

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

Петров Валентин Станиславович

**Линейные и макроциклические фенантролиндиамины:**

**синтез и координационные свойства**

1.4.3. Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор,  
член-корреспондент РАН  
Ненайденко В. Г.

Москва – 2026

## Оглавление

1. Введение .....	3
2. Литературный обзор .....	10
2.1. Синтез лигандов .....	11
2.1.1. Синтез ключевых синтонов и общие подходы к полидентатным лигандам .....	11
2.1.2. Полидентатные лиганды на основе дихлорфенантролина .....	13
2.2 Экстракционные свойства .....	36
2.2.1. Экстракционные свойства фосфорсодержащих лигандов .....	38
2.2.2. Экстракционные свойства лигандов с N-гетероциклическими заместителями ..	40
2.2.3. Экстракционные свойства ВТPhen .....	41
2.2.4. Экстракционные свойства предорганизованных лигандов .....	42
2.2.5. Экстракционные свойства несимметричных лигандов .....	42
2.2.6. Экстракционные свойства DAPhen .....	43
2.3. Координационная химия фенантролиновых лигандов и методы исследования строения комплексов .....	47
2.3.1. Исследование координационной химии в твёрдом теле .....	47
2.3.2. Исследование координационной химии в растворе .....	53
2.4. Выводы по литературному обзору .....	57
3. Обсуждение результатов .....	60
3.1. Синтетический подход к лигандам DAPhen .....	60
3.2. 4,7-Функционализированные DAPhen .....	61
3.3. N,N'-Диалкил-N,N'-диарилзамещенные DAPhen .....	64
3.4. DAPhen с алициклическими амидными заместителями .....	72
3.5. DAPhen на основе 2-замещенных алициклических аминов .....	75
3.6. Макроциклические DAPhen .....	86
4. Экспериментальная часть .....	98
5. Заключение .....	134
6. Список цитируемой литературы .....	135

## 1. Введение

### 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 полидентатных лигандов для использования их в качестве экстрагентов при разделении *f*-элементов являются диамины 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 кюрия. 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 фенантролиндиамидаы, 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 фенантролиндиамидов. 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  $\alpha,\omega$ -алкандиаминами (C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>) 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 L<sub>2</sub>M<sub>2</sub> 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.

1. Lempfort 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. – V.10. – №44. – P.26022-26033. EDN: SKADSQ. Импакт-фактор 4.6 (JIF). Объем 1.38 п.л.

2. Ustynyuk Y.A., Lemport P.S., Roznyatovsky V.A., Lyssenko K.A., Gudovannyu A.O., Matveev P.I., Khult E.K., Evsiunina M.V., Petrov V.G., Gloriov 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. – V.27. – №10. – P.3114. EDN: XHJTPG. Импакт-фактор 4.6 (JIF). Объем 1.17 п.л.
3. Lemport 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, Gloriov 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. – V.9. – №17. – P.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., Lemport 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. – V.72. – №3. – P.697-705. EDN: ZIRISU. Импакт-фактор 1.7 (JIF). Объем 0.86 п.л.]
5. Lemport P.S., **Petrov V.S.**, Matveev P.I., Leksina U.M., Roznyatovsky V.A., Gloriov 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. – V.24. – №12. – P.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. – N.59 – №10. – С.1357-1362. EDN: OМJТАК. Импакт-фактор 0.376 (РИНЦ). Объем 0.32 п.л. [Ustynyuk Y.A., **Petrov V.S.**, Lemport 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. – V.59 – №10. – P.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., Lemport 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. – V.339. – P.126621. EDN: HFSHCM. Импакт-фактор 9.0 (JIF). Объем 1.71 п.л.

8. **Petrov V.S.**, Lempfort 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., Gloriozov 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. – V. 31. – №2. – P.e202403056. EDN: IKSZAG. Импакт-фактор 3.7 (JIF). Объем 1.32 п.л.
9. **Petrov V.S.**, Zonov R.V., Lempfort 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.– V. 35. – №5. – P.540-542. EDN: НРКGOE. Импакт-фактор 1.7 (JIF). Объем 0.36 п.л.
10. Petrov V.G., Matveev P.I., Nenajdenko V.G., Ustynyuk Y.A., Gloriozov I.P., Evsiunina M.V., Lempfort 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.– V. 13. – №2. – P.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., Lempfort 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  $\text{Eu}^{3+}/\text{Am}^{3+}$  Binding Affinity // *Inorganic Chemistry* – 2026.– V. 65. – №12. – P.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., Хрусталев 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.

### **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, Красновидово, 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. Устынюку 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. Глориозову 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.*

## 2. Литературный обзор (Тетрадентатные лиганды фенантролинового ряда.

### Синтез, координационная химия и применение в экстракционном разделении)

В данном обзоре будут рассмотрены синтетические подходы к полидентатным лигандам, содержащим в своём строении гетероциклический остов 1,10-фенантролина с координационно-активными заместителями в 2,9-положениях. Структурные типы рассматриваемых в настоящем литературном обзоре лигандов отображены на Рис. 1. Сравнение будет проводиться по типу боковых заместителей, включая несимметричные лиганды с комбинацией заместителей. Отдельно будут рассмотрены высокопредорганизованные линейные и макроциклические лиганды.

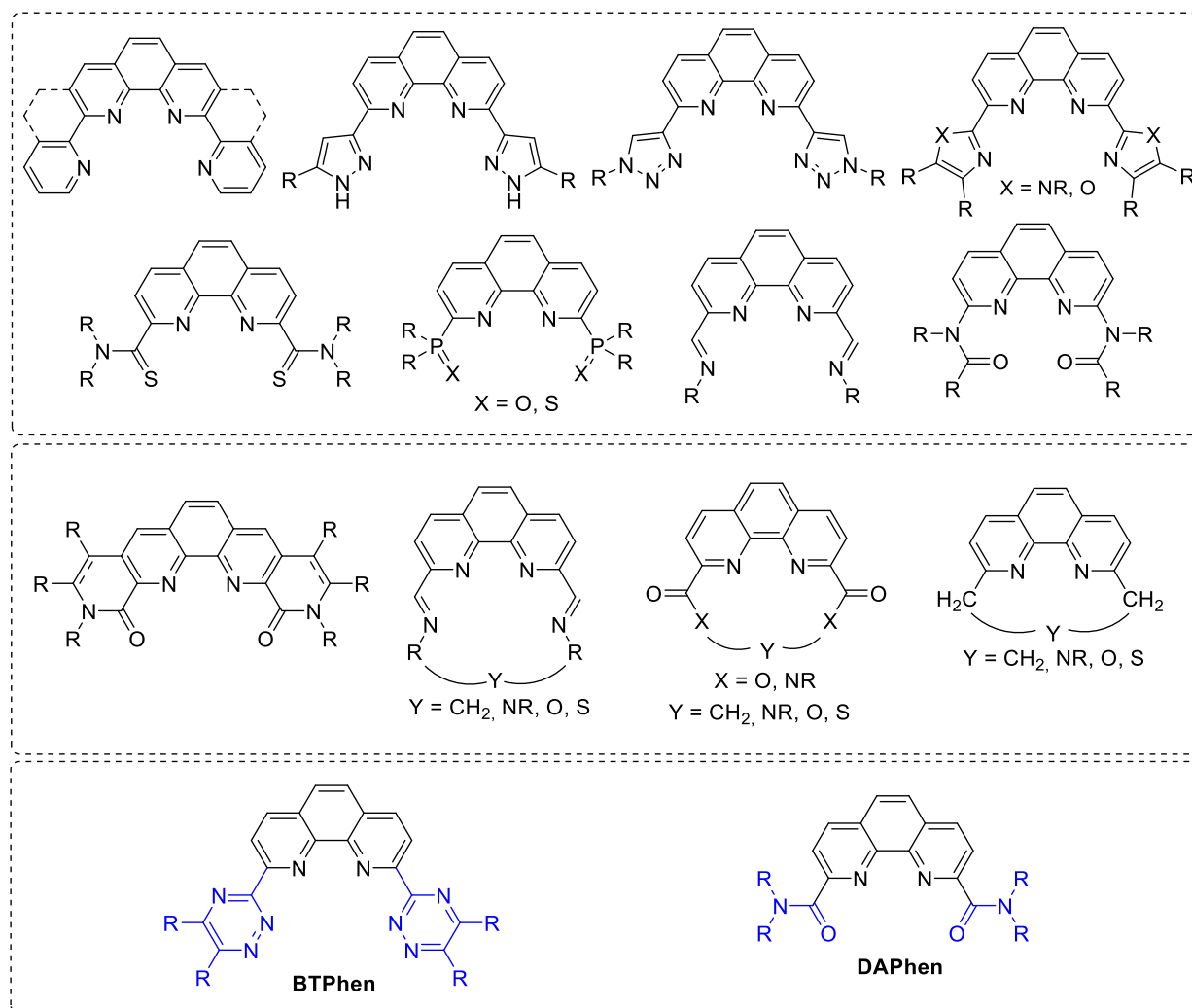


Рис. 1. Структурные типы рассматриваемых лигандов.

Для рассматриваемых классов лигандов будет проведён анализ по ключевым параметрам: синтетическая доступность, эффективность экстракции. В обзоре также будет приведён сравнительный анализ эффективности таких лигандов в отношении разделения *f*-элементов, а также отдельно рассмотрена координационная химия 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов (DAPhen).

## 2.1. Синтез лигандов

### 2.1.1. Синтез ключевых синтонов и общие подходы к полидентатным лигандам

Ключевыми исходными соединениями для синтеза фенантролинсодержащих лигандов являются 2,9-дихлор-1,10-фенантролин **1**, хлорангидрид **2** и бис-амидразон **3** (рис. 2).

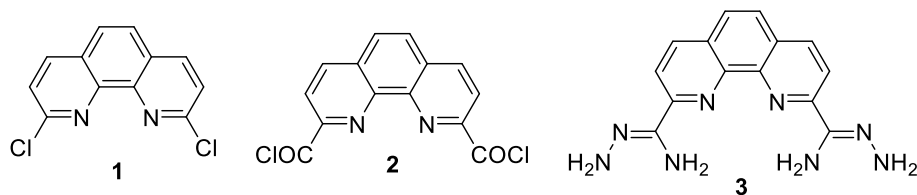


Рис. 2. Ключевые синтоны 1-3.

Наиболее удобным синтетическим подходом к дихлорфенантролину **1** является трехстадийная схема с использованием незамещенного 1,10-фенантролина в качестве исходного соединения. На первой стадии с практически количественным выходом получают соль **5** с дибромпропаном, которую затем окисляют кислородом воздуха в основной среде в 2,9-диоксопроизводное **6**, и затем проводят реакцию замещения с использованием  $\text{PCl}_5$  в среде кипящего оксихлорида фосфора. В результате искомый продукт **1** получается с общим выходом 67% (рис. 3). [1,2]

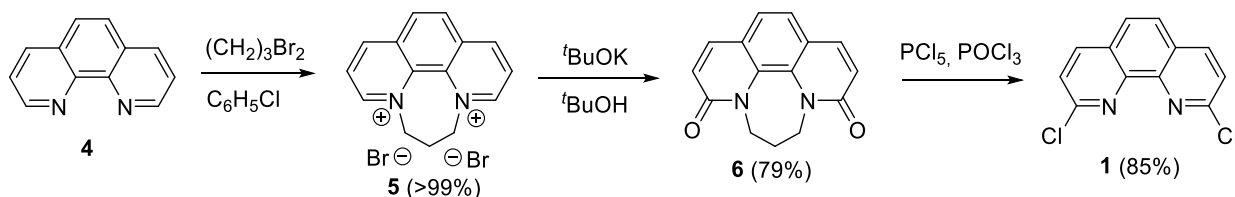
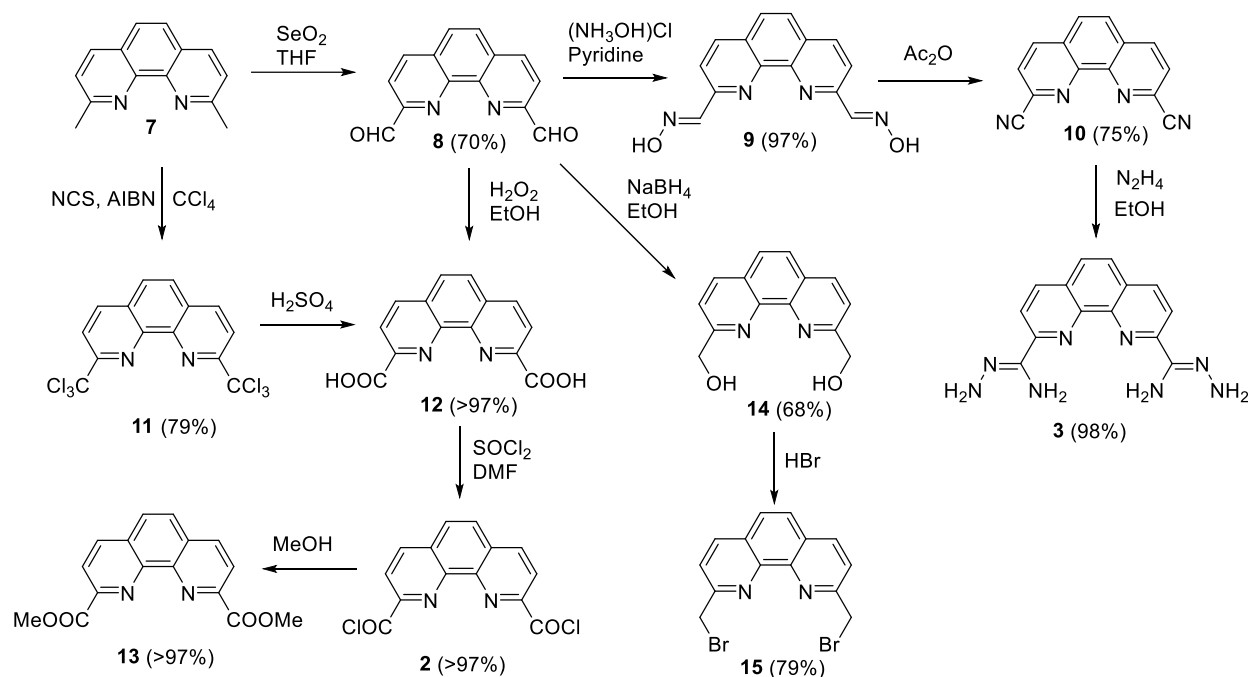


Рис. 3. Синтез 2,9-дихлорфенантролина **1**.

Хлорангидрид **2** и бис-амидразон **3** могут быть синтезированы исходя из коммерчески доступного 2,9-диметилфенантролина (неокупроина) **7** (рис. 4). [3-5] Так, неокупроин **7** может быть превращен в 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновую кислоту **12** двумя основными способами: 1) хлорированием N-хлорсукцинимидом в присутствии инициатора радикальной реакции AIBN с последующим гидролизом гексахлорпроизводного **11**; 2) окислением при помощи  $\text{SeO}_2$  с получением диальдегида **8**, который затем также окисляется при помощи  $\text{H}_2\text{O}_2$  в этиловом спирте. Реакция дикарбоновой кислоты **12** с  $\text{SOCl}_2$  в присутствии каталитических количеств DMF приводит к хлорангидриду **2**, который может быть использован непосредственно для синтеза лигандов, либо вводиться в реакцию с метанолом с получением диметилового эфира **13**. Все эти превращения могут быть осуществлены с высокими выходами, что особенно важно для реализации многостадийных синтезов целевых лигандов. Диальдегид **8** в свою очередь может быть подвержен восстановлению боргидридом натрия с получением диола **14**, реакция которого с  $\text{HBr}$  приводит к дибромиду **15**. Бис-амидразон **3**

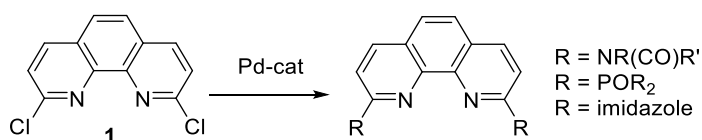
может быть получен из диальдегида **8** в три стадии, включая получение оксима **9** и его дегидратацию в динитрил **10**.



**Рис. 4.** Превращения неocupроина **7**.

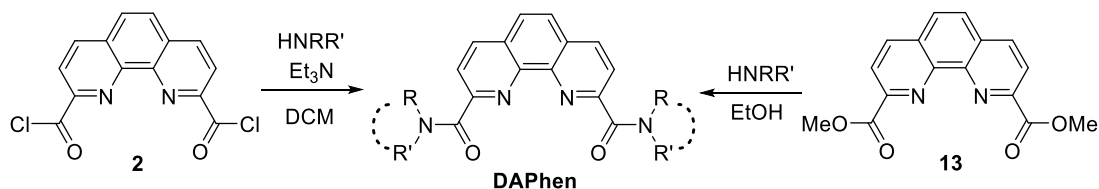
С точки зрения синтеза полиидентатных фенантролиновых лигандов можно выделить несколько общих подходов, приведенных на схемах на рис. 5-7. Другие синтетические подходы менее распространены и будут рассмотрены в контексте синтеза конкретных лигандов по ходу обсуждения.

1) синтез из 2,9-дихлорфенантролина путем Pd-катализируемого кросс-сочетания (рис. 5).



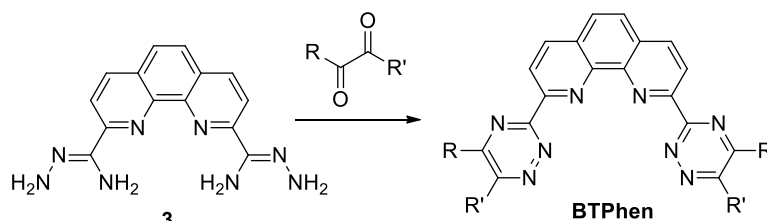
**Рис. 5.** Pd-катализируемое кросс-сочетание.

