

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Петров Валентин Станиславович

**Линейные и макроциклические фенантролиндиамины:
синтез и координационные свойства**

Специальность 1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре органической химии химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

- Научный руководитель** – *Ненайденко Валентин Георгиевич*
доктор химических наук, профессор, член-
корреспондент РАН
- Официальные оппоненты** – *Стужин Павел Анатольевич*
доктор химических наук, профессор, Ивановский
государственный химико-технологический
университет, факультет органической химии и
технологии, кафедра органической химии,
профессор
- Чусов Денис Александрович*
доктор химических наук, Институт
элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
заведующий лаборатории эффективного катализа
№103
- Тайдаков Илья Викторович*
доктор химических наук, Физический институт
им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
лаборатория "Молекулярная спектроскопия
люминесцентных материалов",
высококвалифицированный ведущий научный
сотрудник

Защита диссертации состоится 22 мая 2026 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.1 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3, химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: maloshitskaya@org.chem.msu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3922>

Автореферат разослан « ___ » _____ 20__ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.1,
кандидат химических наук



Малошицкая О.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Атомная энергетика - экологически безопасный и экономически приемлемый способ производства энергии. В России ее доля в общем объеме производства электроэнергии достигла 18.4%, и к 2040 году планируется её увеличение до 25%. Главным препятствием на пути развития атомной энергетике являются трудности, связанные с образованием значительных объемов высокоактивных отходов (ВАО), возникающих при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В основе стратегии замкнутого ядерного топливного цикла, принятого в нашей стране, лежит принцип селективного извлечения из ОЯТ наиболее опасных радионуклидов, таких как «минорные актиниды» Am, Cm и Np, с целью их возвращения в топливный цикл или трансмутации в реакторах на быстрых нейтронах. Это позволяет на несколько порядков снизить радиотоксичность и объем радиоактивных отходов, подлежащих длительному захоронению.

Жидкостная экстракция в двухфазных системах водный раствор/органический растворитель является методом решения этой задачи, реализуемым в промышленных масштабах. Эффективность этого процесса определяется свойствами органического лиганда-экстрагента, который помимо высокой экстракционной способности и селективности в разделении *f*-элементов должен обладать рядом других трудно совместимых свойств, таких как радиационная, гидролитическая и оксидативная устойчивость, способность работать в большом диапазоне pH, обеспечивая при этом высокую скорость установления экстракционного равновесия, а также возможность реэкстракции извлекаемого компонента. Создание таких экстрагентов, удовлетворяющих всей совокупности перечисленных выше требований, является серьезной научно-технической задачей.

Степень разработанности темы.

Одним из самых перспективных типов полиидентатных лигандов для использования их в качестве экстрагентов при разделении *f*-элементов являются диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (DAPhen). В настоящее время совершенствуются методы их синтеза, изучается координационная химия в отношении лантаноидов и актиноидов, рассматриваются аспекты их возможного применения в реальных экстракционных процессах. При этом существующие исследования, направленные на выявление взаимосвязи «структура лиганда – координационная химия – экстракционные свойства», носят фрагментарный характер. При этом существует значительное число задач, отсутствие оптимальных решений которых сдерживало разработку новых технологий переработки ОЯТ. Например, не удавалось создать достаточно селективные экстрагенты для эффективного разделения америция и лантаноидов

начала ряда, а также для разделения америция и юрия. Решение этих и других более сложных задач невозможно без более глубокого понимания взаимосвязей «структура – свойства».

Цель исследования.

Направленный синтез широкого круга диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и их комплексов с лантаноидами, выявление и объяснение закономерностей «структура лиганда – координационные свойства – экстракционные свойства» с привлечением экспериментальных и теоретических методов. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи исследования:**

1. Осуществить синтез широкого набора новых фенантролиндиамидов, систематически варьируя структуру амидных групп в них введением различных алкильных и арильных заместителей. Исследовать строение этих лигандов в твердом виде и в растворах с помощью физико-химических методов и методов квантово-химического моделирования.
2. Изучить экстракционные свойства диамидов с полным набором лантаноидов (исключая прометий). Выделить комплексы этих лигандов разной стехиометрии в твердом виде и изучить их структуры методом РСА.
3. Получить первые примеры диастереомерно чистых диамидов и изучить влияние конфигурации лигандов на их экстракционные свойства по отношению ко всему ряду лантаноидов.
4. Изучить влияние заместителей различной природы в положениях 4 и 7 фенантролинового ядра на экстракционные свойства лигандов, используя экспериментальные и теоретические методы.
5. Синтезировать диамиды макроциклического строения, исследовать их строение и свойства, в том числе их способность образовывать комплексы с *f*-элементами.

Объектами исследования являются линейные и макроциклические 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамиды, а также их комплексные соединения с нитратами лантаноидов.

Предметом исследования являются синтез, строение и химические свойства линейных и макроциклических 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов, их комплексных соединений с нитратами лантаноидов, координационная химия этих лигандов, а также их экстракционные свойства по отношению к *f*-элементам.

Научная новизна.

Получена библиотека из более чем 60 фенантролиндиамидов, детально изучены особенности их структуры. Впервые исследовано влияние диастереоизомерии лигандов на их координационную химию и экстракционные свойства в отношении связывания и разделения *f*-элементов. Впервые получены макроциклические фенантролиндиамиды, содержащие в своей структуре как один, так и два фенантролиновых остова, изучена их экстракционная

способность в отношении нитратов лантаноидов и америция. Исследована координационная химия синтезированных лигандов. На основе экспериментальных данных, а также квантово-химического моделирования, предложена схема возможных координационных равновесий, управление которыми является ключом к химическому дизайну новых лигандов для решения конкретных задач.

Практическая значимость работы заключается в создании новых лигандов, перспективных для их возможного использования в процессах экстракционного разделения *f*-элементов, в том числе селективного извлечения америция в присутствии РЗЭ, а также разделения пары америций/кюрией. Значимостью обладают выявленные закономерности «структура – свойства», что позволяет в дальнейшем выбирать стратегию модификации лигандов, а именно направленно варьировать строение заместителей и влиять в конечном счёте на свойства лигандов за счёт управления возникающими при этом электронными и стерическими факторами.

Методология диссертационного исследования основана на синтезе новых объектов, детальном исследовании особенностей их структуры, координационной химии и экстракционных свойств в отношении *f*-элементов. При этом выявление и объяснение обнаруженных закономерностей в выбранных рядах лигандов задавало вектор дальнейшему молекулярному дизайну целевых объектов, преследуя в качестве цели достижение конкретных характеристик, в особенности, высоких факторов разделения нитратов лантаноидов и актиноидов из азотнокислых сред в органическую фазу посредством образования органорастворимых комплексов.

Положения, выносимые на защиту:

1. 4,7-Функционализация фенантролиндиамидов позволяет существенно варьировать их основность и целенаправленно настраивать рабочий диапазон концентраций азотной кислоты. Введение в эти положения цианогрупп приводит к эффективным и селективным лигандам для разделения Am(III)/Cm(III), обладающим высокой радиолитической устойчивостью.
2. Заместители при амидных атомах азота оказывают существенное влияние на экстракционные свойства лигандов. Наиболее предпочтительными для модификации являются лиганды с пирролидиновыми заместителями в амидной функции. Введение арильных заместителей в 2-положение пирролидинового цикла увеличивает эффективность экстракции на два порядка. Аналогичная модификация лигандов на основе пиперидина приводит к ухудшению экстракционной эффективности.
3. В случае лигандов, содержащих асимметрические атомы углерода, диастереоизомерия существенно влияет на экстракционные свойства. Мезо-формы арилпирролидиновых лигандов показывают на порядок большую экстракционную эффективность в сравнении с

рацемическими формами. Дальнейшая модификация их структуры позволяет достичь высокой групповой селективности при извлечении Am(III) из азотнокислых растворов.

4. Управление координационными равновесиями позволяет влиять на экстракционную эффективность фенантролиндиаминов. Строение и стехиометрия образующихся органорастворимых комплексов определяются структурой амидных заместителей, наличием заместителей в фенантролиновом ядре и ионным радиусом металла. Лиганды с фенилпирролидиновыми заместителями образуют с тяжелыми Ln(III) комплексы состава $[L_2M(NO_3)_x]^{(3-x)+}[M(NO_3)_y]^{(3-y)-}$ в виде ионных пар, в то время как с легкими Ln(III) – комплексы состава 1:1.

5. Взаимодействие дихлорангидридов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с α,ω -алкандиаминами (C₃–C₈) приводит к образованию 13–18-членных макроциклов, содержащих один фрагмент фенантролина, в то время как реакция с производными этилендиамина – к формированию 24-членных макроциклов, содержащих два фрагмента фенантролина.

6. Гетероциклические атомы азота макроциклов с фенильными заместителями в амидной функции не участвуют в образовании координационных связей с *f*-элементами. Наблюдаемая экстракция данными лигандами обусловлена образованием макрометаллоциклов стехиометрии L₂M₂ за счет участия в координации только амидных атомов кислорода.

