matveev P.I., Evsiunina M.V.; Lempert P.S.; Pozdeev A.S.; Petrov V.G.; Yatsenko A.V.; Tafeenko V.A., Nenajdenko V.G. Competing Routes in the Extraction of Lanthanide Nitrates by 1,10-Phenanthroline-2,9-diamides: An Impact of Structure of Complexes on the Extraction // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – V.23. – P.15538
280. Savić A., Kaczmarek A.M., Deun R.V., Heck K.V. DNA intercalating near-infrared luminescent lanthanide complexes containing dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dppz) ligands : synthesis, crystal structures, stability, luminescence properties and CT-DNA interaction // *Molecules* – 2020. – V.25. – P.5309
281. Kapert D.L., Semenova L.I., Sobolev A.N., White A.H. Structural Systematics of Rare Earth Complexes. Tris(nitrato-O,O')(bidentate-N,N')lutetium(III), N,N'-Bidentate = 2,2'-Bipyridine or 1,10-Phenanthroline // *Aust. J. Chem.* – 1996. – V.49. – P.1005-1008
282. Drew M.G.B., Foreman M.R.S., Hudson M.J., Kennedy K.F. Structural studies of lanthanide complexes with tetradentate nitrogen ligands // *Inorganica Chimica Acta* – 2004. – V.357. – P.4102–4112
283. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs // *Talanta* – 1996. – V.43. – P.1739–753
284. Tietze L.F., Eicher T., Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium // *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA* – 2001, ISBN: 3-527-30874-1
285. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand

- J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA. – 2016
286. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V.77. – P.3865–3868
287. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V.105. – P.9982–9985
288. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V.7. – P.3297
289. Grimme S., Antony J.; Ehrlich S.; Krieg H.A. Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V.132. – P.154104
290. Keith T. AIMAll (Version 16.08.17); TK Gristmill Software: Overland Park, KS, USA. – 2016
291. Laikov D.N. Optimization of atomic density-fitting basis functions for molecular two-electron integral approximations // *J. Chem. Phys.* – 2020. – V.151. – P.114121
292. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A Quantum-Chemical Program Suite. New Possibilities in the Study of Molecular Systems with the Application of Parallel Computing // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – V.54. – P.820–826
293. Tsiamantas C., Hatten X., Douat C., Kauffmann B., Maurizot V., Ihara H., Takafuji M., Metzler-Nolte N., Huc I. Selective Dynamic Assembly of Disulfide Macrocyclic Helical Foldamers with Remote Communication of Handedness. // *Ang. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V.55 (24). – P.6848–6852
294. Larsen A.F., Ulven T. Efficient Synthesis of 4,7-Diamino Substituted 1,10-Phenanthroline-2,9-Dicarboxamides. // *Org. Lett.* – 2011. – V.13 (13). – P.3546–3548
295. Nie Q., Yi F., Huang B., Cai M. Efficient Heterogeneous Gold(I)-Catalyzed Direct C(Sp²)–C(Sp) Bond Functionalization of Arylalkynes through a Nitrogenation Process to Amides. // *Adv. Synth. Catal.* – 2017. – V.359 (22). – P.3968–3976
296. Raymond J.A., Lee G. Manuel P. ¹H NMR spectra. Part 30: ¹H chemical shifts in amides and the magnetic anisotropy, electric field and steric effects of the amide group // *Magnetic Resonance in Chemistry.* – 2013. – V.51(3). – P.143-155
297. Sinan W., Yang Y., Xuyun C., Haipan Z., Peile D., Guohua L., Liguang L., Hao L., Wei W. FeCl₃-catalyzed selective acylation of amines with 1,3-diketones via C-C bond cleavage // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – V.56(23). – P.3093-3096
298. Taylor J.E., Jones M.D., Williams J.M.J., Bull S.D. N-Acyl DBN tetraphenylborate salts as N-acylating agents // *J. Org. Chem.* – 2012. – V.77 (6). – P.2808-2818

299. Hay M.P., Hicks K.O., Pchalek K., Lee H.H., Blaser A., Pruijn F.B., Anderson R.F., Shinde S.S., Wilson W.R., Denny W.A. Tricyclic [1,2,4]Triazine 1,4-Dioxides As Hypoxia Selective Cytotoxins // *J. Med. Chem.* – 2008. – V.51(21). – P.6853-6865
300. Guo R., Zhu C., Sheng Z., Li Y., Yin W., Chu C. Silica sulfuric acid mediated acylation of amines with 1,3-diketones via C-C bond cleavage under solvent-free conditions // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – V.56 (45). – P.6223-6226
301. Nacario R., Kotakonda S., Fouchard D. M. D., Tillekeratne L. M. V., Hudson R. A. Reductive Monoalkylation of Aromatic and Aliphatic Nitro Compounds and the Corresponding Amines with Nitriles // *Org. Lett.* – 2005. – V.7 (3). – P.471–474
302. Kirsanov D.O., Borisova N.E., Reshetova M.D., Ivanov A.V., Korotkov L.A., Eliseev I.I., Alyapyshev M.Yu., Spiridonov I.G., Legin A.V., Vlasov Yu.G., Babain V.A. Novel diamides of 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid: synthesis, coordination properties, and possibilities of use in electrochemical sensors and liquid extraction // *Russ. Chem. Bull.* – 2012. – V.61 (4). – P.881–890
303. Shkil' G.P., Khristolyubova O.V., Lugovik B.A., Atavin E.G., Sagitullin R.S. Recyclization of Pyridinium Salts With Exchange As A Method For The Preparation Of N-Substituted Aromatic Amines // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1985. – V.21 (8). – P.914–917
304. Wang T., Hoffmann M., Dreuw A., E. Hasagić, Hu C., Stein P. M., Witzel S., Shi H., Yang Y., Rudolph M., Stuck F., Rominger F., Kersch M., Comba P., Hashmi A. S. K. A Metal-Free Direct Arene C-H Amination // *Adv. Synth. Catal.* – 2021. – V.363 (11). – P.2783–2795
305. Saha S., Eisen M. Mild Catalytic Deoxygenation of Amides Promoted by Thorium Metallocene // *Dalton Trans.* – 2020. – V.49 (36). – P.12835–12841
306. Motloch P., Hunter C.A. Quantification of cooperativity in the self-assembly of H-bonded rosettes // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – V.18 (8). – P.1602–1606
307. Melvin L.S., Tricyclic Oxindole Antiinflammatory Agents. US4695571A, September 22. – 1987
308. Nacario R., Kotakonda S., Fouchard D. M. D., Tillekeratne L. M. V., Hudson R. A. Reductive Monoalkylation of Aromatic and Aliphatic Nitro Compounds and the Corresponding Amines with Nitriles // *Org. Lett.* – 2005. – V.7 (3). – P.471–474