2) Реакция хлорангидрида **2** либо диметилового эфира **13** с аминами (рис. 6).



**Рис. 6.** Синтез DAPhen.

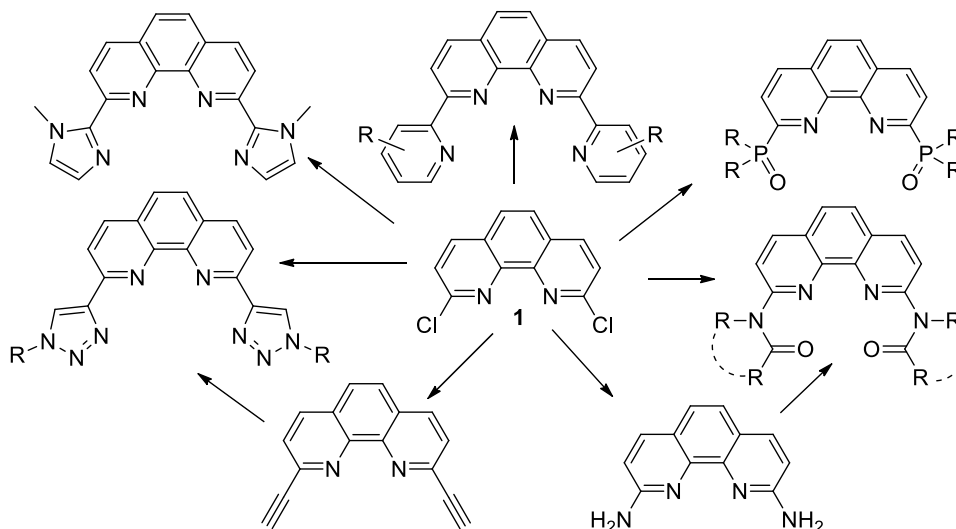
3) Получение бис-триазинильных лигандов (BTPhen) из бис-амидразона **3** (рис. 7).



**Рис. 7.** Синтез BTPhen.

### 2.1.2. Полидентатные лиганды на основе дихлорфенантролина

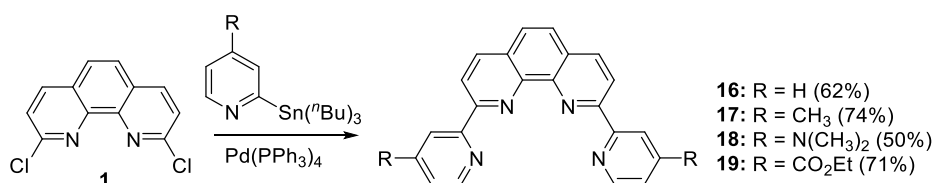
На рис. 8 приведены основные классы 2,9-дизамещенных 1,10-фенантролинов, которые могут быть получены на основе 2,9-дихлор-1,10-фенантролина **1**. К этому кругу, в первую очередь, относятся *бис*-(2-пиридинил)-замещённые производные, бис-имидазолил и бис-триазилолилзамещённые лиганды, 2,9-бис-фосфорилзамещённые 1,10-фенантролины, а также амидные производные, которые могут быть получены из синтона **1** напрямую либо через промежуточную стадию синтеза 2,9-диамино-1,10-фенантролина и его последующую реакцию с хлорангидридами карбоновых кислот.



**Рис. 8.** Полидентатные лиганды на основе дихлорфенантролина **1**.

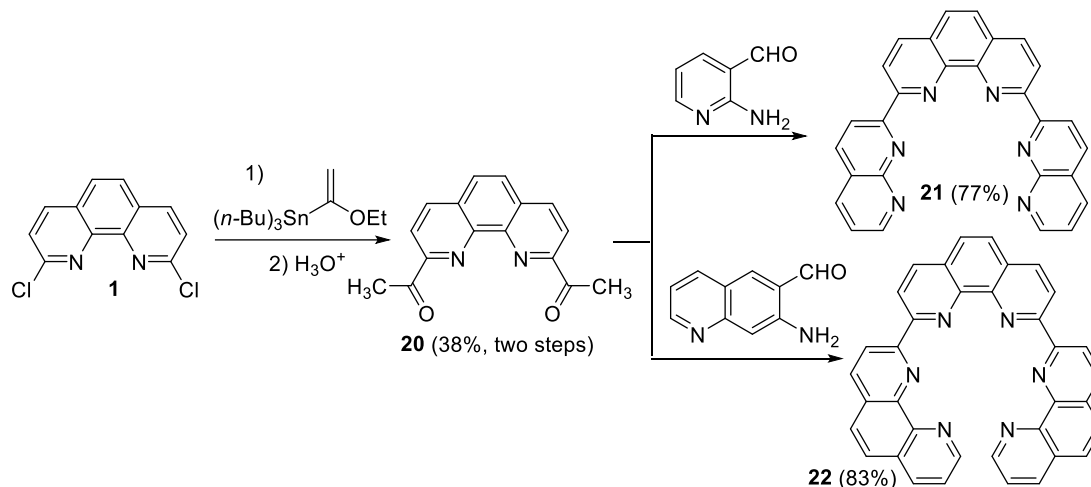
Исходя из 2,9-дихлорфенантролина **1** получен лиганд **16**, содержащий в 2,9-положениях пиридиновые заместители (рис. 9). [6] Для этого использовалась реакция Pd-катализируемого сочетания с 2-(трибутилстаннил)пиридином, выход продукта составил 62%. Лиганд **16** проявляет высокое сродство к ионам металлов с ионным радиусом, близким к 1 Å, в частности Cd(II), Gd(III) и Bi(III). В связи с этим он применялся для флуоресцентного детектирования Cd(II) в растворах. [7]

Были также получены лиганды **16-19**, содержащие в фрагментах пиридина заместители различной природы (рис. 9). [8] Комплексы этих лигандов с Ru(II) исследовались в качестве катализаторов окисления воды до кислорода. Все исследованные комплексы проявили схожую каталитическую активность вне зависимости от заместителей в пиридиновых фрагментах лиганда, за исключением лиганда **18**, проявившего меньшую активность. Авторы связывают это с протонированием диметиламино-групп в условиях реакции окисления.



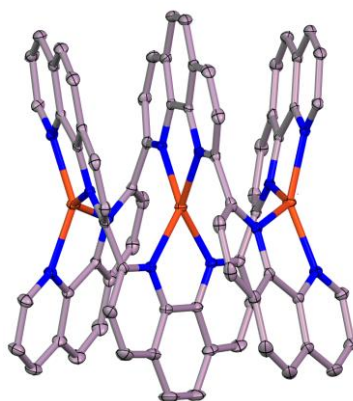
**Рис. 9.** Синтез лигандов **16-19**.

Заслуживает внимания синтез на основе дихлорфенантролина **1** лигандов **21** и **22**, где в качестве заместителей в 2 и 9 положениях фенантролинового остова выступают 1,8-нафтиридин-2-ил и 1,10-фенантролин-2-ил, соответственно (Рис. 10). [9]



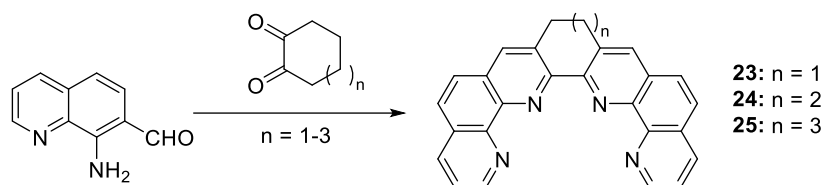
**Рис. 10.** Синтез полидентатных лигандов с полипиридиновыми боковыми заместителями.

В данном случае исходя из 2,9-дихлорфенантролина **1** в две стадии с общим выходом 38% получено 2,9-диацетильное производное **20**, которое затем вводили в конденсацию Фридендера с соответствующими *орто*-аминоальдегидами. Несмотря на то, что общие выходы в данном случае невысоки, а исходные амино-альдегиды также не являются широкодоступными соединениями, данное исследование подчёркивает интерес к созданию полидентатных фенантролиновых лигандов и демонстрирует богатые синтетические возможности. Лиганд **22** образует с ионами одновалентной меди комплексы необычного строения (рис. 11). [10] В этом комплексе три катиона меди расположены линейно и координированы фенантролиновыми фрагментами лигандов, которые образуют двойную спираль, стабилизированную стэкинг-взаимодействиями между ароматическими кольцами.



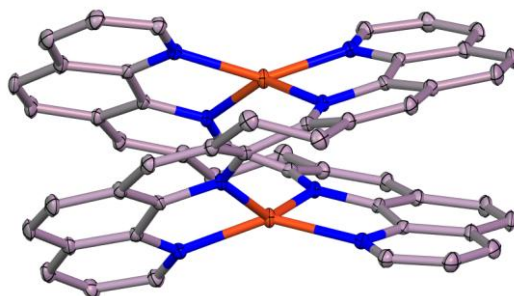
**Рис. 11.** РСА-структура комплексного катиона  $[(\mathbf{22})_2\text{Cu}_3]^{3+}$ .

По реакции Фридендера исходя из соответствующих 1,2-дикетонов и 8-аминохинолин-7-карбальдегида были также получены лиганды **23-25** для изучения их координационной химии в отношении одновалентной меди (рис. 12). [11]



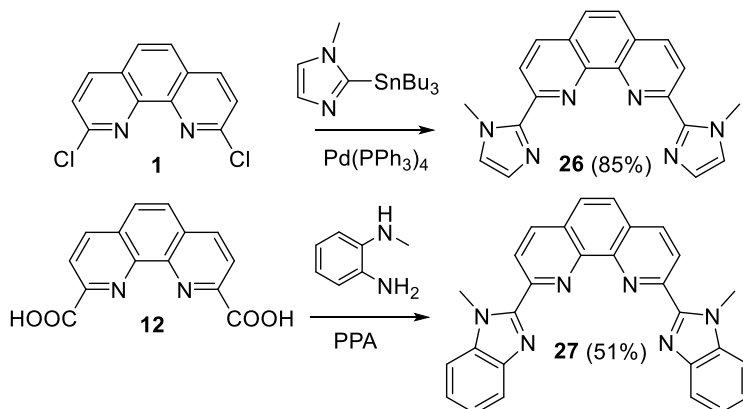
**Рис. 12.** Синтез лигандов **23-25**.

В этих лигандах фенантролиновые фрагменты связаны друг с другом непосредственно по 2 положению, в 3 положении же связь осуществляется посредством углеводородных цепочек разной длины. Для лиганда **23** двугранный угол N-C-C-N между фрагментами фенантролина составляет всего  $16^\circ$ , тогда как для **24** и **25** он составляет  $44^\circ$  и  $60^\circ$  соответственно. На рис. 13 приведена РСА-структура комплексного катиона  $[(\mathbf{23})_2\text{Cu}_2]^{2+}$ . Как и в случае **22**, комплексы этих лигандов образуют биядерные комплексы одновалентной меди, в которых молекулы лиганда связаны друг с другом стэкинг-взаимодействиями.



**Рис. 13.** РСА-структура комплексного катиона  $[(\mathbf{23})_2\text{Cu}_2]^{2+}$ .

Из дихлорфенантролина **1** могут быть получены полидентантные лиганды и с другими N-гетероциклическими заместителями в положениях 2 и 9 фенантролинового ядра. Так, путём реакции Стилле с использованием *тетракис*-трифенилфосфинпалладия получено соединение **26**, в котором роль боковых заместителей играют производные имидазола. Производное бензимидазола **27** было получено в ходе реакции дикарбоновой кислоты **12** с 2-амино-N-метиланилином в присутствии полифосфорной кислоты (рис. 14). [8] Исследованы фотохимические и фотофизические свойства комплексов этих лигандов с Ru(II). Кроме того, эти комплексы показали заметную активность в качестве катализаторов для окисления воды в кислород, однако механизм этого процесса авторы не исследовали.



**Рис. 14.** Синтез соединений **26** и **27**.

Для синтеза бис-триазилилзамещённых лигандов соединение **1** вводят в Pd-катализируемую реакцию с (*трет*-бутилдиметилсилил)ацетиленом с последующим снятием защиты, а образующийся диацетилен **28** затем подвергают Cu-катализируемой реакции [3+2] азид-алкинового циклоприсоединения с *n*-гексил-1-азидом либо бензилазидом, получая с умеренными выходами соответствующие полидентатные лиганды **29** и **30** (Рис. 15). [12]

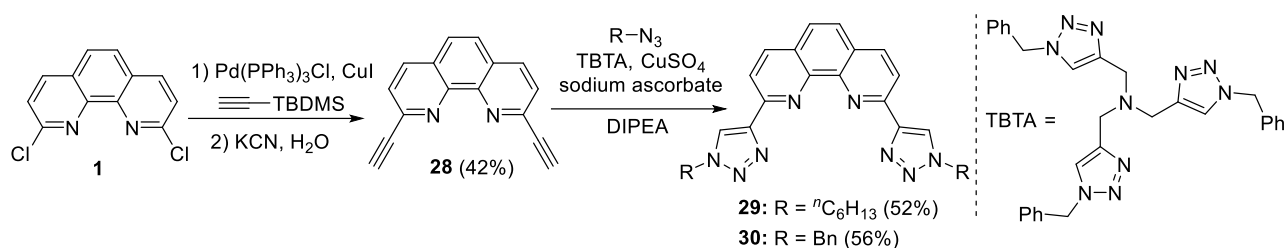


Рис. 15. Синтез лигандов **29** и **30**.

Заместители в триазольных фрагментах способствуют повышению липофильности таких лигандов. Сравнительно невысокие выходы для реакций CuAAC, вероятно, связаны с тем, что медь образует достаточно прочные комплексы с 1,10-фенантролиновым фрагментом, однако, доработка методики выделения и очистки искомым лигандов может улучшить эти значения. Примечательно, что этот тип лигандов показывает очень высокие степени извлечения Am(III) в процессах жидкостной экстракции (см. подраздел 2.2).

Были также получены примеры бис-триазилилзамещённых фенантролиновых лигандов, которые содержат в боковых заместителях различные функциональные группы. Их синтез может быть осуществлен согласно схеме на рис. 15 по реакции азид-алкинового циклоприсоединения с использованием диацетиленового производного фенантролина **28** и соответствующих азидов, содержащих полярные группы (Рис. 16). [13,14]

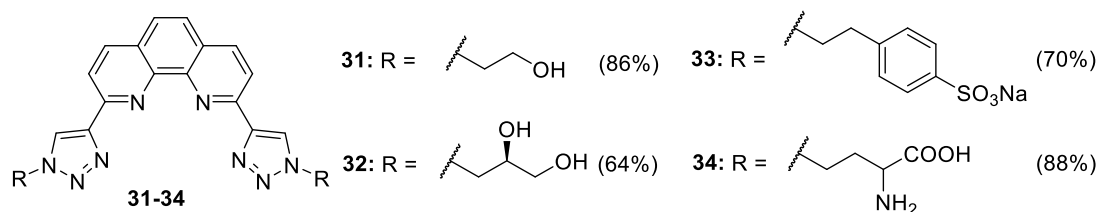


Рис. 16. Гидрофильные маскирующие агенты **31-34**.

Другой подход к синтезу лигандов этого типа заключается в получении бис(енамин)а **35** по реакции неocupроина **7** и *трет*-бутоксис(диметиламино)метана. Бис(енамин) **35** затем вводят в реакцию [2+3] циклоприсоединения с азидами, получая соединения **36** и **37** (рис. 17). [15]

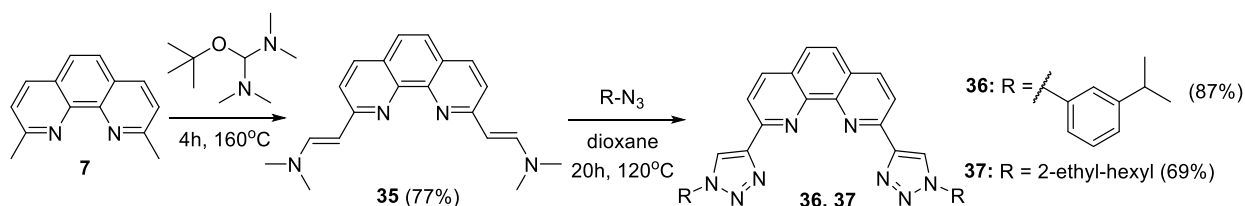
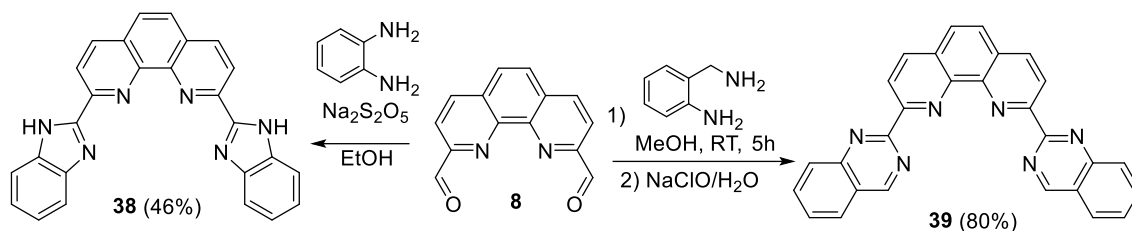


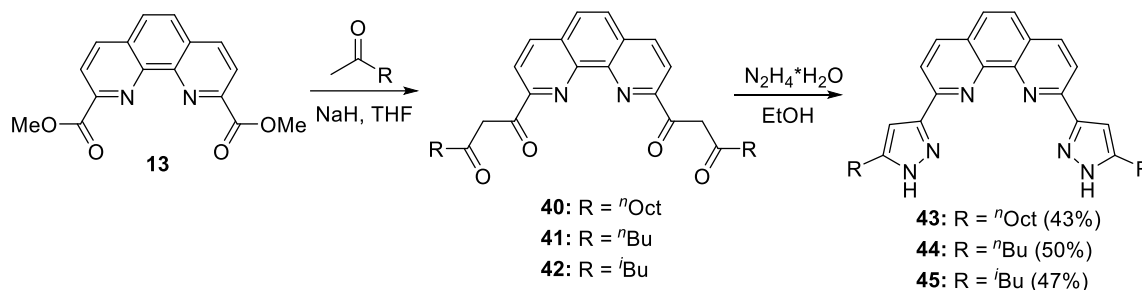
Рис. 17. Синтез соединений **36** и **37** исходя из неocupроина.