Личный вклад автора.

В публикациях 1-12 вклад диссертанта состоял в синтезе и характеристике лигандов и комплексов, а также в активном обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов. В работе 8 вклад диссертанта также состоял в разработке метода разделения диастереомерных форм лигандов. В работах 5, 6, 11 и 12 вклад диссертанта также состоял в разработке способов получения макроциклических лигандов. В работах 4-12 диссертант участвовал в написании текста статей и подготовке сопроводительных материалов.

Публикации.

По материалам работы опубликованы 12 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021» (Москва, 2021), «Ломоносов-2023» (Москва, 2023), «Ломоносов-2024» (Москва, 2024); молодежная международная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2022);

Всероссийская научная школа-конференция «Марковниковские чтения» (МО, Красновиново, 2024).

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из семи разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, приложения и списка используемой литературы. Работа изложена на 151 странице машинописного текста и включает 151 рисунок, 17 таблиц и список литературы из 179 наименований.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Ненайденко В.Г. за чуткое руководство, полезные советы и всестороннюю поддержку в ходе выполнения настоящего исследования. Автор выражает отдельную глубокую благодарность к.х.н. Лемпорту П.С. и д.х.н., проф. Устыньюку Ю.А. за наставничество, плодотворные научные обсуждения и ценные рекомендации по улучшению работы. Автор выражает глубокую признательность сотрудникам кафедры радиохимии, особенно к.х.н. Петрову В.Г., к.х.н. Матвееву П.И., к.х.н. Евсюниной М.В. за проведение экстракционных исследований и ценные обсуждения. Автор выражает признательность к.ф.-м.н. Рознятовскому В.А. (спектроскопия ЯМР), к.х.н. Тарасевичу Б.Н. (ИК-спектроскопия), д.х.н. Нелюбиной Ю.В., д.х.н., проф. Хрусталеву В.Н. и к.х.н. Тафеенко В.А. (рентгеноструктурный анализ), к.х.н. Глориезову И.П. и асп. Зонову Р.В. (квантово-химическое моделирование). Автор признателен всему коллективу лаборатории органического синтеза, особенно к.х.н. Авакян Н.А., к.х.н. Алдошину А.С., асп. Шамбаловой В.Э., асп. Сонину И.В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, а также показана её теоретическая и практическая значимость. **Литературный обзор** охватывает три взаимосвязанных аспекта, определяющих возможность использования полидентатных лигандов на основе 1,10-фенантролина для разделения минорных актиноидов(III) и лантаноидов(III): синтетическую доступность, координационную химию и экстракционные свойства. На основе литературного обзора сделан вывод о наибольшей перспективности 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов как класса лигандов-экстрагентов для жидкостной экстракции *f*-элементов. **В обсуждении результатов** рассмотрены синтез и особенности структуры линейных и макроциклических фенантролиндиаминов, их координационная химия и экстракционные свойства.

Синтез и исследование свойств линейных DAPhen

С точки зрения структуры амидных заместителей все полученные лиганды можно условно поделить на два типа (рис. 1). Синтез лигандов осуществляли на основе хлорангидридов **4** и **12**, которые синтезировали в соответствии со схемами на рисунке 2.

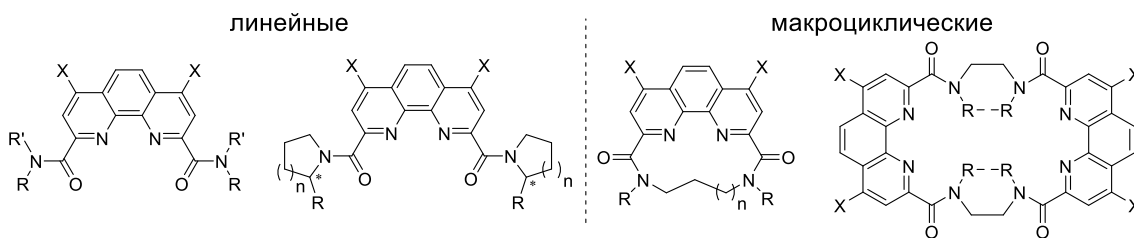


Рисунок 1 – Типы синтезированных DAPhen

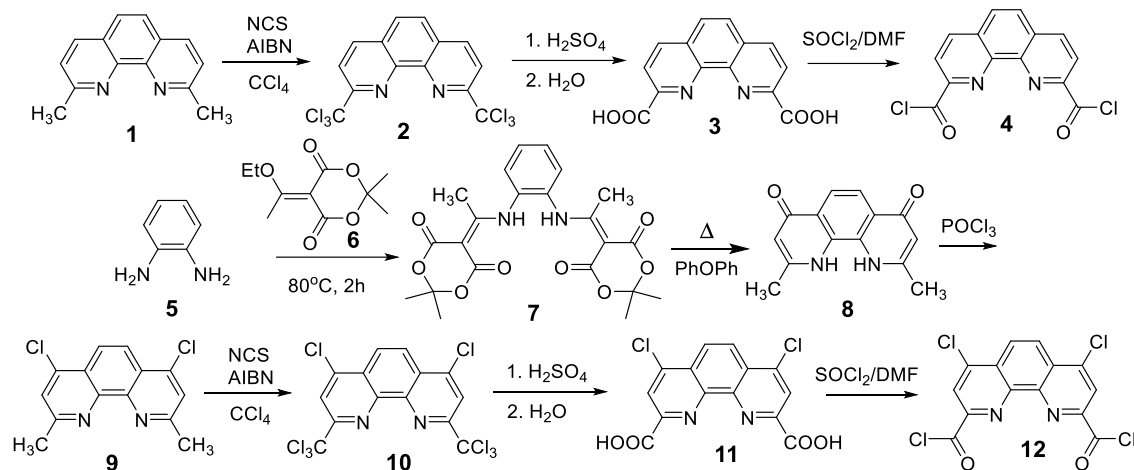


Рисунок 2 – Синтез хлорангидридов 4 и 12

Общая методика синтеза линейных DAPhen заключается во взаимодействии хлорангидридов 4 либо 12 со вторичными аминами в присутствии триэтиламина (рис. 3). Реакция 4 с ди-*n*-бутиламином приводит к дикарбоксамиду 13. Использование в качестве субстрата хлорангидрида 12 позволяет получить дикарбоксамид 14, наличие атомов хлора в 4,7-положениях которого даёт возможность дальнейшей функционализации по этим положениям. Так, реакция 14 с *n*-бутанолом в присутствии поташа приводит к соединению 15 (рис. 4).

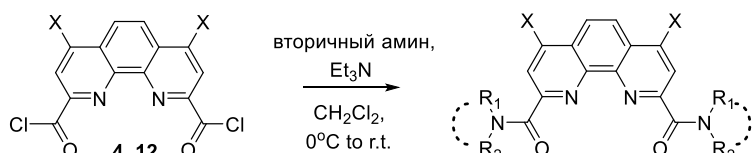


Рисунок 3 – Общая схема синтеза линейных DAPhen

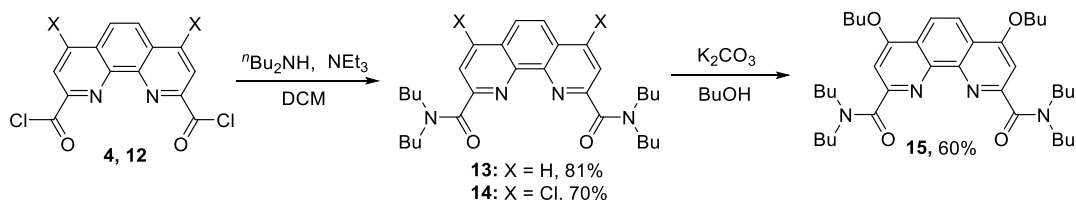


Рисунок 4 – Схема синтеза диамидов 13-15

Нами были получены индивидуальные комплексные соединения лигандов 13 и 15 с нитратами La, Nd, Sm-Er, Yb и Lu. На рисунке 5 представлены PCA структуры комплексов 13 и 15 с нитратами лантана и лютеция. Комплексы с легкими лантаноидами изоструктурны, КЧ металла равняется 10, три нитрато-группы координированы бидентатно. Для комплексов

нитрата лантана лютециеидное сжатие приводит к уменьшению КЧ атома металла до 9, так как одна из нитрато-групп становится монодентатной.

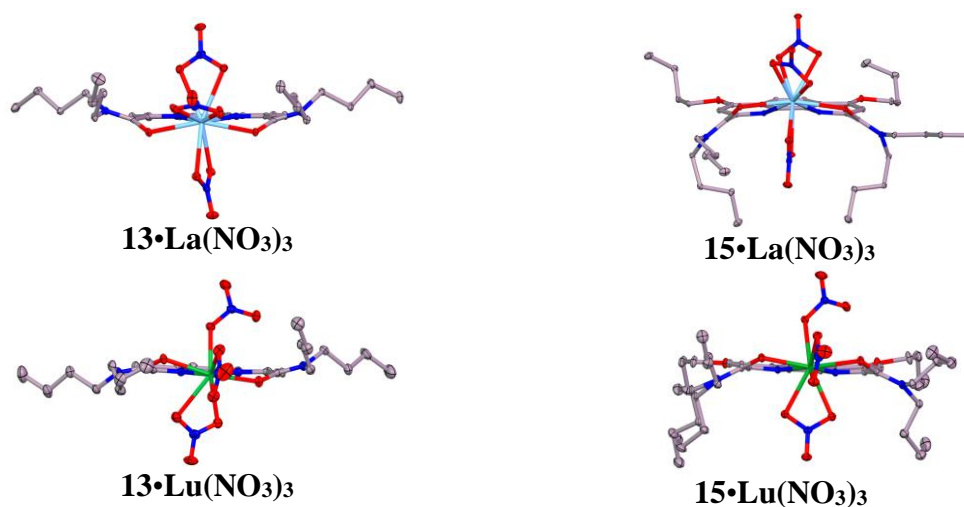


Рисунок 5 – РСА-структуры комплексов **13** и **15** с нитратами лантана и лютеция

Исследование экстракции Am(III) лигандами **13-15** (рис. 6) выявило следующие тенденции: при низкой концентрации азотной кислоты наиболее эффективен лиганд с электронодонорными заместителями, а в сильноокислых средах – с электрооакцепторными. Незамещенный лиганд занимает промежуточное положение с максимумом экстракции при 3М HNO₃. Таким образом, варьирование заместителей в 4,7-положениях фенантролинового остова позволяет целенаправленно смещать рабочий диапазон pH лиганда. Значения D(Am) соответствуют отношению концентраций Am³⁺ в органической и водной фазах.

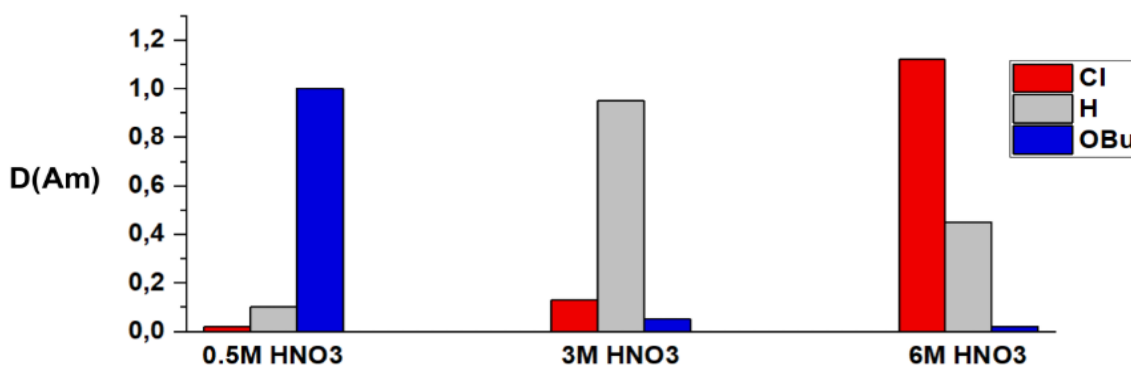
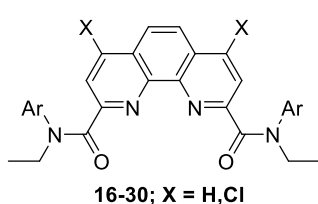
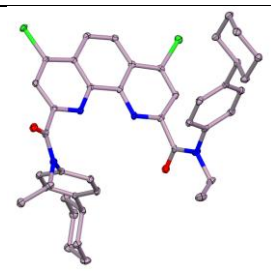
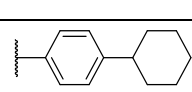
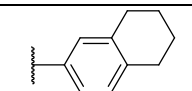


Рисунок 6 – Влияние природы заместителей в лигандах на экстракцию Am(III)

Благодаря высокой эффективности связывания катионов Am³⁺ N,N'-диалкил-N,N'-диарилзамещённые DAPhen зарекомендовали себя как перспективные представители данного класса лигандов. Для оценки влияния заместителей в арильных фрагментах на растворимость был синтезирован ряд лигандов **16-30** (табл. 1). Полученные диамиды содержат в арильных фрагментах алкильные заместители, либо CF₃-группы в случае **30**. Структура лиганда **27** подтверждена методом РСА.

Таблица 1 – *N,N'*-диэтил-*N,N'*-диарилзамещенные фенантролиндамиды

 16-30; X = H, Cl				 PCA-структура 27			
Шифр	Ar	X	Выход, %	Шифр	Ar	X	Выход, %
16	4-MeC ₆ H ₄	H	74	24	4-nHexC ₆ H ₄	H	72
17		Cl	70	25		Cl	67
18	4-EtC ₆ H ₄	H	60	26		H	75
19		Cl	69	27		Cl	78
20	4-nBuC ₆ H ₄	H	72	28		H	83
21		Cl	67	29		Cl	86
22	4-tBuC ₆ H ₄	H	77	30	4-CF ₃ C ₆ H ₄	H	73
23		Cl	88				

На примере лигандов **16** и **30** в изучено влияние электронных факторов на экстракционную способность (рис. 8). Лиганд **16** с метильными заместителями в арильных фрагментах эффективно экстрагирует америций со степенью извлечения $D_{Am(III)} = 20$. Однако, его недостатком является заметная экстракция легких лантаноидов. Так, $D_{La(III)}$ равно 10, что означает низкую селективность Am/La и соэкстракцию этих элементов.

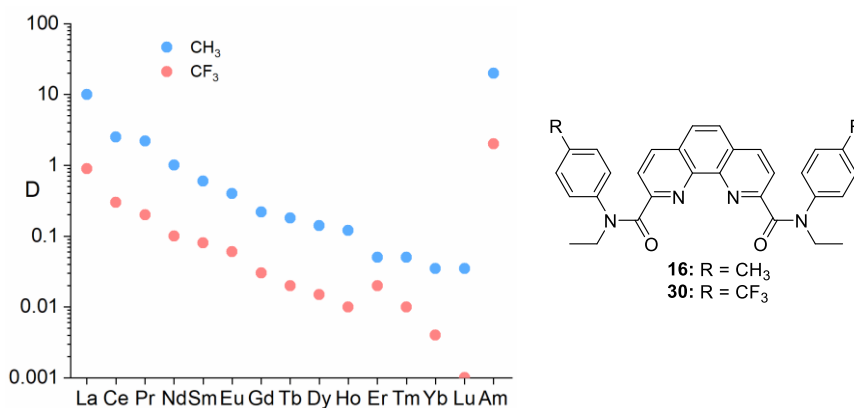
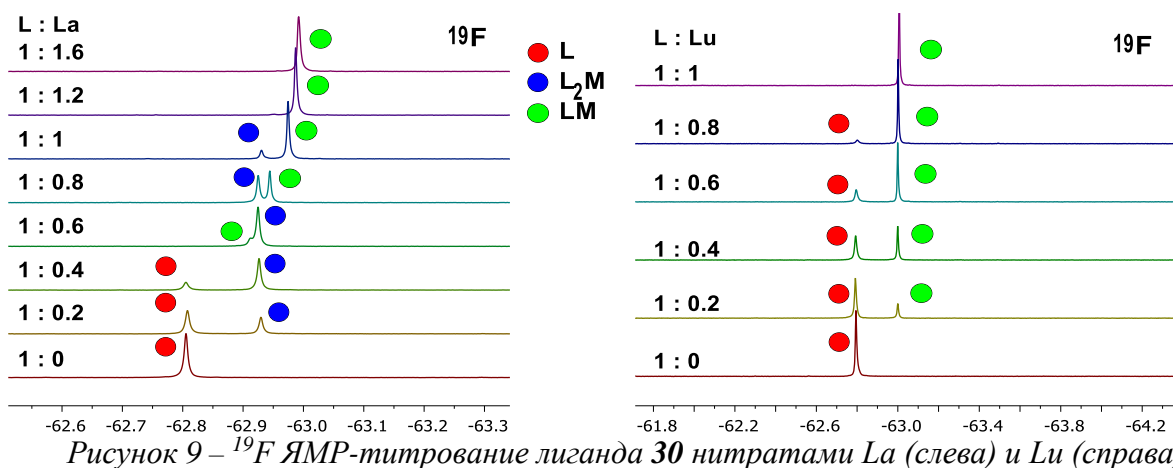


Рисунок 8 – Экстракционные тренды для лигандов **16** и **30** в одинаковых условиях

Ведение электроноакцепторных CF₃-групп приводит к уменьшению степеней извлечения по сравнению с лигандом **16** на порядок. Степень извлечения $D_{Am(III)}$ при экстракции лигандом **30** равна 2, тогда как $D_{La(III)} = 1$. При этом, для обоих лигандов наибольшие значения степеней извлечения наблюдаются при экстракции Am(III) и легких лантаноидов. Таким образом, экстракционные тренды для *N,N'*-диэтил-*N,N'*-диарилзамещенных DAPhen сохраняются.