Реакция диальдегида **8** с *o*-фенилендиамином приводит к производному бензимидазола **38**. [16] Введение же диальдегида **8** в реакцию с *o*-аминометиланилином с последующим дегидрированием позволило авторам получить лиганд на основе хинолина **39** (рис. 18). [17] Соединение **38** исследовали как потенциальный лиганд, специфичный к D-(-)-рибозе для использования в медицинских диагностических тестах. Соединение **39** же исследовалось в качестве лиганда для разделения *f*-элементов. Авторами при помощи квантово-химического моделирования показана и экспериментально подтверждена высокая эффективность связывания ионов An(III) этим лигандом.



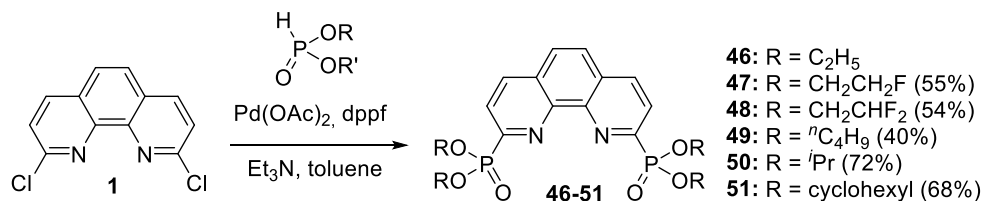
**Рис. 18.** Синтез лигандов на основе бензимидазола и хинолина.

Конденсация диметилового эфира **13** с метилалкилкетонами в присутствии гидрида натрия приводит к  $\beta$ -дикетонам **40-42**, реакция которых с гидразингидратом позволяет получить пиразолсодержащие фенантролиновые лиганды **43-45** (рис. 19). [18] Авторы сообщают об эффективности этих лигандов в разделении Am(III)/Eu(III), однако указывают, что их практическое применение осложнено необходимостью использования в экстракционной системе 2-бромгексановой кислоты.



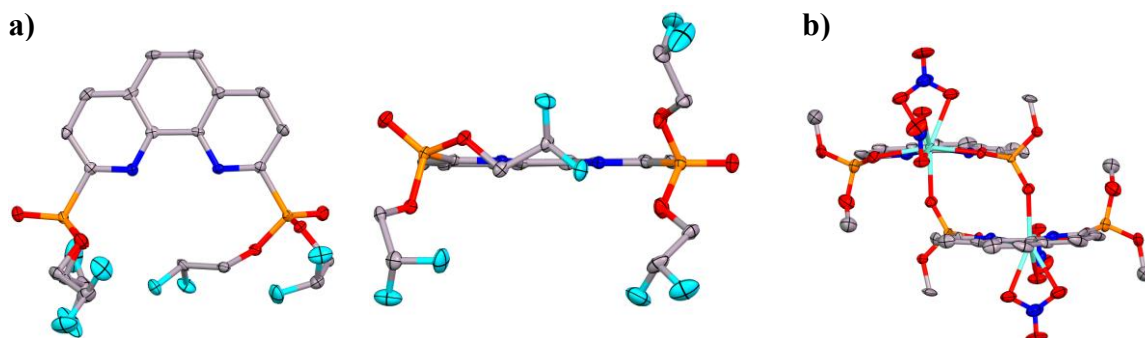
**Рис. 19.** Синтез пиразолсодержащих фенантролиновых лигандов **43-45**.

Большим классом гибридных N,O-донорных лигандов, получаемых исходя из 2,9-дихлорфенантролина **1**, являются 2,9-бис-фосфорилзамещённые 1,10-фенантролины. Синтез таких соединений представляет собой одностадийную Pd-катализируемую реакцию C–P кросс-сочетания (рис. 20). [19-22]



**Рис. 20.** Синтез лигандов **46-51**.

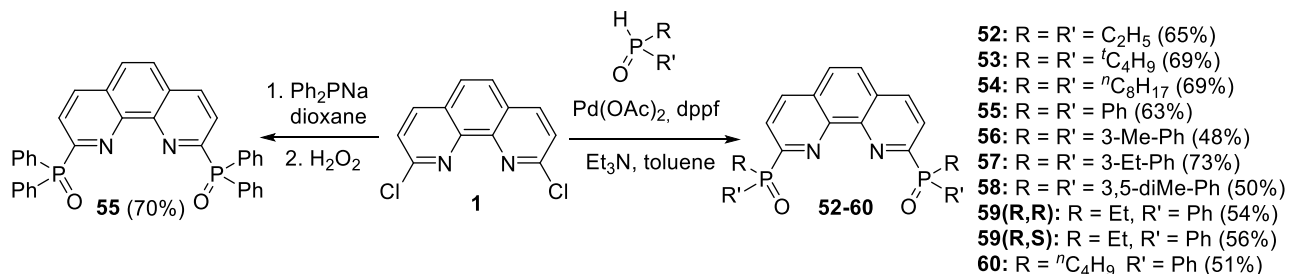
Лиганды **46-51** были исследованы для разделения *f*-элементов, их преимущества и недостатки будут рассмотрены далее в подразделе **2.2**. Стоит отметить, что в некоторых случаях авторам удалось провести рентгеноструктурный анализ монокристаллов таких лигандов (рис. 21) и их комплексов с *f*-элементами.



**Рис. 21.** РСА-структуры (а) лиганда **48** в двух проекциях, (б) комплекса **48** с нитратом европия.

Обращает на себя внимание, что в РСА-структуре **48** координационные центры заместителей в 2,9-положениях фенантролина направлены в сторону от координационной полости лиганда. При попытке вырастить монокристалл лиганда **48** с нитратом европия, одна из фосфонатных групп претерпела гидролиз, что привело к образованию биядерного комплекса (рис. 21b). Авторы объясняют образование этого комплекса способностью катиона лантаноида катализировать реакцию гидролиза.

В качестве экстрагентов *f*-элементов исследуются и *бис*-фосфиноксиды фенантролинового ряда (Рис. 22). Замена алкоксильных фрагментов на алкильный или арильный фрагменты приводит к увеличению электронной плотности на фрагменте Р=О молекулы экстрагента. Синтез подобных производных может быть осуществлен двумя основными путями: 1) метод С–Р кросс-сочетания, аналогичный описанному ранее [19, 23-26]; 2) реакция 2,9-дихлорфенантролина с дифенилфосфидом натрия и последующее окисление образовавшегося производного 5% раствором пероксида водорода. [27]



**Рис. 22.** Синтез лигандов **52-60**.

Для лиганда **55** авторам удалось получить монокристаллы и провести рентгеноструктурный анализ (рис. 23). В РСА-структуре **55** лиганд принимает неблагоприятную для связывания катионов металлов конформацию: двугранные углы между Р=О группами и фенантролиновым фрагментом достигают почти 180°.

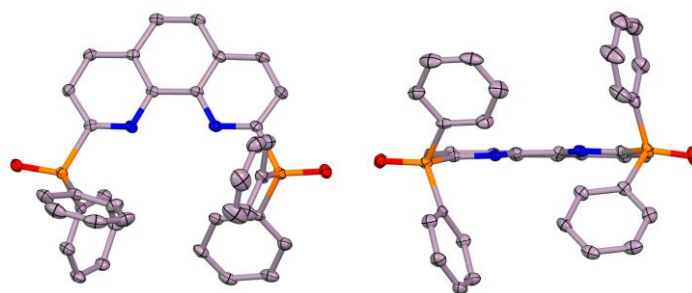


Рис. 23. РСА-структура лиганда **55** в двух проекциях.

В целом же в направленном синтезе лигандов этого класса достигнут значительный прогресс, однако присутствие атомов фосфора неизбежно вызывает вопросы, связанные с возможностью использования этих лигандов в реальных процессах разделения.

Другим типом лигандов, получаемых из 2,9-дихлорфенантролина, являются *бис*-амиды, содержащие донорные атомы кислорода во фрагментах Phen-NR-COR'. В литературе имеется лишь небольшое количество примеров таких соединений, тем не менее, они могут представлять большой интерес для исследования их экстракционной способности. Так, с хорошими выходами были получены амиды **62** и **63** (рис. 24). [28,29]

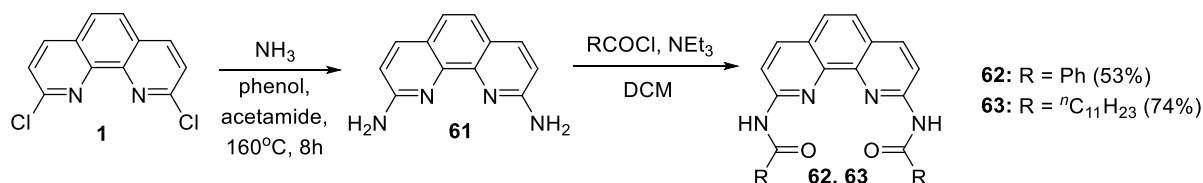


Рис. 24. Синтез бис-амидов **62** и **63**.

Соединение **62** было исследовано в качестве ингибитора роста бактерий рода *Mycoplasma*. Хотя само соединение **62** и не продемонстрировало такой активности, в присутствии нетоксичной концентрации меди (40 мкмоль/л) оно активно подавляло рост бактерий. Соединение **63** исследовалось в качестве лиганда для селективной экстракции LiCl. Использование жидких мембран, содержащих **63**, позволило авторам эффективно извлекать LiCl из раствора, содержащего хлориды различных щелочных металлов. Механизмы этого процесса изучались авторами в том числе с привлечением квантово-химических расчетов.

Соединения **62** и **63** не исследовались в качестве экстрагентов для разделения *f*-элементов. Однако, используя Pd-катализируемую реакцию C-N сочетания был получен лиганд **64** на основе пирролидона, который исследовался в качестве экстрагента относительно UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (рис. 25). [30] Помимо эффективной экстракции уранил-катиона, отмечена также высокую радиационную стабильность данного лиганда.

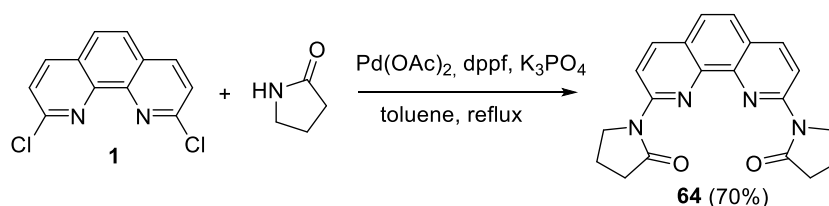


Рис. 25. Синтез бис-лактамного лиганда **64**.

### 2.1.3 Бис-триазиновые лиганды (ВТPhen)

В ряду N-донорных экстрагентов для разделения *f*-элементов особого внимания заслуживают бис-триазиновые лиганды ВТPhen, которые могут быть получены путём реакции прекурсора **3** с различными  $\alpha$ -дикетонами (Рис. 26). При этом варьирование заместителей в  $\alpha$ -дикетонах приводит к лигандам с различными заместителями в триазиновых фрагментах.

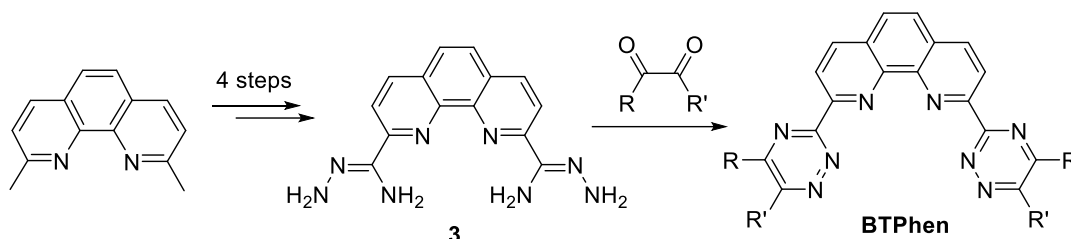


Рис. 26. Синтез лигандов класса ВТPhen.

Согласно схеме на рис. 26 был синтезирован лиганд **65**, являющийся ключевым лигандом сравнения среди лигандов этого класса (рис. 27). [31] Был также синтезирован лиганд **66**, отличающийся от **65** размером цикла в триазиновом фрагменте. [32] На рис. 28а приведены данные рентгеноструктурного анализа монокристаллов лиганда **65**.

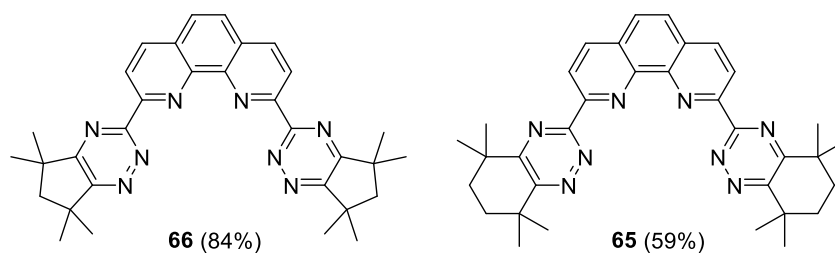


Рис. 27. Лиганды ВТPhen **65** и **66**.

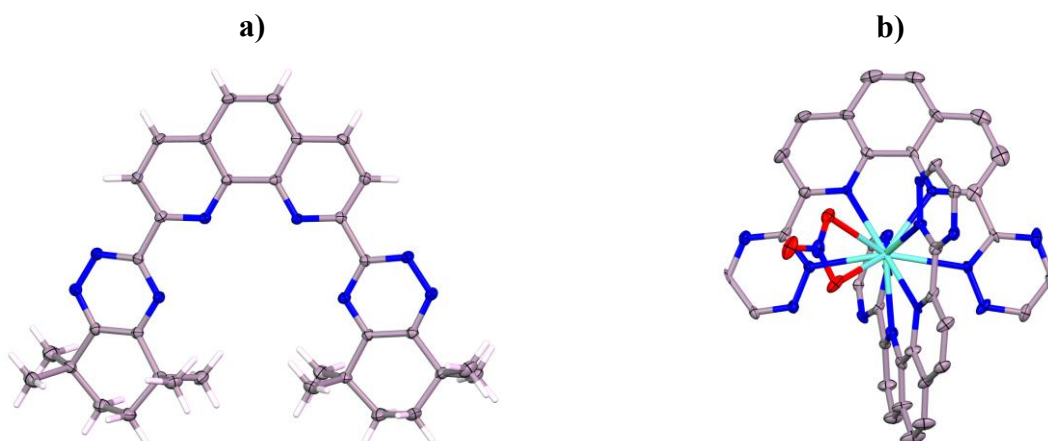


Рис. 28. РСА-структура (а) лиганда **65** и (b) его комплекса с нитратом европия. В (b) заместители в триазиновых фрагментах не показаны для ясности.

Обращает на себя внимание также тот факт, что координирующие атомы азота триазиновых фрагментов развернуты в противоположную от координационной полости сторону. Для сравнения, на рис. 28b приведена РСА-структура комплекса **65** с нитратом европия.

По аналогичной методике получена серия лигандов **ВТPhen 67-99** на основе 1,2-дикетонов с различными заместителями с целью изучения влияния их природы на растворимость и экстракционную эффективность по отношению к Am(III) (Рис. 29). [33-35]

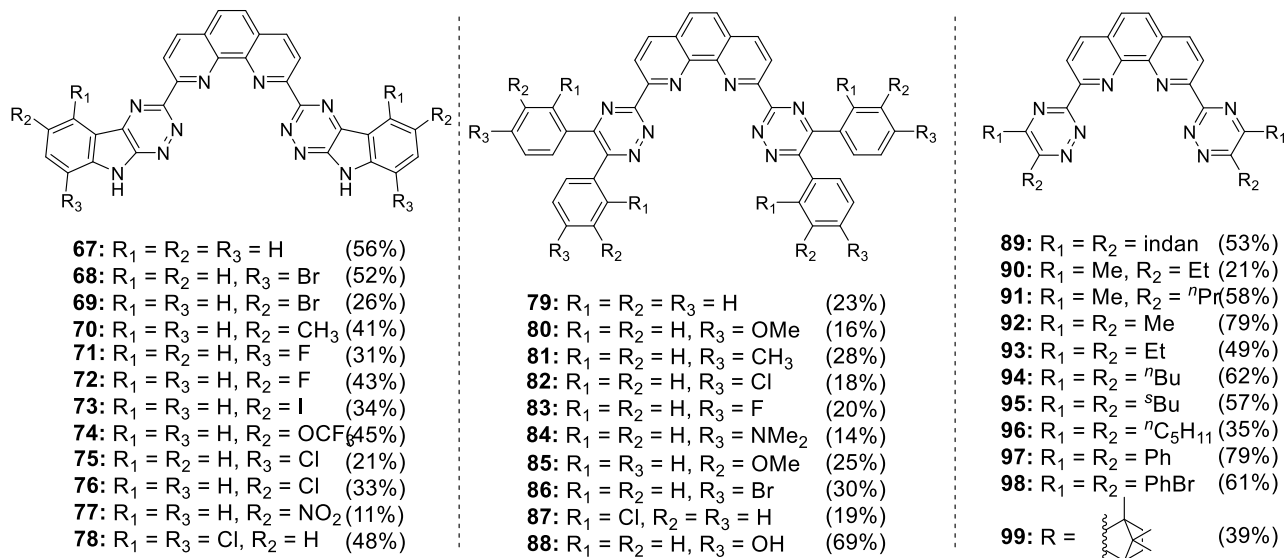


Рис. 29. Синтезированные в работах [33-35] **ВТPhen**.