Выявленные тренды находят отражение и в координационной химии этих лигандов. Так, ЯМР-титрование на ядрах ¹⁹F позволяет оценить разницу в координационном поведении лиганда по отношению к нитратам лантана и лютеция (рис. 9). В случае координации **30** с

La(NO₃)₃ наблюдается образование комплексов стехиометрии L₂M, переходящих при добавлении избытка соли металла в комплексы стехиометрии LM. В случае титрования Lu(NO₃)₃ наблюдаются лишь сигналы свободного лиганда и комплекса LM. Это связано с уменьшением ионного радиуса металла при переходе от лантана к лютецию. Таким образом, при экстракции лантаноидов и Am(III) наибольшую эффективность экстракции **30** проявляет в отношении тех элементов, для которых более предпочтительно образование комплексов стехиометрии L₂M.



Лиганд **25** является одним из наиболее эффективных экстрагентов для разделения пары Am(III)/Cm(III) с фактором селективности SF_{Am/Cm} = 5.5. Однако, его недостатком является возможность радиолитического распада связей C-Cl в условиях экстракции. Были проведены квантово-химические расчеты реакции комплексообразования с Am и Cm лигандов DAPhen, содержащих в 4,7-положениях фенантролинового ядра и другие электроноакцепторные группы (таблица 2).

Таблица 2 – Относительные значения ΔΔG(Am/Cm) в реакции комплексообразования 4,7-замещенных DAPhen с нитратами Am и Cm, ккал/моль

L + M(NO ₃) ₃ = LM(NO ₃) ₃							
4,7-X	NH ₂	CH ₃	H	Cl	CF ₃	CN	NO ₂
ΔΔG(Am/Cm)	-0.7	0.1	0.4	0.7	1.4	2.8	2.5

Учитывая высокую энергию связи C-C, необходимую для обеспечения высокой радиационной и гидrolитической стабильности, мы выбрали цианогруппу в качестве наиболее подходящего типа заместителя для синтеза. Путем Pd-катализируемого цианирования был получен 4,7-дицианозамещенный лиганд **31** с выходом 81% (рис. 10).

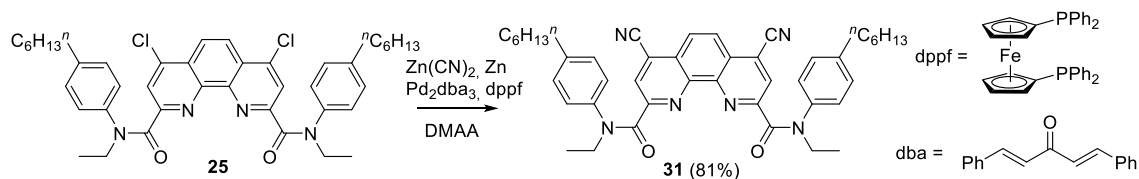
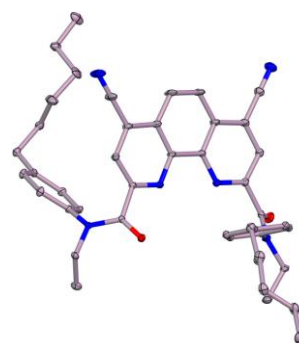
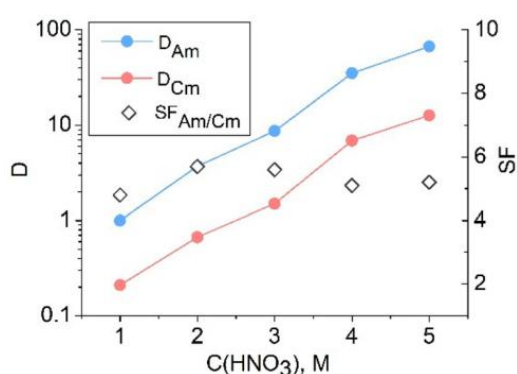


Рисунок 11 показывает коэффициенты распределения $D(\text{Am})$ и $D(\text{Cm})$ для динитрилзамещенного лиганда **31**. Факторы селективности $SF_{\text{Am/Cm}}$ при экстракции диамидом **31** достигают рекордного значения 6. Преимуществом является не только высокая селективность, но и благоприятные для противоточной экстракции значения коэффициентов распределения $D(\text{Am}) > 1$ и $D(\text{Cm}) < 1$. Таким образом, введение цианогрупп предотвращает радиолиз этих лигандов, открывая перспективы для их применения в промышленном разделении $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Cm}(\text{III})$.



PCA-структура **31**

Рисунок 11 – Значения $SF_{\text{Am/Cm}}$ при экстракции лигандом **31**

Для детального исследования влияния стерических факторов мы синтезировали лиганды с различными алициклическими заместителями. Реакция хлорангидрида **12** с циклическими вторичными аминами приводит к фенантролиндиамидам **32-39** (таблица 3). На рисунке 12 приведено сравнение экстракционных свойств DAPhen **32-37**. Лиганды **38** и **39** в условиях жидкостной экстракции образуют твердую фазу.

Таблица 3 – Фенантролиндиамиды с алициклическими заместителями.

	 32-39			 PCA-структура 32			 PCA-структура 37		
Шифр	32	33	34	35	36	37	38	39	
Амин									
Выход	82	81	82	90	63	76	71	79	

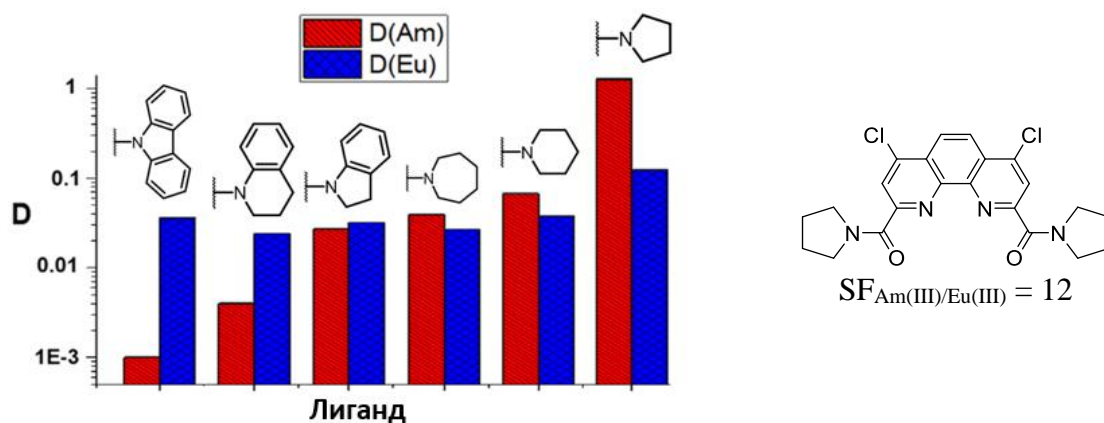


Рисунок 12 – Значения $D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu})$ при экстракции лигандами 32-37

Диамид **32** с компактными пирролидиновыми заместителями, несмотря на меньшую растворимость по сравнению с диамидами **33** и **34**, показывает наилучшую селективность $SF_{\text{Am}/\text{Eu}} = 12$. Это иллюстрирует важность стерических факторов амидных заместителей в настройке экстракционных свойств лигандов. Увеличение стерической нагрузки путем введения в алициклический фрагмент заместителей приводит к лигандам **40-50** (рис.13, табл. 4). Выбор для функционализации именно 2-положения пирролидина обусловлен близостью к координационным центрам лиганда, что обеспечивает максимальное влияние на координационные и экстракционные свойства. Эти соединения также интересны с точки зрения стереоизомерии, так как содержат два асимметрических атома углерода.