Ряд лигандов **ВТPhen 104-106** синтезирован в соответствии с альтернативной схемой без использования 1,2-дикетонов (рис. 30). [36] Преимуществом данной схемы является региоселективность, поскольку образуются 6,6'-замещенные **ВТPhen**. В качестве исходных соединений использованы 4-замещенные производные ацетофенона, однако возможность синтеза алифатических кетонов авторами не рассматривалась. Также к недостаткам способа можно отнести низкие выходы на стадиях получения **102a-c** (общий выход менее 25%).

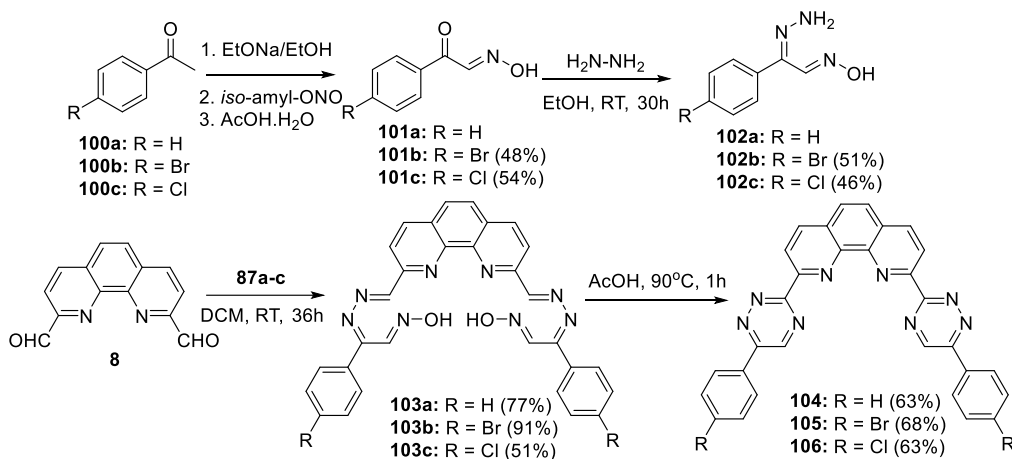


Рис. 30. Альтернативная схема синтеза **ВТPhen**.

На рис. 31 приведены данные рентгеноструктурного анализа лиганда **104**. Как и в случае лиганда **65**, координирующие атомы азота в кристалле **104** развернуты в противоположную от координационной полости сторону. Это приводит к тому, что лиганд для образования комплекса с *f*-элементом должен затратить энергию для проворота боковых заместителей, чтобы принять благоприятную для комплексообразования конформацию.

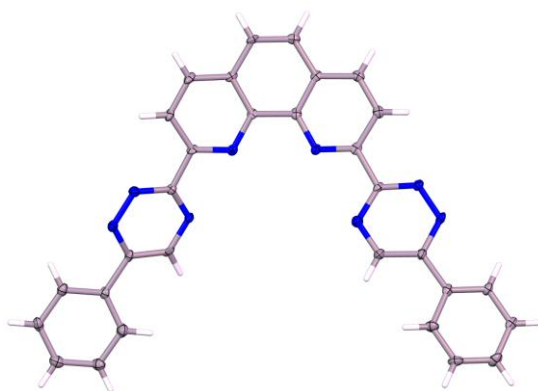


Рис. 31. PCA-структура лиганда **104**.

Помимо липофильных экстрагентов, предназначенных для перевода катионов металлов в органическую фазу, активно развивается стратегия их удержания в водной фазе с помощью гидрофильных маскирующих агентов. В этом случае соединения на основе 1,10-фенантролина также демонстрируют высокую эффективность. Синтез таких агентов, как правило, осуществляется путем функционализации липофильных предшественников полярными группами, такими как сульфо-, карбокси- или гидроксильные, либо с использованием исходных гидрофильных строительных блоков. Так, сульфирование тетрафенилзамещенного **ВТPhen 97** позволяет получать гидрофильные **ВТPhen 107** и **109** (рис. 32). [37]

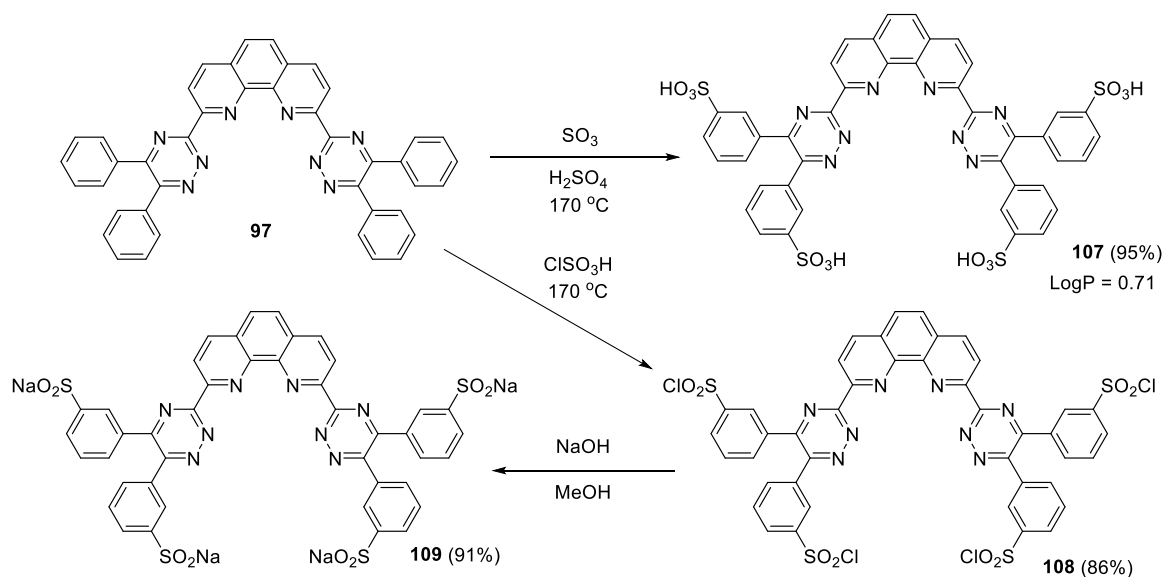


Рис. 32. Синтез гидрофильных **ВТPhen**.

Несмотря на жесткие условия синтеза (олеум или хлорсульфоновая кислота, 170°C), авторы заявляют, что целевые продукты были получены с высокими выходами. Тем не менее, открытым остаётся вопрос о реальной гидрофильности таких соединений. Оценка липофильности/гидрофильности лигандов может быть проведена при помощи расчета показателя LogP, который представляет собой логарифм соотношения концентраций соединения в органической (октанол-1) и водной фазах. Сульфированный **ВТPhen 107** имеет расчетный показатель LogP, равный 0.71, что не позволяет отнести его к гидрофильным

соединениям. Однако, как сообщают авторы, соединения **107** и **109** обладают хорошей растворимостью в азотнокислых средах (более 0.11 моль/л) и проявляют перспективные маскирующие свойства.

Гидрофильные маскирующие агенты активно исследуются и методами квантово-химического моделирования. [38] Так, на рис. 33 представлена структура гидрофильного **ВТPhen 110**. Авторы детально исследовали структуры комплексов **110** с нитратами Am(III) и Eu(III), а также энергетические характеристики реакций комплексообразования в водной среде. Проведенное моделирование указывает на возможную высокую эффективность и селективность этого соединения в отношении пары Am(III)/Eu(III), однако прямого сравнения **110** с его метилированным аналогом **107** авторы не приводят.

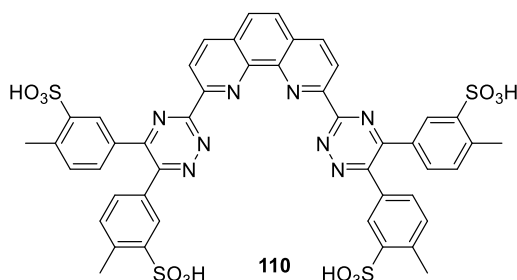


Рис. 33. Гидрофильный **ВТPhen 110**.

Был представлен синтез 4,7-замещенных бис-амидразонов **125-127** (рис. 34). [39] Затем, с использованием той же методики, на основе 4,7-замещенных бис-амидразонов были получены функционализированные **ВТPhen 128-130** (рис. 35).

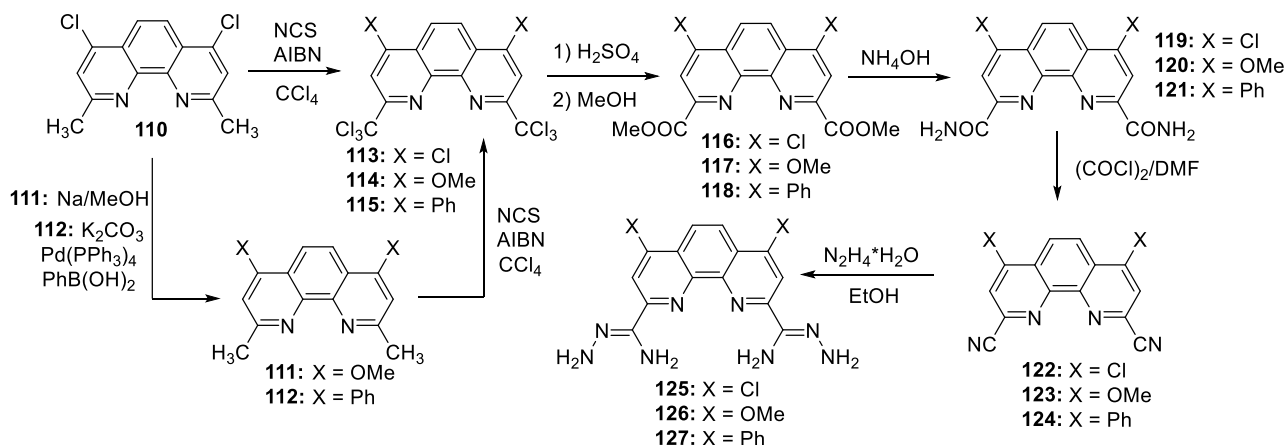


Рис. 34. Синтез 4,7-замещенных бис-амидразонов **125-127**.

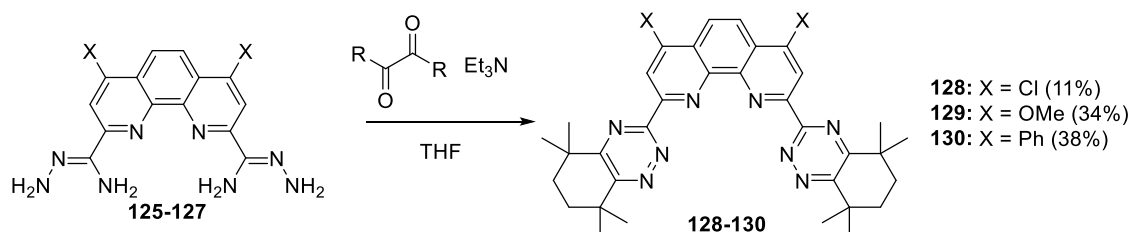


Рис. 35. Синтез функционализированных **ВТPhen 128-130**.

Авторы провели рентгеноструктурный анализ монокристаллов лиганда **128** (Рис. 36). Структура **128** значительно отличается от структуры нефункционализованного лиганда **65**

(см. рис. 28). В данном случае лиганд имеет благоприятную для комплексообразования конформацию, поскольку координирующие атомы азота триазиновых фрагментов находятся в координационной полости лиганда. Важно учитывать, что в растворе конформация лиганда может отличаться от таковой в кристаллической упаковке.



Рис. 28. РСА-структура лиганда 128.

Важно, что с точки зрения синтетической доступности **ВТPhen** помимо сложностей синтеза фенантролиновых прекурсоров надо учитывать и малую доступность  $\alpha$ -дикетонов, когда речь идёт о наиболее перспективных лигандах с точки зрения разделения  $f$ -элементов.

#### 2.1.4. Синтез 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов (**DAPhen**)

Экстрагенты на основе фенантролиндиамидов (**DAPhen**) привлекают особое внимание исследователей благодаря удачному сочетанию высокой экстракционной эффективности в отношении  $f$ -элементов и соответствия большинству ключевых требований, предъявляемых к лигандам для жидкостной экстракции, включая устойчивость к окислению и радиолитическому разложению в условиях переработки отработавшего ядерного топлива. Так, различными научными группами были получены фенантролиндиамиды **131-160** симметричного строения (рис. 29). [40-58]

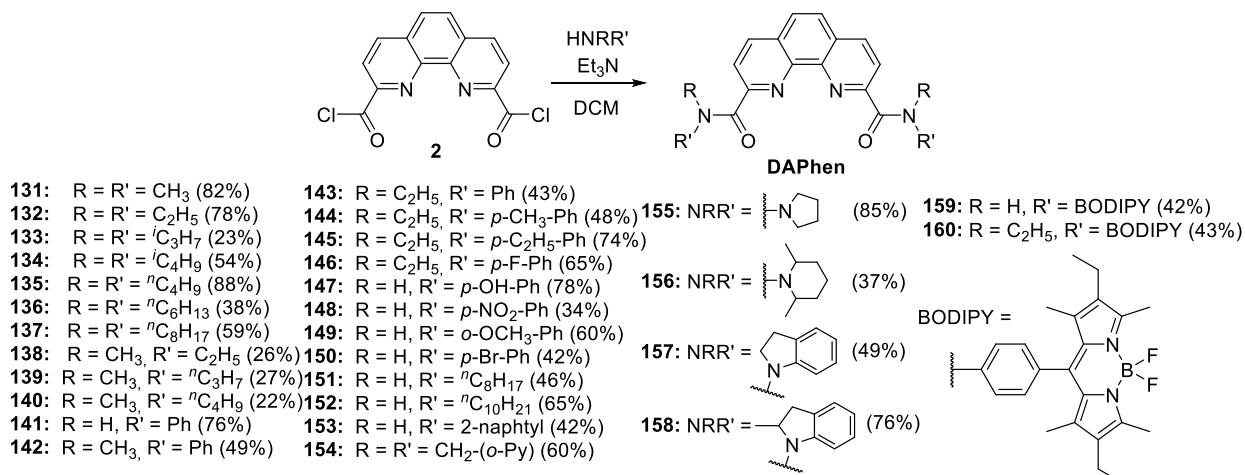


Рис. 29. Синтезированные в работах [40-58] лиганды **DAPhen**.

На рис. 30 приведена РСА-структура лиганда **144**. В РСА-структуре лиганд также занимает неблагоприятную для комплексообразования конформацию. Однако, двугранный

угол между C=O группами становится существенно меньше  $180^\circ$  в отличие от рассмотренных ранее PCA-структур. Тем не менее, конформация лиганда в растворе может значительно отличаться от конформации лиганда в твердой фазе.

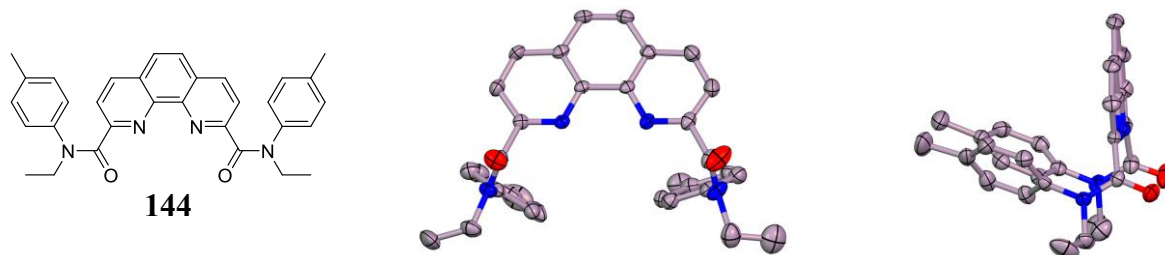


Рис. 30. PCA-структура лиганда **144** в двух проекциях.

Синтез **DAPhen** осуществлялся по стандартной методике — реакцией соответствующих аминов с хлорангидридом 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты **2**. В то же время, несмотря на формальное сходство строения, эти лиганды демонстрируют существенные различия в координационном поведении и экстракционных свойствах, обусловленные природой амидных заместителей. Анализ этих различий и их влияния на комплексообразование с f-элементами будет проведен в разделах **2.2** и **2.3**.

Фенантролиндиамиды также активно исследуются в качестве гидрофильных маскирующих агентов. Так, по реакции диметилового эфира **13** с различными аминами были синтезированы соединения **161-172** (Рис. 31). [59-64] Другой способ получения гидрофильных **DAPhen** заключается в использовании реагентов пептидного синтеза (Рис. 32). [65-66]

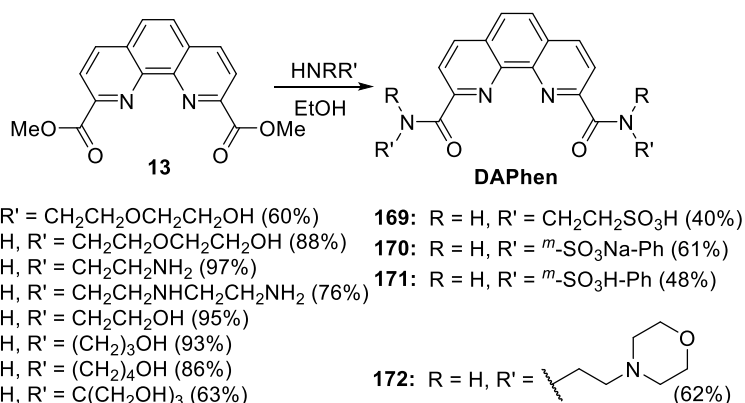


Рис. 31. Гидрофильные **DAPhen** **161-172**.

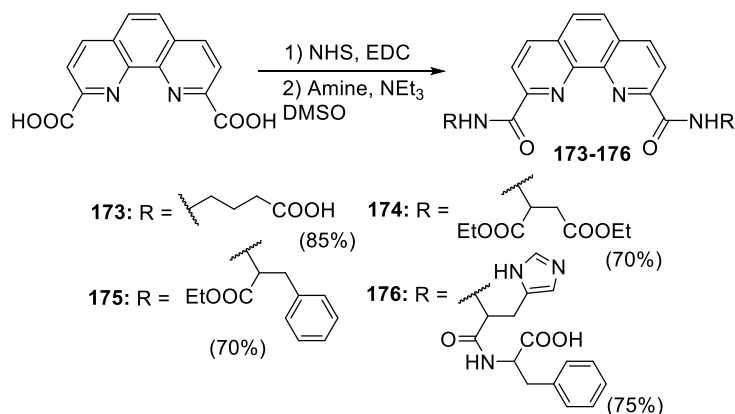


Рис. 32. Синтез фенантролиндиамидов **173-176**.

В целом, гидрофильные маскирующие агенты представляют собой перспективный инструмент для решения задач фракционирования  $f$ -элементов. Однако, поскольку настоящая работа сфокусирована на исследовании липофильных лигандов для жидкостной экстракции, подробное рассмотрение гидрофильных агентов выходит за ее рамки, и далее основное внимание будет уделено липофильным экстрагентам.

Дополнительным способом настройки свойств экстрагентов является введение в ядро фенантролина заместителей различной природы. Наиболее сильное влияние на электронную плотность донорных атомов азота оказывают заместители в положениях 4 и 7, поскольку они находятся с ними в прямом сопряжении (*para*-положение относительно гетероциклического атома азота). В этом случае определяющую роль играют мезомерные эффекты заместителей. Заместители в положениях 3 и 8 (*meta*-положения к гетероциклическому атому азота) также способны влиять на его электронную плотность, но преимущественно за счёт индуктивного эффекта, который может быть особенно значительным для сильных электроноакцепторных групп (например, нитрогрупп). В этом случае речь идёт, прежде всего, о действии электронных факторов, поскольку наличие заместителей в других положениях фенантролинового остова, отличающихся от 2 и 9, как правило не оказывает существенного влияния на геометрию координационной полости лиганда.

Среди известных способов функционализации 4,7-положений фенантролинового остова в литературе наиболее распространён подход, заключающийся в использовании для синтеза лигандов строительных блоков, содержащих заместители в этих положениях (рис. 33). Так, исходя из *o*-фенилендиамина получены 4,7-дизамещённые соединения **180** и **181**, которые могут подвергаться дальнейшим превращениям. [67, 68]

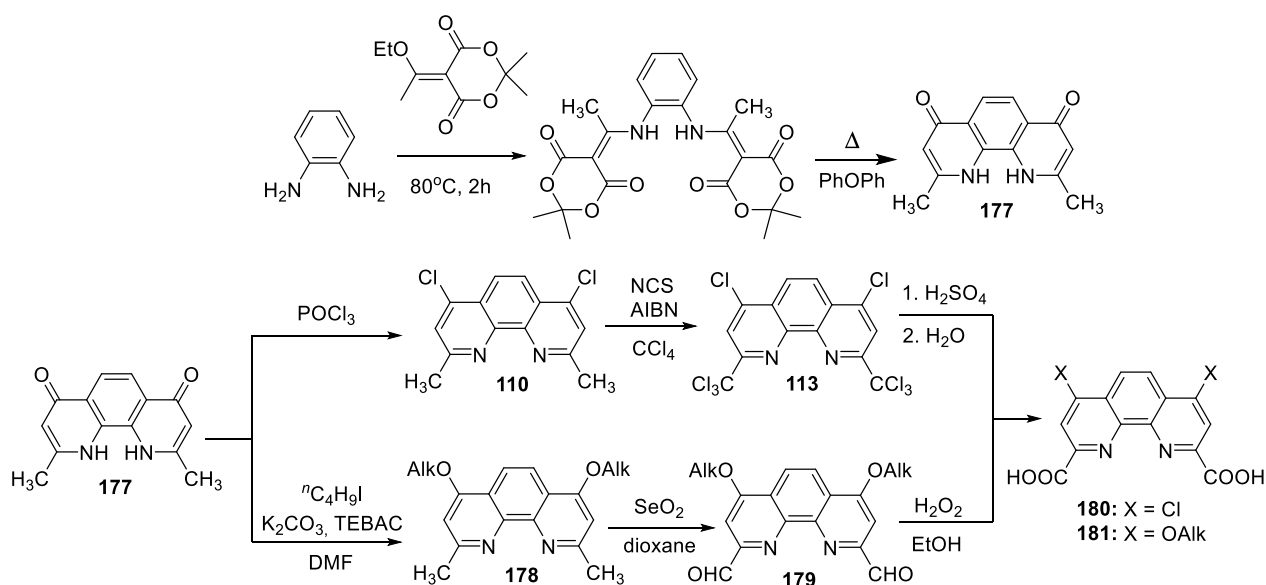


Рис. 33. Синтез 4,7-дизамещённых 1,10-фенантролин 2,9-дикарбоновых кислот

Среди лигандов **DAPhen** различными научными группами по стандартной методике на основе хлорангидридов **182-186** были получены 4,7-функционализированные экстрагенты, содержащие в качестве заместителей Cl, Ph или алкокси- группы (рис. 34). [67-69]

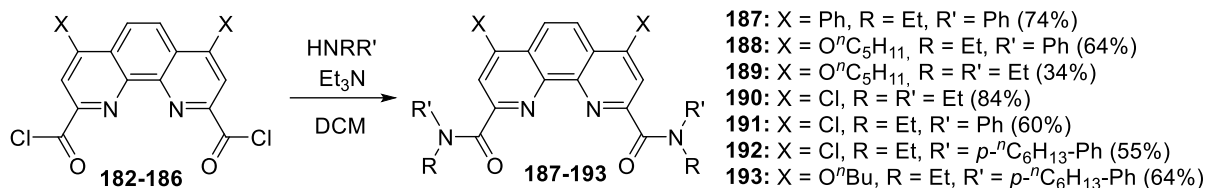


Рис. 34. Синтез функционализированных **DAPhen** **187-193**.

Предложен подход к синтезу функционализированных **DAPhen**, заключающийся в радикальном карбамоилировании 1,10-фенантролина и его 4,7-дизамещенных производных (рис. 35). [70] Этот подход позволяет существенно расширить спектр возможных функциональных групп в 4,7-положениях лигандов **DAPhen**, что невозможно при использовании «классической» схемы синтеза.

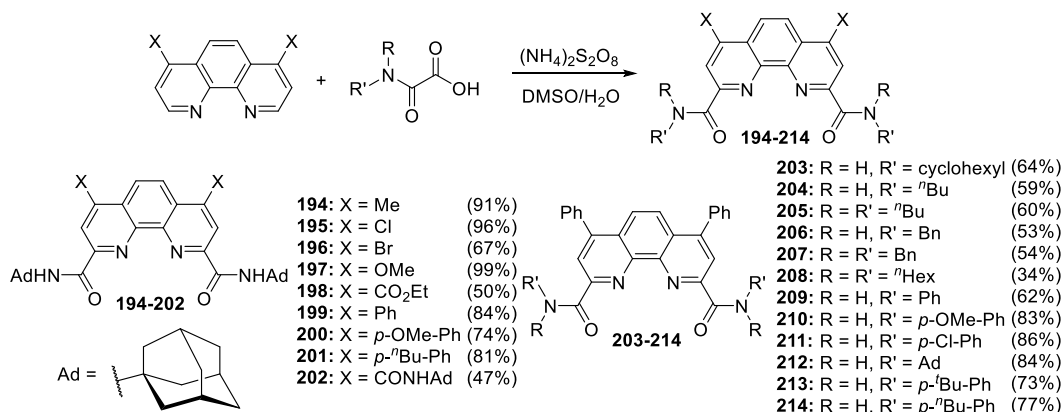


Рис. 35. Прямое C-N карбамоилирование 1,10-фенантролина.

В лаборатории органического синтеза химического факультета МГУ был разработан другой эффективный метод синтеза функционализированных **DAPhen**, основанный на нуклеофильном ароматическом замещении атомов фтора (Рис. 36). [71-73] Применение этого подхода позволяет вводить в фенантролиновый остов лиганда заместители различных типов (рис. 37).

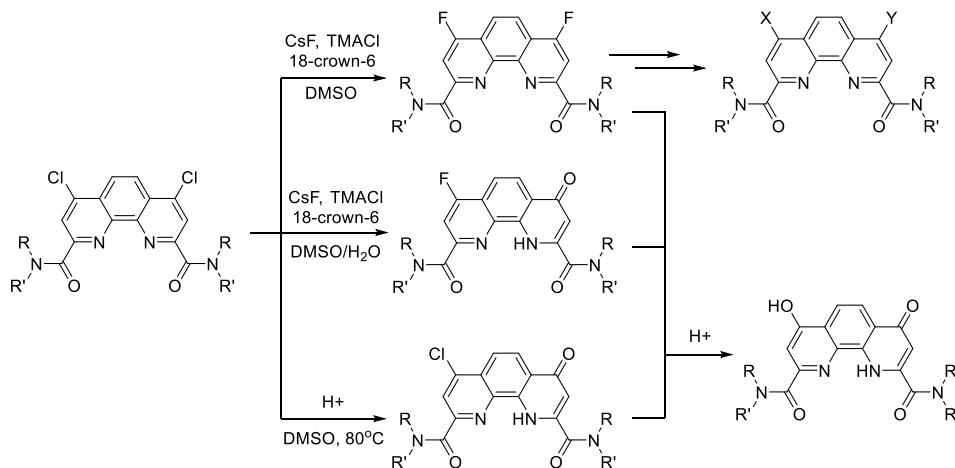
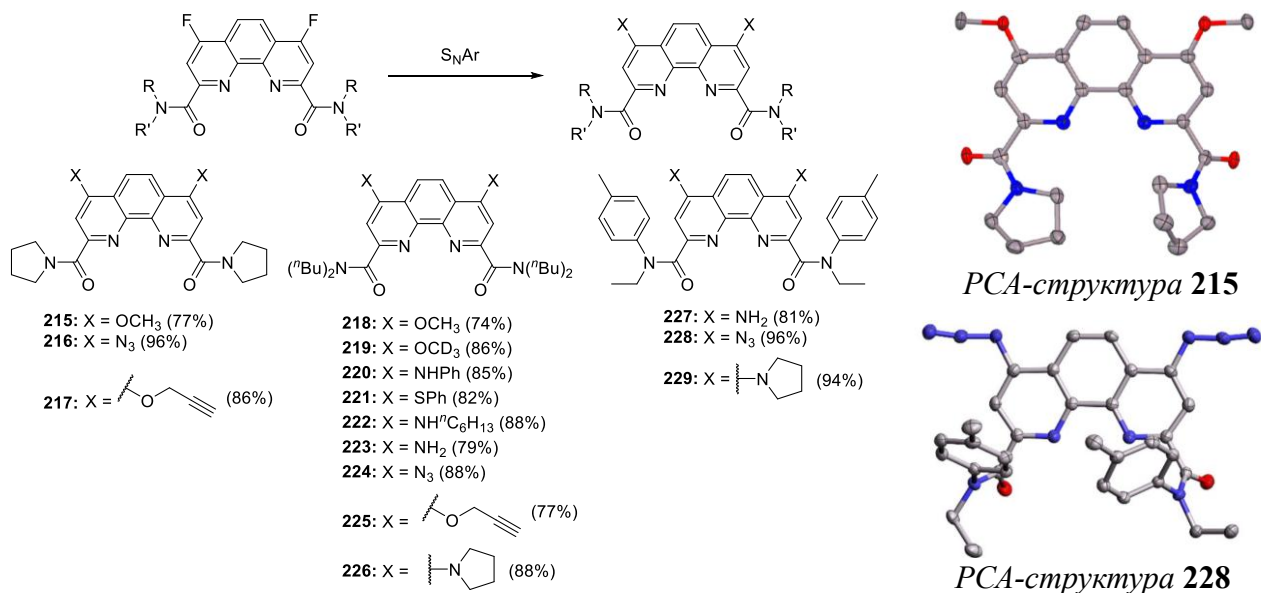
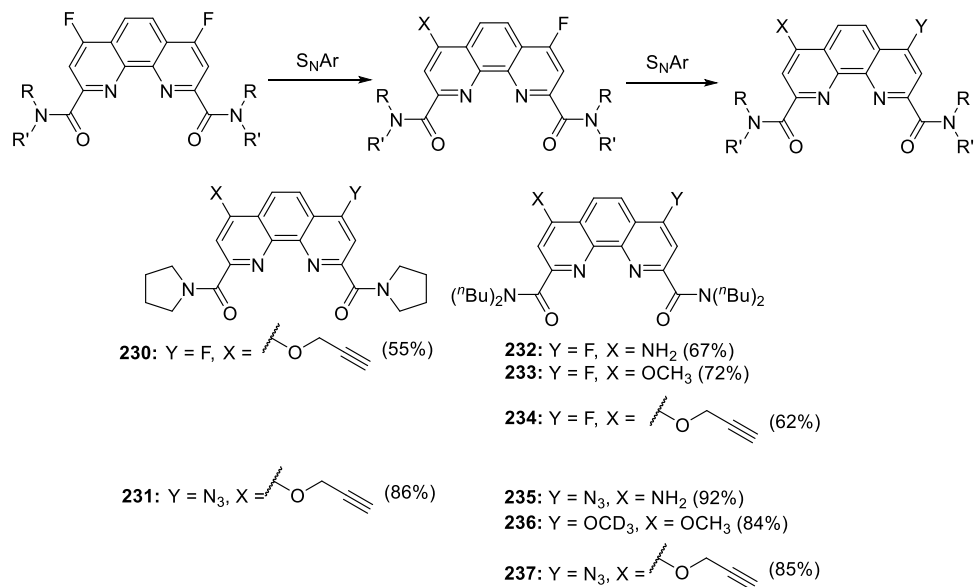


Рис. 36. Получение 4,7-дифторзамещенных **DAPhen** и их возможные превращения.

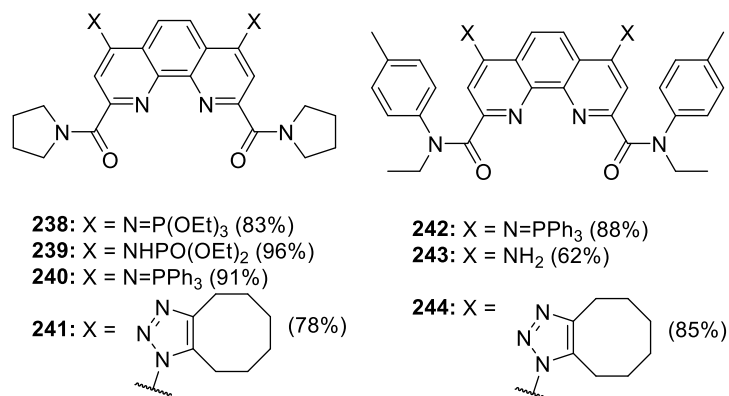


**Рис. 37.** DAPhen, функционализированные по 4,7-положениям.

Преимуществом данного подхода к функционализации является тот факт, что атомы F в дифторзамещенных **DAPhen** можно замещать последовательно, получая несимметрично-функционализированные лиганды (Рис. 38). Отдельно, стоит отметить, что введение в 4,7-положения фенантролинового ядра азидо-групп открывает возможности для большого количества превращений и позволяет получить лиганды **238-244** с заместителями различной природы (рис. 39).



**Рис. 38.** Несимметрично-функционализированные DAPhen.



**Рис. 39.** Превращения 4,7-диазидамещенных **DAPhen**.

Обобщая вышесказанное, следует подчеркнуть, что разработка гибких методов функционализации лигандов закладывает фундамент для создания экстрагентов с улучшенными характеристиками. Структурное разнообразие критически важно для решения прикладных задач, поскольку именно тонкая настройка электронных и стерических параметров лиганда определяет его эффективность в реальных процессах разделения актинидов и лантанидов. Достигнутый прогресс в синтезе создаёт предпосылки для систематического исследования закономерностей «структура–свойство» и последующего перехода от лабораторных разработок к масштабируемым технологиям переработки отработавшего ядерного топлива.