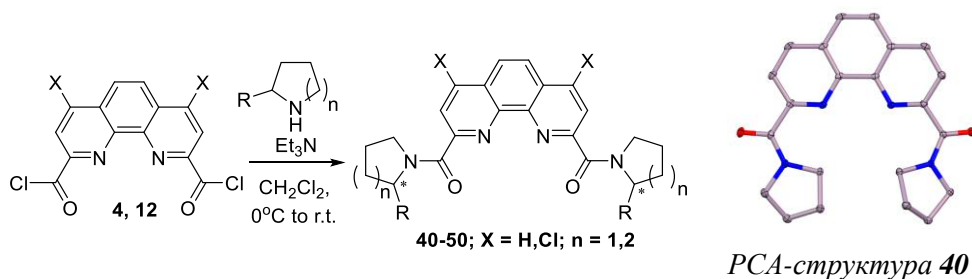
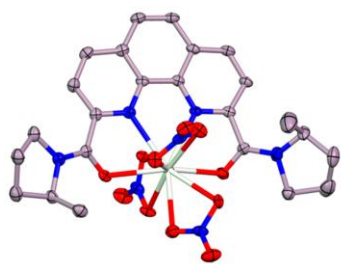


Рисунок 13 – Схема синтеза соединений **40-50**

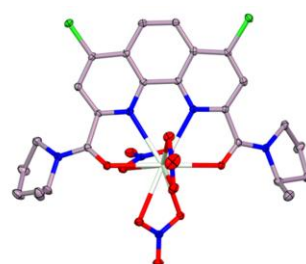
Таблица 4 – Пирролидин- и пиперидинзамещенные DAPhen

Шифр	R	n	X	Выход, %	Шифр	R	n	X	Выход, %
40	H	1	H	74	45	Ph	1	H	77
					46		1	Cl	88
41	CH ₃	1	H	60	47	3,5-diMeC ₆ H ₃	1	H	75
42		1	Cl	69	48	4- ^t BuC ₆ H ₄	1	H	83
43	CF ₃	1	H	72	49	H	2	H	68
44		1	Cl	67	50	4-MeC ₆ H ₄	2	H	79

Для лигандов **41**, **42** и **43** были получены комплексные соединения с нитратами лантаноидов. На рисунке 14 приведены PCA-структуры комплексов лигандов **41** и **42** с нитратом неодима. Как и в случае лигандов **13** и **15**, полученные комплексы имеют стехиометрию LM с КЧ металла, равным 10. Все три нитрато-группы координированы бидентатно.



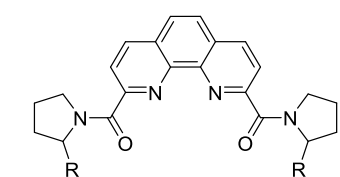
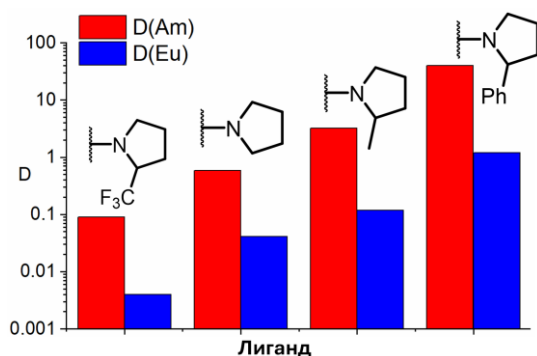
41•Nd(NO₃)₃



42•Nd(NO₃)₃

Рисунок 14 – PCA-структуры комплексов лигандов **41** и **42** с нитратом неодима

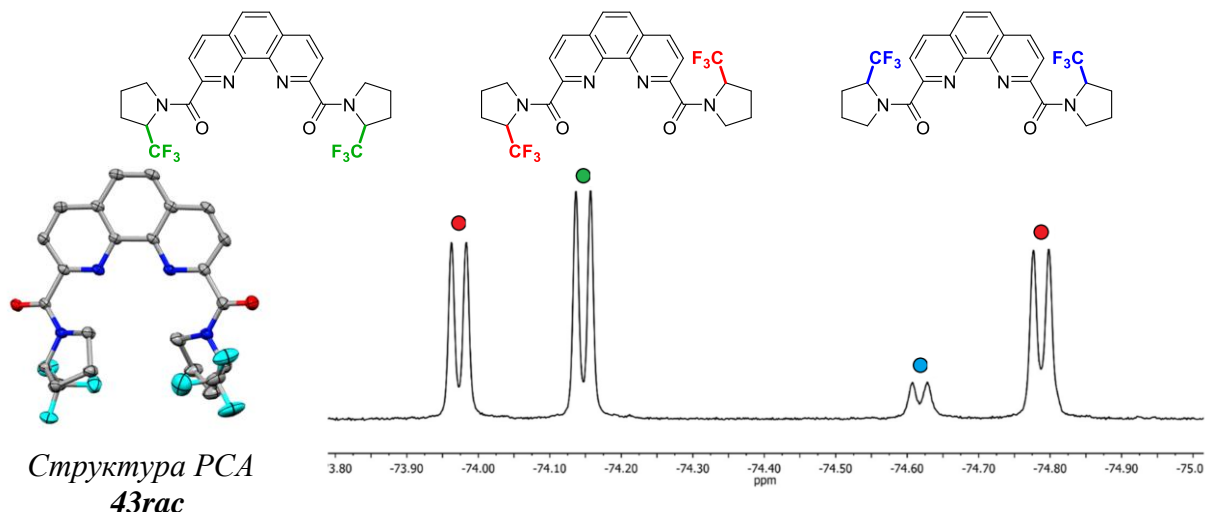
На рисунке 15 представлены коэффициенты распределения D_{Am} и D_{Eu} для серии пирролидиновых фенантролиндиамидов. Эти данные соответствуют экстракции смесями диастереомерных форм.



Общая формула лигандов

Рисунок 15 – Значения D_{Am} и D_{Eu} для серии пирролидиновых лигандов

Наличие в структуре лиганда **43** электроноакцепторных CF₃-групп приводит к значительному уменьшению коэффициентов распределения ($D_{Am} < 0.1$). Введение CH₃-групп в лиганде **41** позволяет увеличить степени извлечения на порядок ($D_{Am} = 3$). Фенильные заместители в лиганде **45** обеспечивают еще более эффективную экстракцию – значение D_{Am} достигает 40. Наряду с этим, максимальное значение D_{Eu} составляет ~1 для лиганда **45**. Наличие фтора в **43** и **44** позволяет исследовать конформационные особенности лигандов при помощи спектроскопии ЯМР ¹⁹F. На рисунке 16 представлен спектр ЯМР ¹⁹F рацемической формы **43**, полученной методом ВЭЖХ.



Структура PCA
43rac

Рисунок 16 – Спектр ЯМР ¹⁹F рацемической формы **45**

В данном спектре присутствуют 4 сигнала атомов фтора, принадлежащие конформерам **43rac** – по одному сигналу от двух симметричных и два сигнала от несимметричного конформера. Разная интенсивность этих сигналов отражает соотношение конформеров в растворе.

Взаимодействие 2-*R*-метилпирролидина с хлорангидами **4** и **12** позволило получить индивидуальные (*R,R*)-изомеры метилпирролидиновых лигандов **51** и **52** (рис. 17). Сравнение спектров ЯМР ^1H смеси диастереомеров **43** и (*R,R*)-изомера **57** приведено в тексте диссертации.

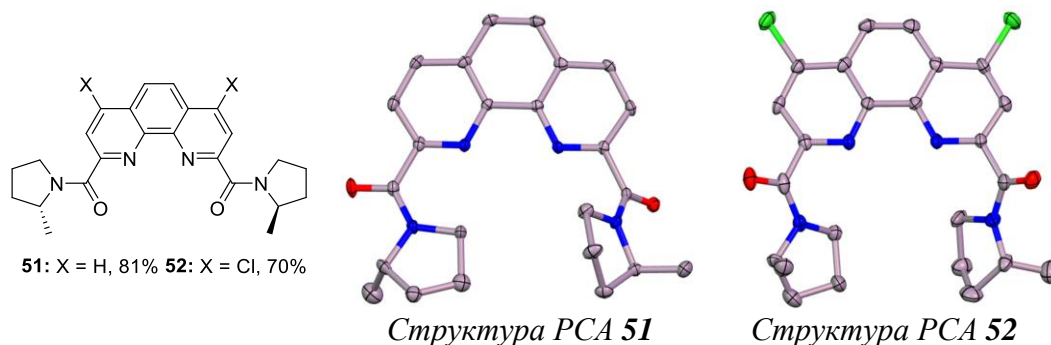


Рисунок 17 – Индивидуальные (*R,R*)-изомеры **51** и **52**

При помощи препаративной колоночной хроматографии были выделены рацемическая и мезо-формы лигандов **45-48** с арильными заместителями (рис. 18). Спектры ЯМР ^1H диастереомеров этих лигандов усложнены ввиду наличия конформеров. Используя методы 2D ЯМР спектроскопии, выполнено полное отнесение сигналов на примере **46**.

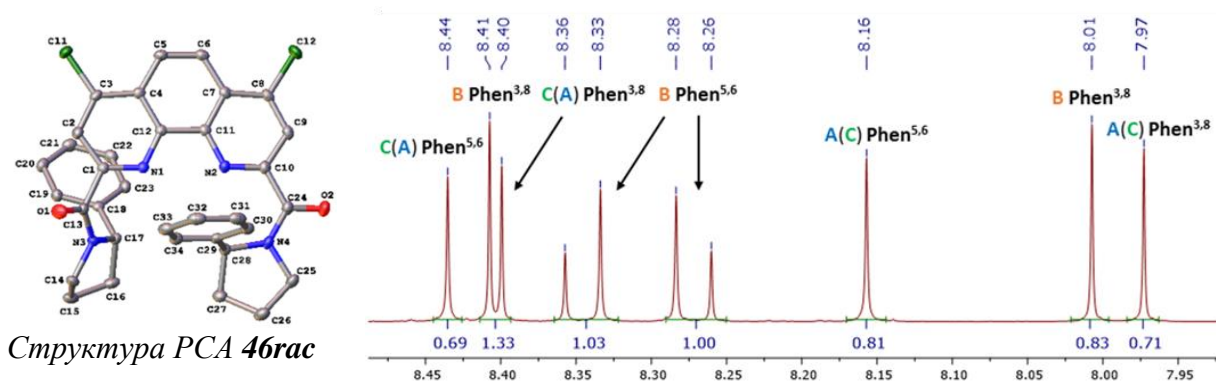


Рисунок 18 – Ароматический фрагмент спектра ЯМР ^1H рацемической формы лиганда **46**

Мы исследовали экстракцию данных лигандов по отношению ко всему ряду РЗЭ (кроме Pm). Лиганд **46** демонстрирует резкое повышение степеней извлечения лантаноидов при переходе от La ($D(\text{La}) < 1$) к Lu ($D(\text{Lu}) > 40$) (рис. 19). Стоит отметить, что степень извлечения Am(III) для мезо-формы **46** почти на порядок выше, чем для рацемической.

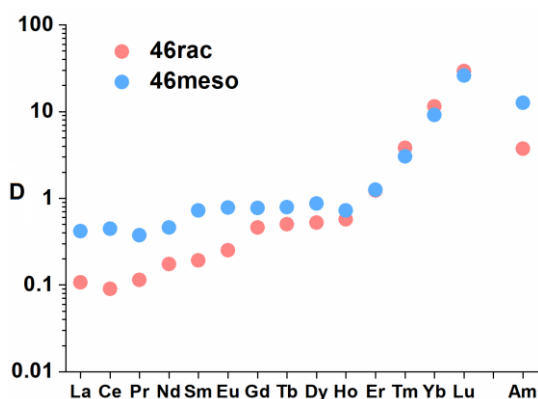


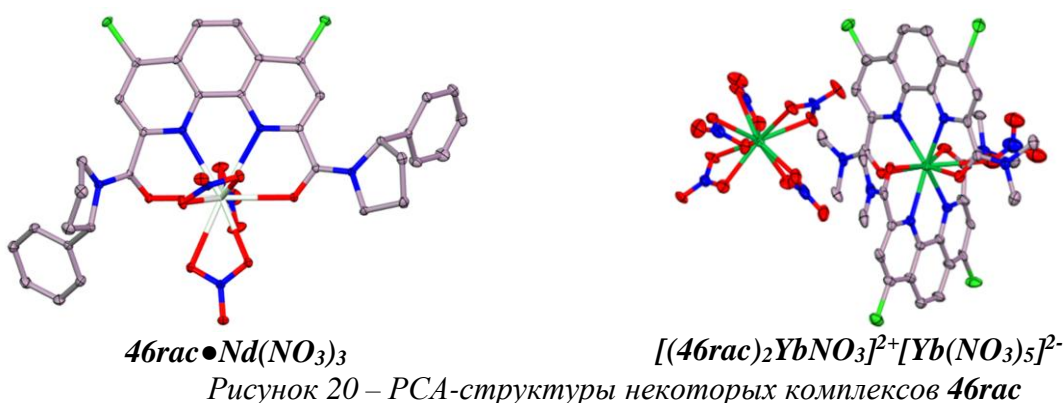
Рисунок 19 – Значения $D(Ln)$ и $D(Am)$ при экстракции лигандом **46**

Значительную ценность этим результатам придает тот факт, что применение данного лиганда позволяет с высокой селективностью отделять Am(III) от ранних лантаноидов. Для объяснения экстракционных трендов мы исследовали координационную химию этих лигандов. Так, в ходе УФ-титрования лигандов **45** и **46** нитратами лантана, неодима и европия наблюдается образование комплексов различной стехиометрии (табл. 5).

Таблица 5 – Константы устойчивости комплексов мезо-формы **46**

		LM	L ₂ M ₂
46meso	La	8.25±0.03	-
	Nd	8.59±0.04	-
	Eu	-	21.82±0.06

Стоит отметить, что образование комплексов состава LM происходит в случае лантаноидов начала ряда, а комплексы состава L₂M₂ образуются в случае лантаноидов с меньшим ионным радиусом. В ряде случаев после завершения ЯМР-титрования лигандов **45** и **46** образовались монокристаллы комплексов, пригодные для исследования их структуры методом РСА (рис. 20).



Данные РСА подтверждают, что в случае более легких лантаноидов, таких как неодим, образуются типичные для DAPhen комплексы LM. При переходе к тяжелым лантаноидам, таким как иттербий, образуются комплексы L₂M₂, построенные по принципу ионных пар, в которых заряд катиона [L₂M(NO₃)_x]^{(3-x)+} уравновешен анионом [M(NO₃)_y]^{(y-3)-}.

Эти данные позволяют говорить о взаимосвязи координационного поведения лигандов и их экстракционной эффективности. В случае лигандов **45** и **46** с фенильными заместителями, наибольшая экстракционная эффективность наблюдается для элементов, образующих устойчивые комплексы состава L_2M_2 . Напротив, экстракционная эффективность по отношению к элементам, образующим комплексы стехиометрии LM , оказывается на порядки ниже.

В случае фенилзамещенных лигандов **45** и **46** актуальной остается проблема соэкстракции Am и тяжелых лантаноидов. Дальнейшая модификация их структуры позволяет решить эту проблему. На рисунке 21 приведены экстракционные характеристики мезо-форм лигандов **45** и **47**. В таблице 6 представлены факторы селективности $SF_{Am(III)/Ln(III)}$.

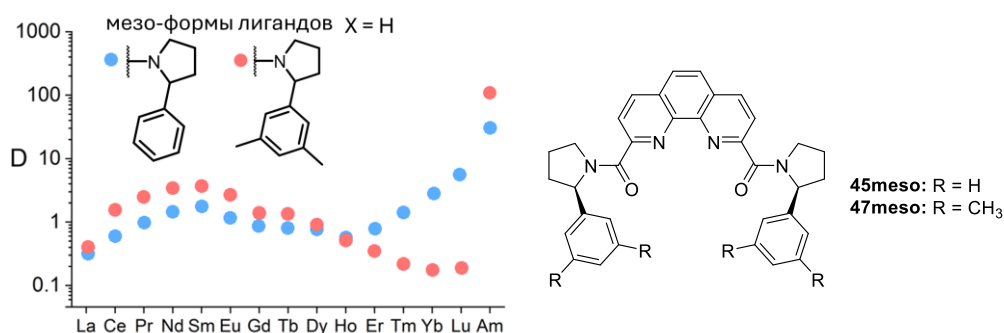


Рисунок 21 – Значения $D(Ln)$ и $D(Am)$ для мезо-форм лигандов **45** и **47**

Таблица 6 – Значения $SF_{Am/Ln}$ при экстракции мезо-формами лигандов **45** и **47**

$SF_{Am/Ln}$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
47meso	117	62	41	31	27	37	48	51	52	66	53	33	15	7
49meso	279	71	44	32	29	40	78	82	119	213	311	494	639	639

Для всего ряда лантаноидов значения $SF_{Am/Ln}$ оказываются выше для 3,5-диметилфенилзамещенного лиганда **47**. При экстракции лигандом **47meso** $SF_{Am(III)/Lu(III)}$ оказывается почти на два порядка больше и достигает значения 639 в сравнении с $SF_{Am(III)/Lu(III)} = 7$ для лиганда **45meso**. Таким образом, применение лиганда **47meso** позволяет не только эффективно экстрагировать Am(III), но и избежать соэкстракции с лантаноидами всего ряда.

Полученные данные демонстрируют богатую координационную химию фенантролиндамидов (рис. 22) и ее взаимосвязь с экстракционными свойствами. Ключевым моментом является возможность образования металлокомплексных катионов состава $[L_2M(NO_3)_x]^{(3-x)+}$. Заряд такого катиона, определяемый координационным числом металла и количеством нитрато-групп во внутренней координационной сфере, требует компенсации нитрат-анионом, либо металлокомплексный анионом $[M(NO_3)_y]^{(3-y)-}$.

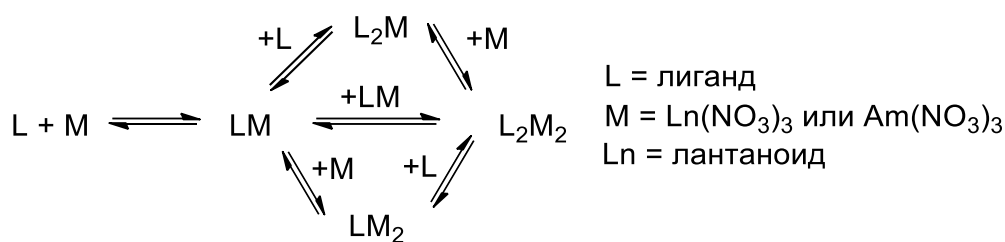


Рисунок 22 – Координационные равновесия линейных фенантролиндиамидов

В зависимости от строения лиганда (стерические и электронные факторы), ионного радиуса металла и условий среды (природа растворителя, избыток лиганда или нитрата металла) могут формироваться комплексы различной стехиометрии. Управление этими координационными равновесиями является ключом к осмысленному химическому дизайну новых соединений для решения конкретных задач.