### 2.1.5. Фенантролиновые 2,9-бис-несимметричнозамещённые лиганды

Все ранее описанные производные 1,10-фенантролина содержат симметричные заместители в 2- и 9-положениях. Введение в эти позиции отличающихся функциональных групп позволило бы создать гибридные лиганды, сочетающие свойства различных симметричных аналогов, что может привести к улучшению экстракционных свойств лигандов. Однако синтез таких несимметрично замещенных производных является сложной задачей. [74-78]

Существует несколько подходов к синтезу несимметричных лигандов на основе 1,10-фенантролина. [79] Первый подход включает в себя сборку функционализированного фенантролинового ядра. Так, несколькими научными группами были синтезированы лиганды **245** и **246**, содержащие одновременно амидный и триазиновый фрагменты (Рис. 40). [78, 80] Другой подход заключается в последовательном введении разных заместителей в 2 и 9 положения фенантролинового ядра. Так, синтезированы лиганды **130** и **131**, содержащие в 2,9-положениях одновременно амидные заместители и производные пиразола (Рис. 41). [77]

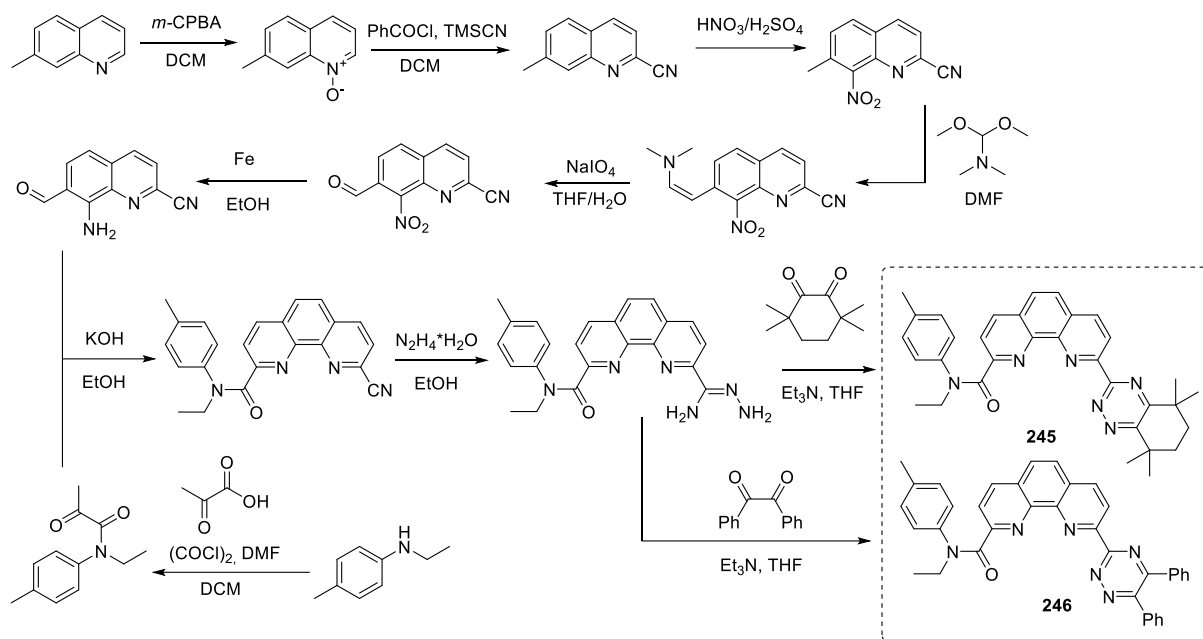


Рис. 40. Синтез несимметричных лигандов 245 и 246.

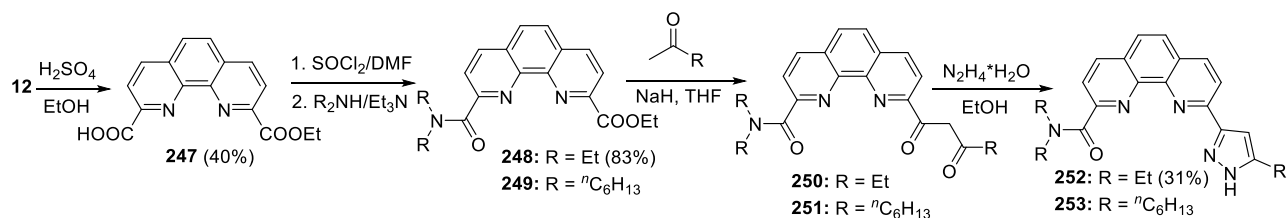


Рис. 41. Синтез несимметричных лигандов 252 и 253.

Синтезированы также несимметричные лиганды 258 и 259, содержащие одновременно амидную и карбоксильную группы (рис. 42). [74] Для этого проводили частичный гидролиз диметилового эфира 13 с получением с выходом 85% монометилового эфира 254. Затем на его основе получали хлорангидрид 255, реакция которого со вторичными аминами приводила с умеренными выходами к соединениям 256 и 257. Гидролиз сложноэфирной группы в этих соединениях приводил к искомым лигандам. В качестве экстрагента была исследована также натриевая соль лиганда 258. [76]

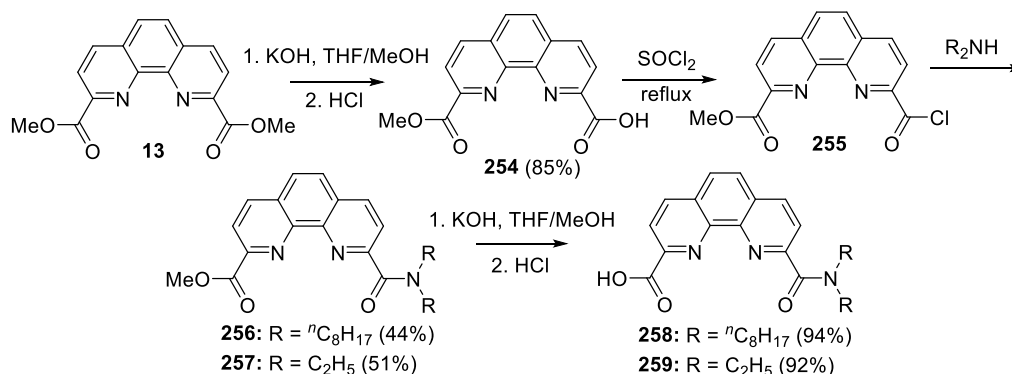
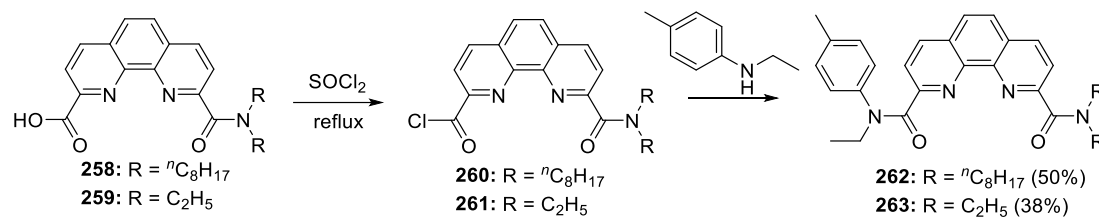


Рис. 42. Несимметричные лиганды 258 и 259.

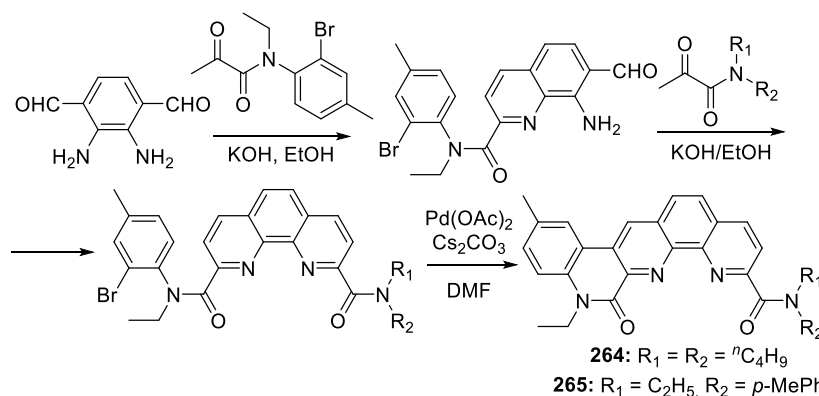
В 2024 году исходя из соединений 258 и 259 исследователями из Китая впервые были синтезированы несимметричные DAPhen 140 и 141, содержащие в одной амидной функции

алкил-арильные, а в другой только алкильные заместители (рис. 43). [75] Для этого на основе амидокислот **258** и **259** получали хлорангидриды, которые затем вводили в реакцию с *N*-этил-4-метилфениламино. Данная стратегия является эффективным инструментом для тонкой настройки координационных характеристик лигандов.



**Рис. 43.** Синтез несимметричных DAPhen **262** и **263**.

В 2025 году эта же группа исследователей представила синтез несимметричных амидо-лактамов **264** и **265** (рис. 44). [81] Для этого 2,3-диаминотерефталевый альдегид последовательно вводили в реакцию Фридлендера с 2-оксопропионамидами, содержащими различные амидные заместители. На финальной стадии Pd-катализируемое внутримолекулярное CН-ариллирование приводило к искомым лигандам. Амидо-лактамы **264** и **265** являются примерами частично предорганизованных лигандов.



**Рис. 44.** Синтез несимметричных амидо-лактамов **264** и **265**.

### 2.1.6. Предорганизованные лиганды

Впервые термин «предорганизация» был использован в своей работе Крамом [82] при исследовании ароматических аналогов краун-эфиров для связывания катионов металлов в комплексы «хозяин-гость». Принцип предорганизации, используемый Крамом, говорит о том, что "чем лучше молекулы хозяина и гостя организованы для связывания и чем меньше они сольватированы, тем более стабильными будут их комплексы". Другими словами, предпочтительно, чтобы лиганд принимал необходимую конформацию в процессе синтеза, а не в процессе комплексообразования.

Руководствуясь этим принципом, была получена серия предорганизованных лигандов с пиридиновыми заместителями в 2,9-положениях фенантролинового остова (рис. 45). [83] Для этого 2,3-диаминотерефталевый альдегид вводили последовательно в реакцию Фридлендера,

используя 6,7-дигидро-5Н-хиолин-8-он и 2-ацетилпиридин. Один пиридиновый заместитель в **267** и оба в **268** зафиксированы при помощи углеводородного линкера.

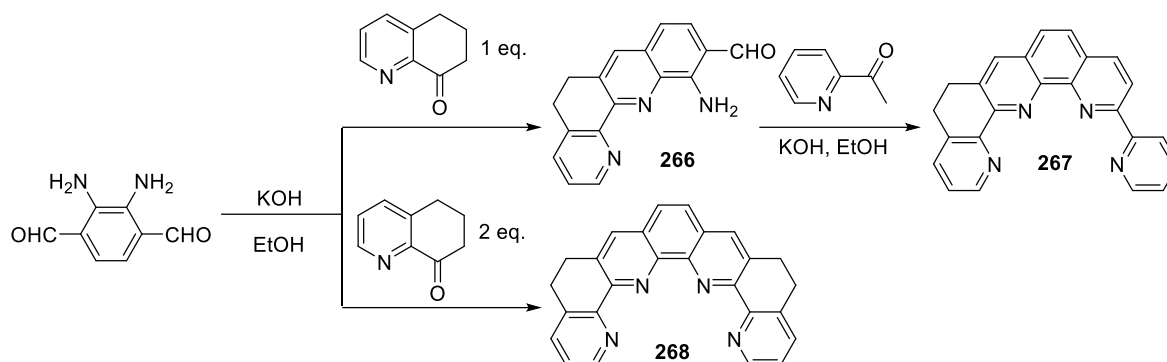


Рис. 45. Синтез лигандов **267** и **268**.

Янсон-Попова и соавторы синтезировали серию высокопредорганизованных экстрагентов **BLPhen** (рис. 46). [84] Для этого с выходом 58% получали пивалоилгидроксиамидное производное **269**, которое вводили в Rh(II)-катализируемую реакцию для соединения фенантролинового остова с диамидными заместителями. Полученные производные затем алкилировали при помощи *n*-гексилиодида, получая искомые лиганды. Отдельно стоит отметить синтез соединения **274**. [61] Это единственный пример известного в литературе предорганизованного гидрофильного бис-лактама.

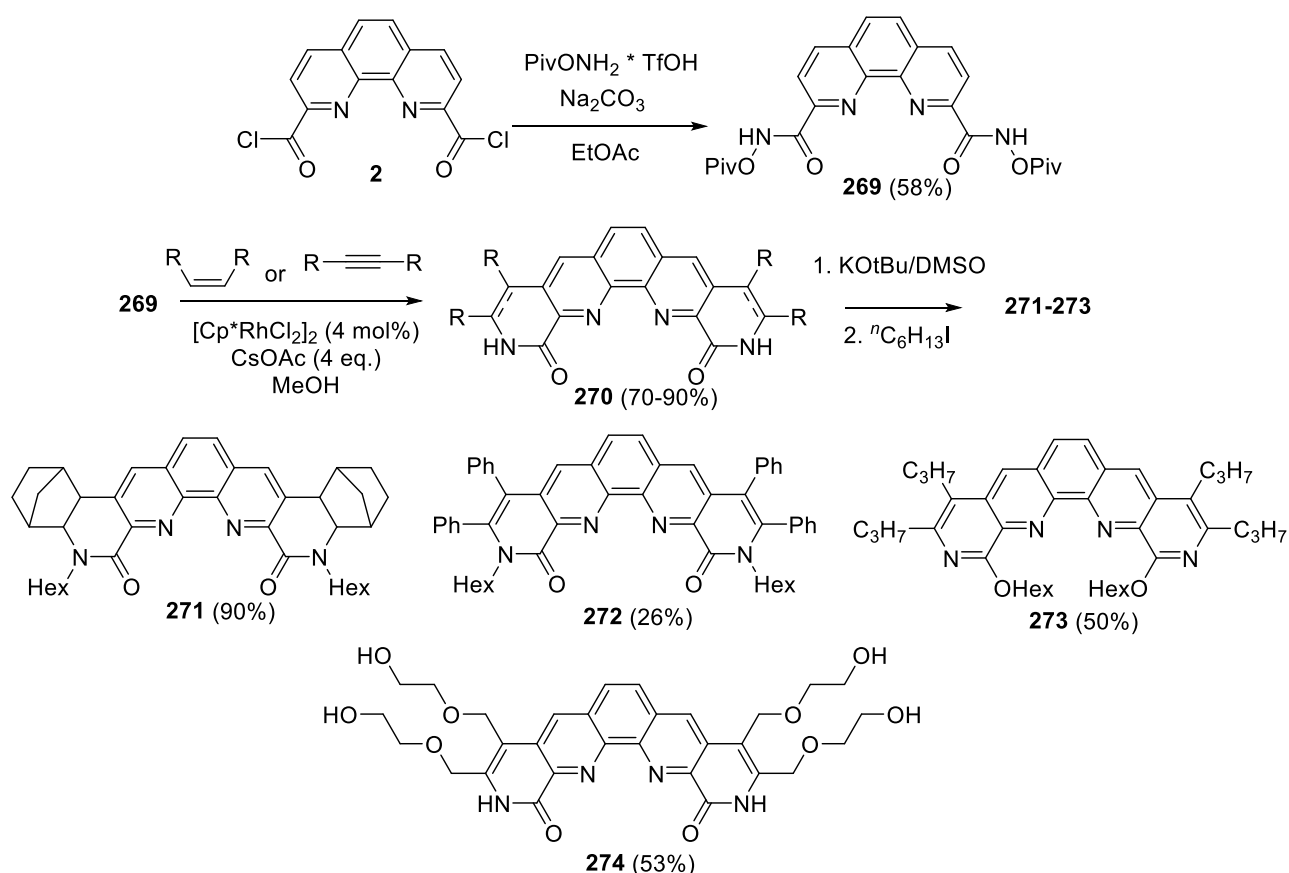


Рис. 46. Синтез лигандов **BLPhen**.

Предложен и другой подход к синтезу лигандов **BLPhen** (рис. 47). [85] Сначала исходя из хлорангидрида **2** были получены диамиды **275** и **276**, содержащие в *o*-положении арильного заместителя атомы брома. Затем внутримолекулярное Pd-катализируемое C-H арилирование приводило к образованию искомым лигандов **277** и **278**. Аналогичный подход был применен для синтеза лигандов **279-285**. [86]

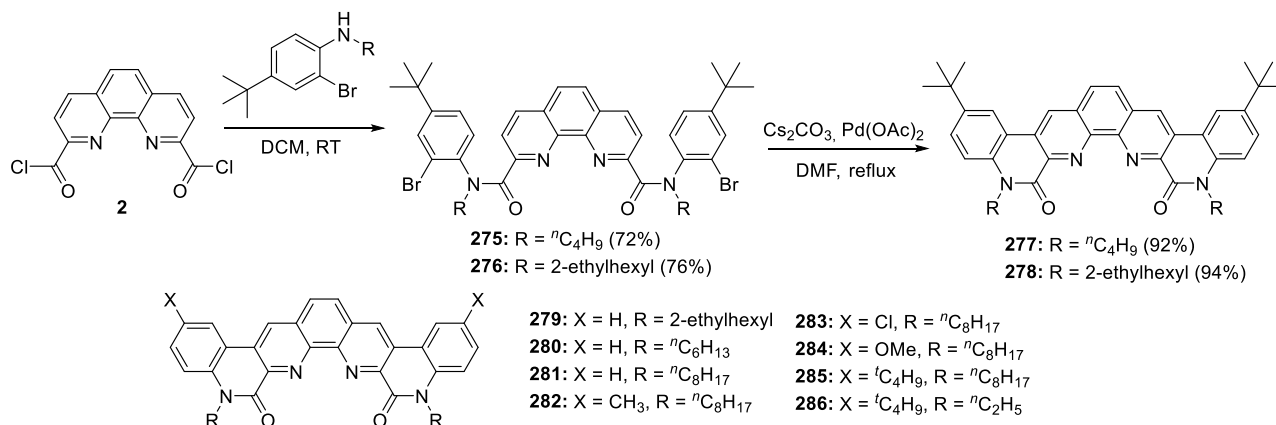


Рис. 47. Синтез лигандов **277-286**.