Синтез и исследование свойств макроциклических DAPhen

Перспективным направлением в создании эффективных лигандов является макроциклизация. Мы попытались объединить преимущества макроциклических лигандов и DAPhen путем конструирования нового класса макроциклических фенантролиндиамидов. Общая схема синтеза макроциклических фенантролиндиамидов заключается во взаимодействии хлорангидридов **4** или **12** с диаминами в присутствии триэтиламина (рис. 23). Таким образом были получены макроциклы **53-57** (рис. 24).

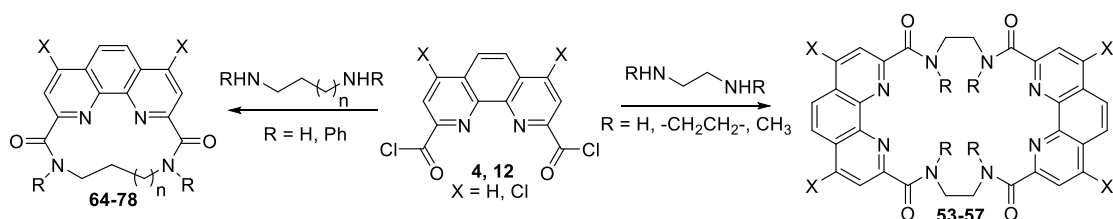
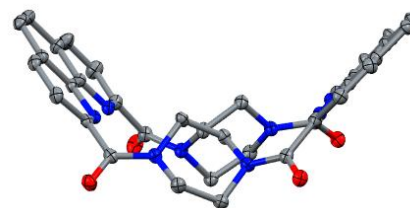
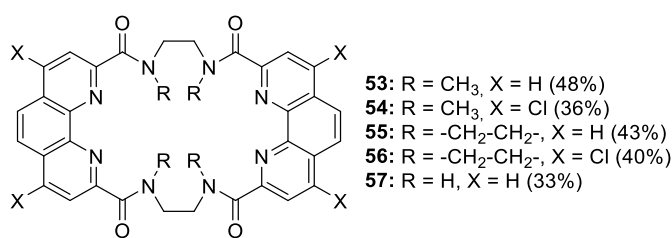


Рисунок 23 – Синтез макроциклических фенантролиндиамидов



Структура PCA 55

Рисунок 24 – Макроциклические DAPhen 53-57

Полученные макроциклы позволяют достичь значений SF_{Am/Eu} до 40 при экстракции из щелочных сред. Однако, их низкая растворимость потребовала синтеза лигандов с более длинными углеводородными цепями линкеров. Так, были получены модельные лиганды **58-60** (рис. 25). Однако, чтобы рассчитывать на связывание макроциклами именно катионов *f*-элементов, мы ввели в амидные фрагменты макроциклов фенильные заместители и получили соединения **67-78** (рис. 25).

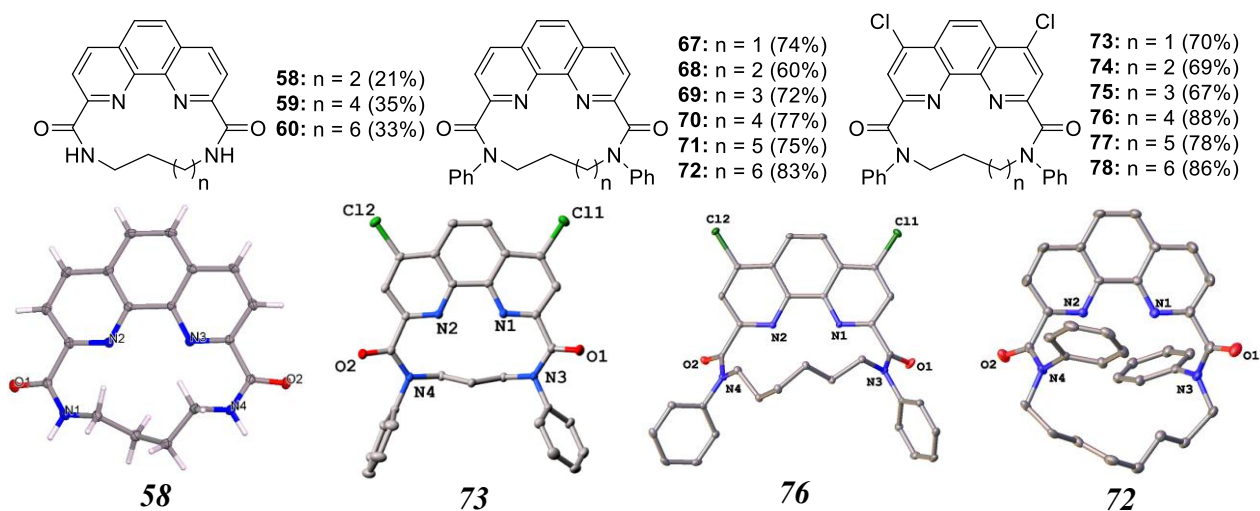


Рисунок 25 – Макроциклы 58-78 и некоторые РСА-структуры

Спектры ЯМР полученных макроциклов демонстрируют ряд особенностей, отражающих их конформационную жесткость. Так, в спектре ЯМР ^1H макроцикла **73** геминальные протоны в CH_2 -группах становятся магнитно неэквивалентными и проявляются в спектре ЯМР ^1H в виде отдельных сигналов (рис. 26).

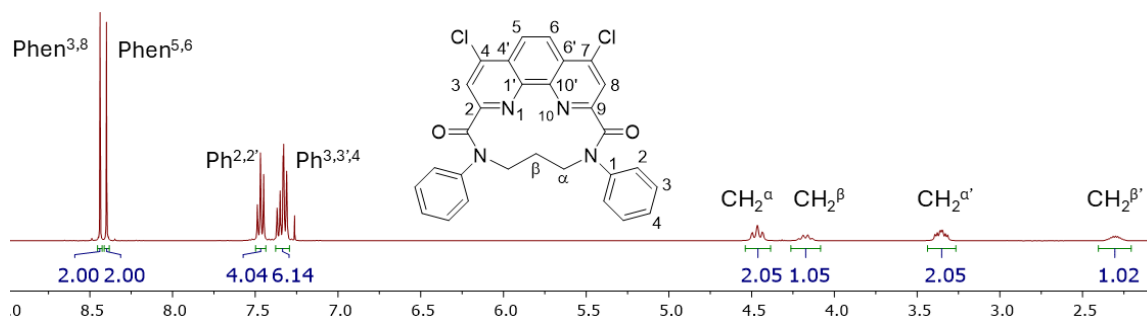


Рисунок 26 – Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C макроцикла **76** (CDCl_3 , 25°C)

На рисунке 27 приведены коэффициенты распределения $D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu})$ при экстракции макроциклическими фенантролиндиамидами **67-78**. Заметную экстракцию с $D(\text{Am}) > 10$ показывает лишь хлорсодержащий 16-членный макроцикл **76**. Примечательно, что даже 16-членный нефункционизированный макроцикл **70** демонстрирует $D(\text{Am}) < 1$. Для объяснения этих данных были проведены квантово-химические расчеты устойчивости комплексов и дополнительные эксперименты по протонированию макроциклов.

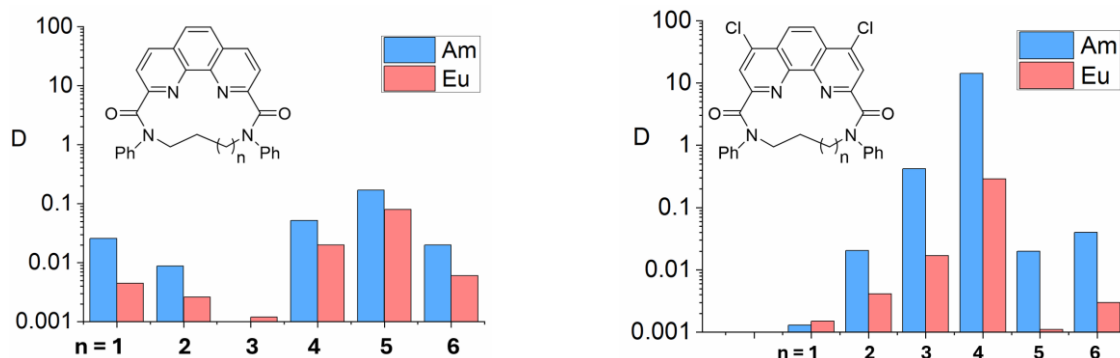


Рисунок 27 – Коэффициенты распределения $D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu})$ при экстракции макроциклическими фенантролиндиамидами **67-78**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Разработаны общие, высокоэффективные подходы к синтезу фенантролиндиамидов с возможностью независимого варьирования заместителей как в положениях 4 и 7 фенантролинового ядра, так и в амидных фрагментах.
- 2) Разработаны методы синтеза макроциклических фенантролиндиамидов, содержащих один или два фенантролиновых фрагмента в структуре с размером макроциклической полости от 13 до 24 атомов. Строение всех новых лигандов определено с помощью комплекса современных физико-химических методов, включая РСА.
- 3) Проведено детальное изучение экстракционных свойств новых лигандов в различных условиях. Определены составы и структуры образующихся при экстракции комплексов. Выявлены закономерности «структура – свойства» и тенденции в изменениях этих свойств при движении по ряду лантаноидов. Показано, что состав образующихся комплексов зависит как от структуры лигандов, так и от природы *f*-элементов.
- 4) Исследование большого ряда производных DAPhen с различными заместителями в положениях 4 и 7 фенантролинового ядра показало, что электроноакцепторные заместители повышают их селективность. Синтезировано 4,7-дициан-производное, обладающее рекордной селективностью при разделении пары Am/Cm, результаты полного цикла испытаний которого показали возможность его использования для создания промышленной технологии их разделения.
- 5) Впервые синтезированы и выделены в виде индивидуальных диастереомеров фенантролиндиамиды, содержащие хиральные центры в амидных фрагментах. Выявлено существенное влияние конфигурации лигандов на их экстракционные свойства. Показано, что мезо-формы арилпирролидиновых производных демонстрируют значительно более высокую селективность и на порядок более высокую экстракционную способность по отношению к лантаноидам, чем рацематы.
- 6) Разработаны диастереомерно чистые арилпирролидиновые фенантролиндиамиды, обеспечивающие групповую селективность по отношению ко всем лантаноидам. Использование этих лигандов открывает возможность эффективно экстрагировать Am(III), полностью подавляя соэкстракцию всего ряда лантаноидов.

Публикации по теме диссертации в рецензируемых изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

1.4.3. Органическая химия (химические науки)

1. Lemport 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., Ustyiniuk Y.A. The impact of alicyclic substituents on the extraction ability of new family of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides // *RSC*

Advances. – 2020. – Vol.10. – №44. – pp.26022-26033. EDN: SKADSQ. Импакт-фактор 4.6 (JIF). Объем 1.38 п.л.

2. Ustynyuk Y.A., Lempport P.S., Roznyatovsky V.A., Lyssenko K.A., Gudovannyu A.O., Matveev P.I., Khult E.K., Evsiunina M.V., Petrov V.G., Gloriozov I.P., Pozdeev A.S., **Petrov V.S.**, Avagyan N.A., Aldoshin A.S., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G. First Trifluoromethylated Phenanthroline-diamides: Synthesis, Structure, Stereodynamics and Complexation with Ln(III) // *Molecules*. – 2022. – Vol.27. – №10. – pp.3114. EDN: XHJTPG. Импакт-фактор 4.6 (JIF). Объем 1.17 п.л.

3. Lempport P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., **Petrov V.S.**, Pozdeev A.S., Khult E.K., Nelyubina Y.V., Isakovskaya K.L., V. A. Roznyatovsky, Gloriozov I.P., Tarasevich B.N., Aldoshin A.S., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. 2-Methylpyrrolidine derived 1,10-phenanthroline-2,9-diamides: promising extractants for Am(III)/Ln(III) separation // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2022. – Vol.9. – №17. – pp.4402-4412. EDN: JECYBU. Импакт-фактор 6.4 (JIF). Объем 1.06 п.л.

4. **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. – Т.72. – №3. – С.697-705. EDN: QWXXPA. Импакт-фактор 1.035 (РИНЦ). Объем 0.86 п.л. [**Petrov V.S.**, Avagyan N.A., Lempport P.S., Matveev P.I., Evsiunina M.V., Roznyatovsky V.A., Tarasevich B.N., Isakovskaya K.L., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid diamides: synthesis, structure, and solubility // *Russian Chemical Bulletin*. – 2023. – Vol.72. – №3. – pp.697-705. EDN: ZIRISU. Импакт-фактор 1.7 (JIF). Объем 0.86 п.л.

5. Lempport P.S., **Petrov V.S.**, Matveev P.I., Leksina U.M., Roznyatovsky V.A., Gloriozov I.P., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Budylin G.S., Shirshin E.A., Markov V.Y., Goryunkov A.A., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. First 24-Membered Macrocyclic 1,10-Phenanthroline-2,9-Diamides—An Efficient Switch from Acidic to Alkaline Extraction of *f*-Elements // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol.24. – №12. – pp.10261. EDN: GBDVBZ. Импакт-фактор 4.9 (JIF). Объем 1.32 п.л.

6. Устынюк Ю.А., **Петров В.С.**, Лемпорт П.С., Рознятовский В.А., Ненайденко В.Г. Новые макроциклические бис-1,10-фенантролин-2,9-диамиды. Синтез и стереодинамика в растворах // *Журнал органической химии*. – 2023. – Т.59 – №10. – С.1357-1362. EDN: OMIJAK. Импакт-фактор 0.376 (РИНЦ). Объем 0.32 п.л. [Ustynyuk Y.A., **Petrov V.S.**, Lempport P.S., Roznyatovsky V.A., Nenajdenko V.G. New Macrocyclic Bis-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamides. Synthesis and Stereodynamics in Solution // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – Vol.59 – №10. – pp.1709-1713. EDN: WWJJYP. Импакт-фактор 0.8 (JIF). Объем 0.32 п.л.]

7. Evsiunina M.V., Khult E.K., Matveev P.I., Kalle P., Lempport P.S., **Petrov V.S.**, Aksenova S.A., Nelyubina Y.V., Koshelev D.S., Utochnikova V.V., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. Unravelling the mechanism of *f*-element extraction by phenanthroline-diamides: A case of 4,7-

- substituted 1,10-phenanthroline-2,9-diamides // *Separation and Purification Technology*. – 2024. – Vol.339. – pp.126621. EDN: HFSHCM. Импакт-фактор 9.0 (JIF). Объем 1.71 п.л.
8. **Petrov V.S.**, Lempert P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Kalle P., Nelyubina Y.V., Aksenova S.A., Averin A.D., Yakushev A.A., Roznyatovsky V.A., Zonov R.V., Petrov V.G., Glorizov I.P., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. Remarkable Effect of Stereoisomerism on the Am(III)/Ln(III) Solvent Extraction. New Ligands for Highly Efficient Separation of Americium // *Chemistry – A European Journal*. – 2025. – Vol. 31. – №2. – pp.e202403056. EDN: IKSZAG. Импакт-фактор 3.7 (JIF). Объем 1.32 п.л.
9. **Petrov V.S.**, Zonov R.V., Lempert P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Roznyatovsky V.A., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. Piperidine- and 2-(p-tolyl)piperidine-derived DAPhen ligands: the aryl substituent unexpectedly suppresses the extraction efficiency // *Mendeleev Communications*. – 2025.– Vol. 35. – №5. – pp.540-542. EDN: HPKGOE. Импакт-фактор 1.7 (JIF). Объем 0.36 п.л.
10. Petrov V.G., Matveev P.I., Nenajdenko V.G., Ustynyuk Y.A., Glorizov I.P., Evsiunina M.V., Lempert P.S., Avagyan N.A., **Petrov V.S.**, Krot A.D., Kalle P., Khrustalev V.N., Goletskiy N.D., Naumov A.A., Kalmykov S.N. A highly efficient extraction system for Am(III)–Cm(III) pair separation in spent nuclear fuel reprocessing // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2025.– Vol. 13. – №2. – pp.555-563. EDN: RGWEVC. Импакт-фактор 6.4 (JIF). Объем 1.33 п.л.
11. **Petrov V. S.**, Evsiunina M. V., Zonov R. V., Matveev P. I., Lempert P. S., Nelyubina Y. V., Averin A. D., Roznyatovsky V. A., Tafeenko V. A., Ustynyuk Y. A., Petrov V. G., Nenajdenko V. G. A Case of Macrocyclic *N,N'*-Diphenyl-Substituted Phenanthrolinediamides: Molecular Dynamics and Eu³⁺/Am³⁺ Binding Affinity // *Inorganic Chemistry*. – 2026.– Vol. 65. – №12. – pp.6521-6533. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c05526. Импакт-фактор 4.7 (JIF). Объем 1.41 п.л.
12. **Петров В.С.**, Зонов Р.В., Авакян Н.А., Лемпорт П.С., Вокуев М.Ф., Родин И.А., Рознятовский В.А., Устынюк Ю.А., Хрусталеv В.Н., Ненайденко В.Г. Макроциклические фенантролиндиамиды: синтез, структура и квантово-химическое моделирование связывания анионов // *Макрогетероциклы*. – 2025. – Т. 18. – №4. – С. 141-150. Импакт-фактор 1.02 (РИНЦ). EDN: KJULYN. Объем 0.75 п.л.