В целом, этот класс лигандов показывает перспективные экстракционные свойства в разделении An/Ln. Однако, необходимы дальнейшие изучение этих экстрагентов и настройка их свойств, поскольку в исследованных лигандах селективность  $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}}$  хоть и достигает больших значений (вплоть до 200-300), но степени извлечения Eu(III) также высоки (вплоть до 20). Это приводит к соэкстракции Am(III) и Eu(III) и невозможности практического применения их в разделении.

Снижение энергии предорганизации лиганда может быть также достигнуто за счет включения фрагмента 1,10-фенантролина в макроциклическую структуру. Это придает системе высокую конформационную жесткость - характерное свойство макроциклов, содержащих гетероароматические фрагменты. [87] Первый синтез макроциклических полиэфиров, политиоэфиров и дитиоэфиров на основе 1,10-фенантролина осуществлен Чандлером и соавторами посредством конденсации хлорангидрида **2** с диолами или дитиолами (Рис. 48). [88, 89]

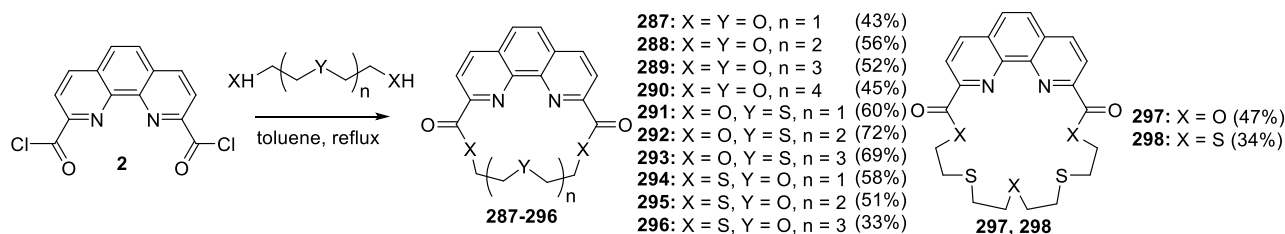


Рис. 48. Макроциклические полиэфиры, политиоэфиры и дитиоэфиры **287-298**.

Тип получаемого макроцикла зависит от способа связывания фенантролинового ядра (“Phen”) с остальной частью макромолекулы. Основные структурные типы включают: “Phen-Ar-O-”, “Phen-O-Ar-”, “Phen-CH<sub>2</sub>-S-”, “Phen-CH<sub>2</sub>-NH-”, “Phen-CH=N-” и другие. Для их

построения в качестве ключевых реагентов используют как сам 1,10-фенантролин, так и его функционализированные производные, такие как 2,9-дигалоген-, 2,9-диальдегид- или 2,9-бис(бромметил)замещенные аналоги. Например, исходный фрагмент Phen-Ar-OH для синтеза макроциклов типа «Phen-Ar-O» получают реакцией фенантролина с 4-броманизолом с последующей макроциклизацией с линейным дигалогенидом (Рис. 49). [90-97]

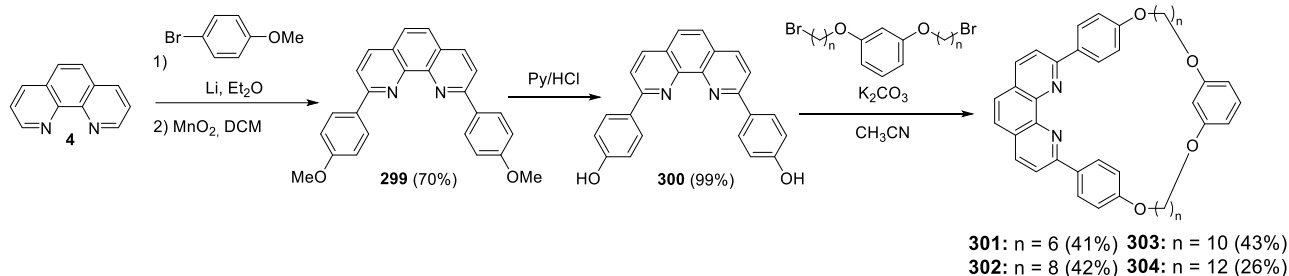


Рис. 49. Синтез макроциклов «Phen-Ar-O».

Соединения типа «Phen-O-Ar», содержащие несколько фенантролиновых ядер, синтезируют путем реакции 2,9-дихлор-1,10-фенантролина **2** с соответствующим диолом. Так, на основе диолов, содержащих различные ароматические фрагменты, были получены макроциклы **305-311** (Рис. 50). [98]

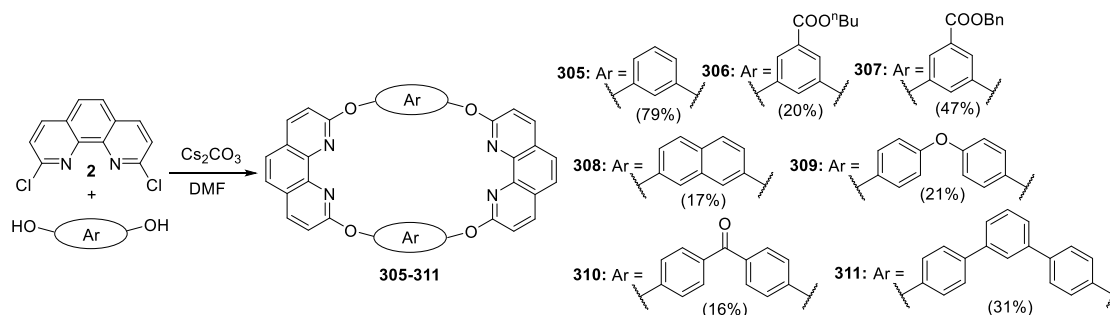


Рис. 50. Синтез макроциклов «Phen-O-Ar».

Синтез макроциклов типа «Phen-CH<sub>2</sub>-S» (рис. 51a) [99-105] и «Phen-CH<sub>2</sub>-NH» [92, 106-108] (рис. 51b) осуществляется реакцией нуклеофильного замещения между 2,9-бис(бромметил)-1,10-фенантролином и дитиолами или тозилрованными полиаминами соответственно. На основе дитиолов, содержащих в своей структуре различные гетероатомы и ароматические фрагменты были получены макроциклы **312-319**. Варьирование количества звеньев тозилрованных полиаминов привело к макроциклам **323-325** с различным размером цикла.

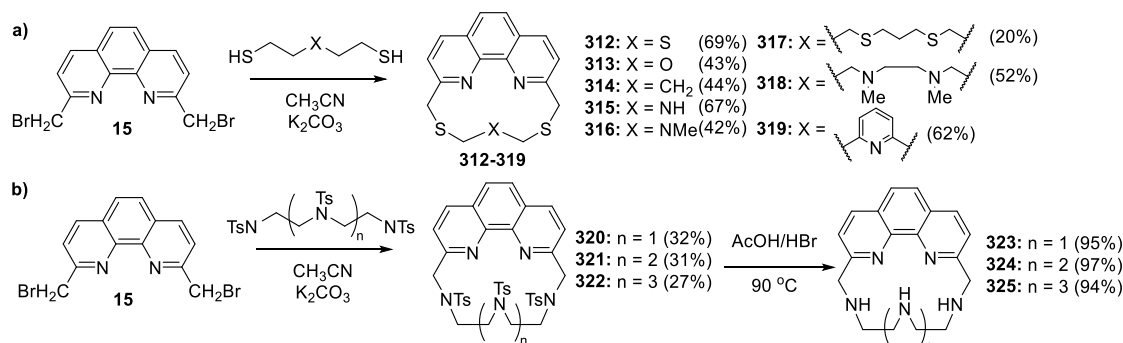
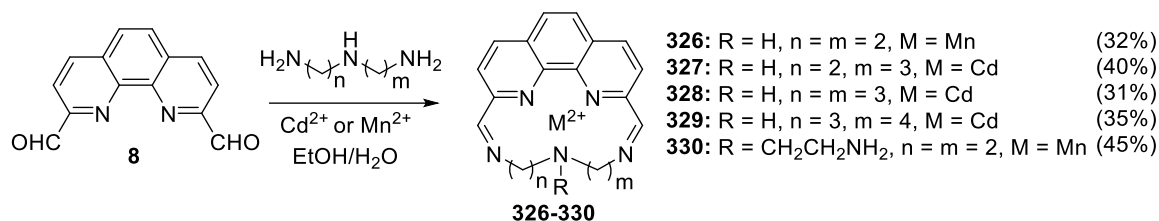


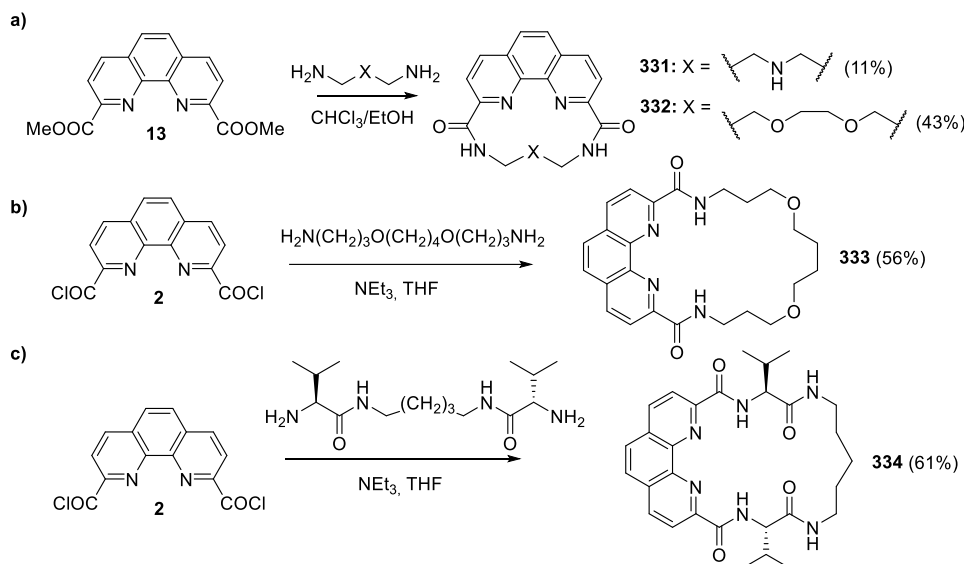
Рис. 51. Синтез макроциклов «Phen-CH<sub>2</sub>-S» и «Phen-CH<sub>2</sub>-NH».

Одной из стратегий получения макроциклических соединений является темплатный синтез, суть которого состоит в том, что катион металла организует вокруг себя реагенты и тем самым увеличивает вероятность образования комплекса по сравнению с побочными продуктами. Так, макроциклические основания Шиффа типа «Phen-CH=N-» получают в виде комплексов с ионами  $\text{Cd}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{2+}$  путем реакции диальдегида **8** с полиаминами (рис. 52). [109, 110]



**Рис. 52.** Синтез макроциклов “Phen-CH=N-”.

Макроциклические фенантролиндиамиды описаны в литературе ограниченно. В известных работах представлены лишь отдельные примеры: в публикациях [111,112] приведены 15- и 18-членные фенантролиндиамиды (рис. 53а), в статье [113] описан синтез 22-членного макроцикла (рис. 53b), а в исследовании [114] сообщается о макроциклическом фенантролинсодержащем дипептиде (рис. 53с). Во всех случаях синтез осуществляли путём конденсации диэфира либо хлорангидрида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с соответствующими диаминами.



**Рис. 53.** Синтез макроциклических фенантролиндиамидов.

Несмотря на значительный интерес исследователей в использовании линейных производных **DAPhen** в качестве экстрагентов для разделения Ln/An, а также рост числа публикаций, посвященных использованию макроциклических соединений в прикладной радиохимии, [115-121] макроциклические фенантролиндиамиды остаются малоизученными в этом контексте. [112] Это открывает широкие возможности для целенаправленного поиска и разработки новых эффективных соединений данного класса.

## 2.2 Экстракционные свойства

В рамках данного литературного обзора будут затронуты только ключевые тенденции, выявленные для экстракционных свойств рассмотренных выше лигандов. Подробнее с ними можно ознакомиться в следующих обзорах. [79, 122-126] На сегодняшний день основным технологическим решением в переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является PUREX-процесс (Plutonium and Uranium Recovery by EXtraction). Его цель — селективное выделение урана и плутония из азотнокислых сред. [127-129] Ключевым объектом современных исследований в этой области выступает PUREX-рафинат - продукт данного процесса, представляющий собой многокомпонентный азотнокислый раствор. В его состав входят разнообразные элементы, в том числе минорные актиниды (mAn) и лантаниды (Ln). Дальнейшая трансмутация америция позволяет вовлечь его в энергетический цикл в составе МОКС-топлива (Mixed-Oxide fuel), используемого в реакторах на быстрых нейтронах. [130]

Однако, трансмутации америция существенно осложняется наличием лантанидов, для которых характерны высокие значения сечения захвата тепловых нейтронов. [131] В связи с этим, этап отделения актинидов от лантаноидов является критически важным при обработке PUREX-рафината. Высокая степень сходства химического поведения данных групп элементов делает их разделение одной из самых сложных задач в гидрометаллургии. [132-134] Для преодоления этих трудностей ведется разработка инновационных экстракционных систем и процессов, центральное место в которых занимают полидентатные органические лиганды (рис. 54).

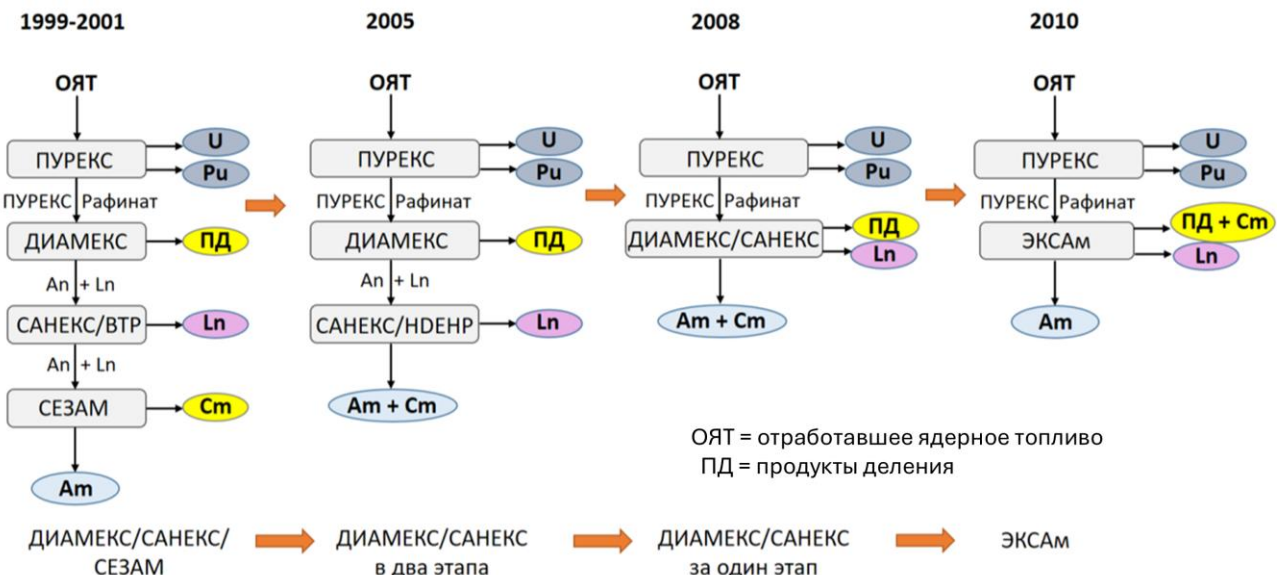


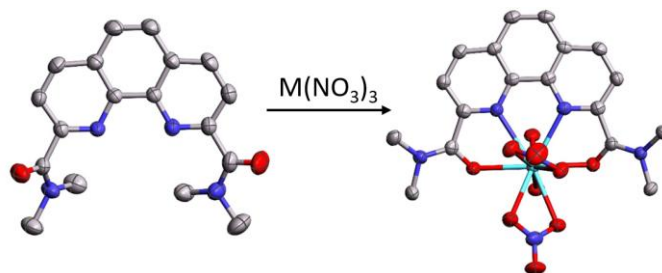
Рис. 54. Некоторые технологические схемы переработки ОЯТ.

В процессах жидкостной экстракции можно выделить две основные стратегии: использование липофильных экстрагентов для извлечения металлов в органическую фазу и применение гидрофильных маскирующих агентов для их селективного удержания в водной

фазе. Представленная работа сосредоточена на первом подходе - липофильных полиидентатных лигандах.

Каждая экстракционная система помимо экстрагента содержит растворитель (разбавитель), а в некоторых случаях также стабилизирующие и иные добавки. Ко всем ее компонентам предъявляются столь же строгие требования по термической, гидролитической и радиационной устойчивости, как и к самому экстрагенту. В экстракционных системах используются различные органические растворители. Среди них по совокупности свойств наиболее перспективным является 3-нитробензотрифторид «Ф-3». [135] Однако, значительный объем исследований экстракционных свойств лигандов был выполнен с использованием других органических разбавителей, в том числе *n*-октанола, додекана, циклогексанона, метилизобутилкетона, толуола, нитробензола, фенилтрифторметилсульфона и других.

Эффективность экстракции оценивается коэффициентом распределения **D** целевого компонента, равным отношению его концентраций в органической и водной фазе. Селективность экстрагента **SF** определяется как отношение коэффициентов распределения двух конкурирующих компонентов. Важное значение имеет также время установления экстракционного равновесия. В процессе установления экстракционного равновесия на границе раздела водной и органической фаз происходит образование органорастворимого комплекса лиганда с нитратами *f*-элементов (рис. 55). Образовавшийся комплекс мигрирует в органическую фазу.

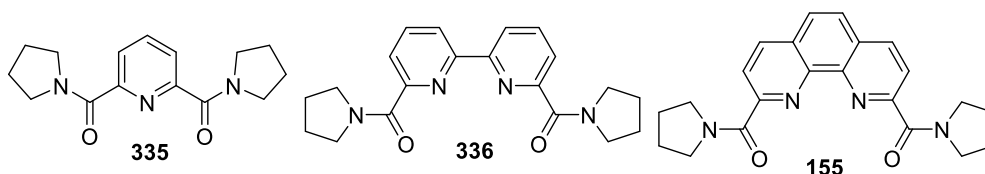


**Рис. 55.** Схематичное изображение процесса комплексообразования.

Эти и другие параметры, определяющие экстракционный процесс и его результат, зависят от многих факторов. Для оценки экстракционных свойств лигандов в отношении возможности их применения для разделения актинидов и лантанидов, обычно используют результаты, полученные для реперной пары катионов  $\text{Eu}^{3+}/\text{Am}^{3+}$ . Эти катионы находятся в середине соответствующих рядов и имеют близкие ионные радиусы.

Из обзора Аляпышева и коллег [122] следует, что по состоянию на 2014 год дикарбоксамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты являлись малоизученным классом соединений как с точки зрения их синтеза, так и с точки зрения исследования их координационной химии и экстракционных свойств по отношению к *f*-элементам. Тем не

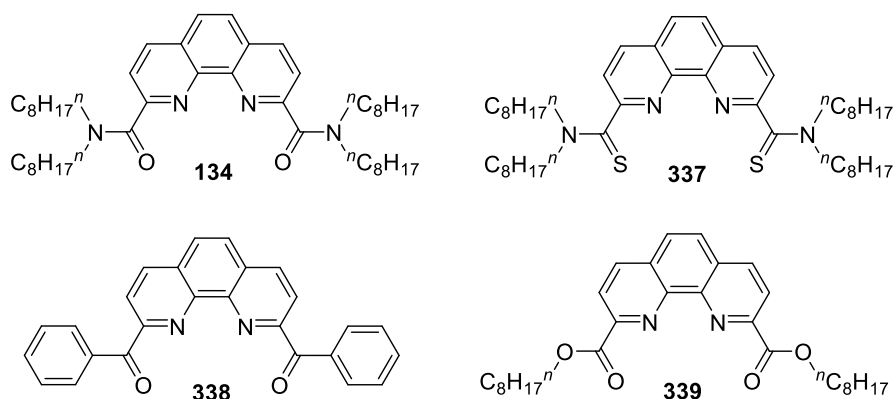
менее, исходя из данных квантово-химического моделирования, соединения этого класса уже представлялись привлекательными лигандами для связывания актиноидов, в том числе америция. [67] Говоря о сравнении эффективности N,O-гибридных лигандов с разными гетероциклическими остовами, стоит обратить внимание на работу [136], где сообщается о синтезе и исследовании координационных и экстракционных свойств трёх бис-амидов **335**, **336** и **155** (рис. 56).



**Рис. 56.** N,O-гибридные N-гетероциклические бис-амиды.

Результаты экспериментов по жидкостной экстракции выявили наибольшие коэффициенты распределения и факторы селективности в разделении пары Am(III)/Eu(III) именно для лиганда **155**. Так, для лиганда **155** значение  $SF_{(Am/Eu)}$  достигает 12. Для лигандов **335** и **336** эти значения равны 0.5 и 1.1 соответственно. Эта работа оказывается ценной с точки зрения обоснования выбора 1,10-фенантролина как наиболее эффективного N-гетероциклического ядра лигандов.

В ходе исследований различных классов фенантролиновых полидентатных лигандов было установлено, что требуемая селективность An(III)/Ln(III) может быть достигнута за счет функционализации исходного лиганда подходящими донорными атомами (рис. 57).



**Рис. 57.** Исследованные лиганды для разделения Am(III) и Eu(III).

Так, лиганд **134** при исследовании в сильно-кислых средах проявляет наибольшую селективность в разделении Am(III) и Eu(III) в сравнении с другими фенантролиновыми производными **337-339**. [137]

### 2.2.1. Экстракционные свойства фосфорсодержащих лигандов

Фосфорорганические экстрагенты, содержащие группы P=O (например, трибутилфосфат (рис. 58), широко используются с 1950-х годов в PUREX-процессе для извлечения и разделения U(VI) и Pu(IV). [138] Эти соединения обладают высокими степенями

извлечения  $\text{Am(III)}$ , однако, их селективность  $\text{Am(III)/Ln(III)}$  недостаточна для разделения этих элементов. Напротив, N,O-гибридные донорные экстрагенты на основе фенантролина обладают лучшими возможностями разделения  $\text{Am(III)/Ln(III)}$ , устойчивостью к протонированию и высокими скоростями установления экстракционного равновесия.

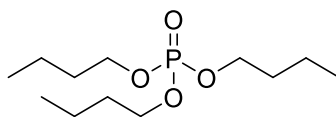


Рис. 58. Трибутилфосфат.

В попытке объединить преимущества фенантролиновых экстрагентов и классических ортофосфорных экстрагентов различными исследовательскими группами были предложены фосфорсодержащие лиганды на основе фенантролина (рис. 59). Так, например, лиганд **52** продемонстрировал высокую степень извлечения  $D_{\text{Am(III)}} \approx 40$  и селективность  $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} \approx 7$  при экстракции из 2M  $\text{HNO}_3$ . [21] Удлинение алкильной цепи значительно повысило степени извлечения при сохранении селективности, по-видимому, за счет увеличенной растворимости лиганда и его комплексов ( $D_{\text{Am(III)}} > 200$ ,  $SF \approx 7$ , 2M  $\text{HNO}_3$ ). [139]

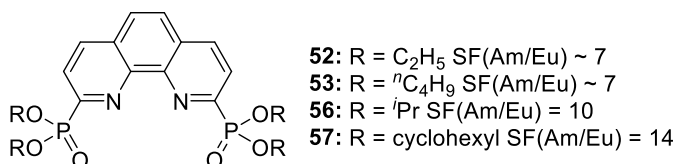
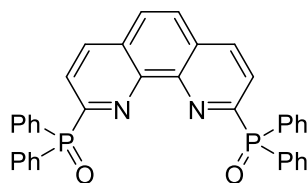


Рис. 59. Показатели селективности Am/Eu для фосфорсодержащих лигандов.

Введение в структуру лиганда изопропильных заместителей привело к увеличению степеней извлечения  $D_{\text{Am(III)}}$  до 500 и  $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}}$  до 50 при экстракции лигандом **56** из 2M  $\text{HNO}_3$ . Лиганд **57** с объемными циклогексильными заместителями, напротив, не продемонстрировал увеличенной степени извлечения  $\text{Am(III)}$ , однако селективность разделения ( $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} = 14$ ) возросла в 2 раза по сравнению с лигандом **53**. [20]

Лиганд **55** (рис. 60) проявляет чрезвычайно высокую, но неселективную экстракционную способность по отношению к  $\text{Am(III)}$  и  $\text{Eu(III)}$  из кислых растворов с максимумом эффективности при 1 M  $\text{HNO}_3$  ( $D_{\text{Am(III)}} > 800$ ,  $D_{\text{Eu(III)}} \approx 400$ ,  $SF \approx 2$ ). [19] Последующие эксперименты показали, что **55** также хорошо экстрагирует  $\text{U(VI)}$  и  $\text{Th(IV)}$  ( $D > 400$ , 4 M  $\text{HNO}_3$ ). [24]



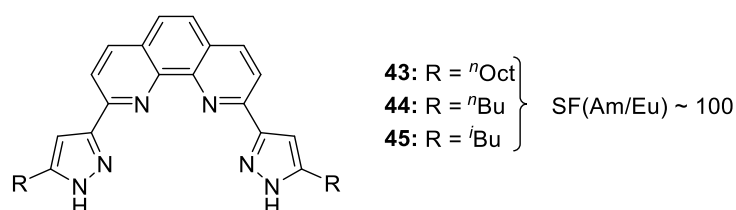
**55**,  $D(\text{Am}) > 800$ ,  $D(\text{Eu}) \sim 400$ ,  $SF(\text{Am}/\text{Eu}) > 2$

Рис. 60. Экстракционные характеристики лиганда **55**.

В целом, фосфорсодержащие производные фенантролина демонстрируют эффективную экстракцию и быструю кинетику по отношению к *f*-элементам в кислых средах. Однако их селективность в разделении Am(III)/Eu(III) остается умеренной и требует дальнейшей оптимизации, а наличие атомов фосфора в структуре лигандов накладывает дополнительные ограничения на их практическое использование..

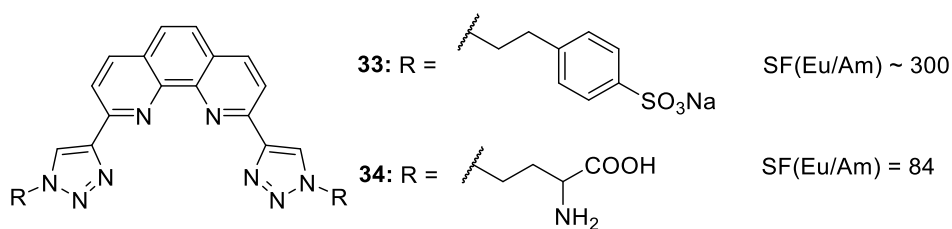
### 2.2.2. Экстракционные свойства лигандов с N-гетероциклическими заместителями

Среди других лигандов с азотсодержащими гетероциклическими заместителями были исследованы лиганды **43-45** на основе пиразола (рис. 61). [18] В экстракционной системе, содержащей также 2-бромгексановую кислоту, эти лиганды демонстрируют селективность  $SF_{Am(III)/Eu(III)} \approx 100$ . Однако, стоит отметить, что такая селективность достигнута при экстракции из 0.5 М HNO<sub>3</sub>, и с ростом концентрации азотной кислоты она значительно ухудшается.



**Рис. 61.** Показатели селективности Am/Eu для лигандов **43-45**.

Лиганды, содержащие в качестве заместителей производные 1,2,3-триазола исследуются в основном в качестве гидрофильных маскирующих агентов (Рис. 62). [14] Например, соединение **33** эффективно удерживает Eu(III) в водной фазе и достигает максимальной селективности  $SF_{Eu(III)/Am(III)} \approx 300$  при низкой концентрации азотной кислоты (0.05 М HNO<sub>3</sub>) и практически не связывает Am(III). Соединение **34**, напротив, показывает рост экстракционной способности с увеличением кислотности среды, однако селективность разделения достигает максимума  $SF_{Eu(III)/Am(III)} = 84$  также при 0.05 М HNO<sub>3</sub>.



**Рис. 62.** Показатели селективности Eu/Am для маскирующих агентов **33** и **34**.

В целом, эти фенантролиновые лиганды, содержащие в 2,9-положениях как липофильные, так и гидрофильные гетероциклы, демонстрируют селективное связывание целевых ионов, но их экстракционная эффективность уступает **ВТPhen**. Более того, их рабочий диапазон pH ограничен концентрацией азотной кислоты 0.5 М или ниже, что препятствует их применению в реальных условиях переработки ВАО.

### 2.2.3 Экстракционные свойства ВТPhen

В исследовании 2011 года [31] представлен синтез и исследование экстракционных свойства лиганда **65** (Рис. 63). Данный экстрагент продемонстрировал высокую эффективность экстракции Am(III) и отличную селективность по отношению к Eu(III) ( $D_{Am(III)} \approx 1000$ ,  $D_{Eu(III)} \approx 5$ ,  $SF_{Am(III)/Eu(III)} > 200$ , 1 М HNO<sub>3</sub>). При этом экстракционное равновесие достигается за 15 минут проведения экстракции. Эти характеристики делают лиганд **65** ключевым лигандом сравнения при исследовании ВТPhen.

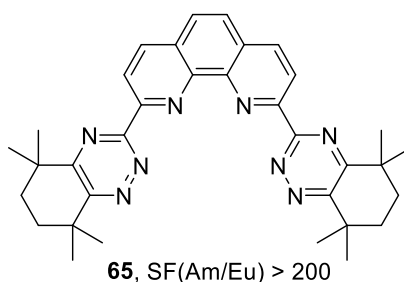


Рис. 63. Лиганд ВТPhen **65**.

Лиганды с отличными заместителями в триазиновых фрагментах демонстрируют более низкие экстракционные характеристики (рис. 64). [33] Так, *n*-пентилзамещённый лиганд **96** показал более низкую экстракционную способность и селективность по отношению к Am(III) по сравнению с **65** ( $D_{Am(III)} < 100$ ,  $D_{Eu(III)} \approx 1$ ,  $SF_{Am(III)/Eu(III)} < 100$ , 1 М HNO<sub>3</sub>). Алкил-замещённые лиганды **92** и **93** также демонстрируют снижение селективности разделения со значениями  $SF_{Am(III)/Eu(III)}$  122 и 105 соответственно. Другие замещённые производные ВТPhen также продемонстрировали снижение эффективности разделения Am(III) и Eu(III).

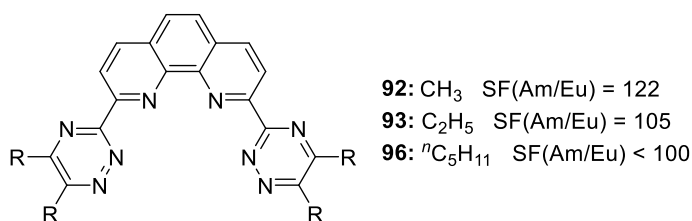


Рис. 64. Влияние длины алкильных заместителей на  $SF_{Am(III)/Eu(III)}$  в лигандах ВТPhen.

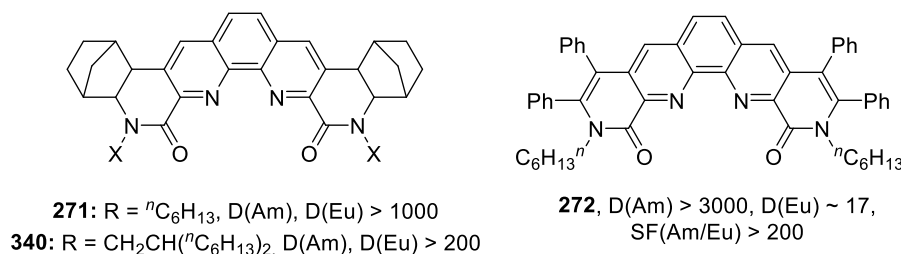
Помимо модификации заместителей в триазиновых фрагментах, были исследованы также 4,7-функционализированные ВТPhen **128-130**. [39] Результаты экстракционных экспериментов показали, что лиганд с донорными метокси-заместителями демонстрирует на три порядка большие степени извлечения Am(III) по сравнению с хлорзамещённым лигандом ( $D_{Am(III)} = 1800$  и 1.9 соответственно). Лиганд с фенильными заместителями занимает промежуточное положение с  $D_{Am(III)} \sim 900$ .

В целом, экстрагенты ряда ВТPhen, особенно производные **65**, представляют собой эталонный класс лигандов, достигая селективности  $SF_{Am(III)/Eu(III)}$  до 200 и больше. Однако, практическое применение этих лигандов ограничено несколькими недостатками. Во-первых,

это низкий рабочий диапазон концентрации азотной кислоты (не более 1М HNO<sub>3</sub>). Во-вторых, прочность образующихся комплексов не позволяет проводить реэкстракцию и использовать экстрагент повторно. В-третьих, скорость установления экстракционного равновесия (от 15 мин до нескольких часов) при использовании **ВТPhen** значительно уступает лигандам других классов.

#### 2.2.4. Экстракционные свойства предорганизованных лигандов

Предорганизованные лиганды демонстрируют значительно более высокие по сравнению с **DAPhen** степени извлечения D как для Am(III), так и для Eu(III) (Рис. 65). Например, соединение **149** экстрагирует Am(III) и Eu(III) без возможности их разделения ( $D_{Am(III),Eu(III)} > 1000$ , 3.0 М HNO<sub>3</sub>), в то время как лиганд **150** также показывает резко возросшую степень извлечения Am(III), но сохраняет некоторую селективность ( $D_{Am(III)} > 3000$ ,  $D_{Eu(III)} \approx 17$ ,  $SF_{Am(III)/Eu(III)} > 200$ , 3.0 М HNO<sub>3</sub>). [84, 140]



**Рис. 65.** Экстракционные характеристики предорганизованных лигандов.

Высокой степени предорганизации лиганда часто сопутствует его низкая растворимость, что ограничивает его практическое применение. Для решения этой проблемы исследователи синтезировали разветвлённое алкил-замещённое производное **340**. Тем не менее, оно также не продемонстрировало значительной селективности в разделении Am(III) и Eu(III) ( $D_{Am(III),Eu(III)} > 200$ , 3.0 М HNO<sub>3</sub>). [141, 142] Последующие исследования показали, что высокопредорганизованные лиганды проявляют высокое сродство к легким лантанидам с большими ионными радиусами. В частности, экстрагент **272** демонстрирует степени извлечения  $D_{La(III)-Nd(III)} > 100$  и селективность  $SF_{La(III)/Lu(III)} \approx 1700$  при экстракции из 0.9 М HNO<sub>3</sub>. Таким образом, высокая степень предорганизации лиганда увеличивает его способность к образованию устойчивых комплексов с катионами *f*-элементов, особенно для легких лантанидов.

#### 2.2.5. Экстракционные свойства несимметричных лигандов

Лиганды **262** и **263** были созданы с целью объединения высокой растворимости тетраалкилзамещённых **DAPhen** и экстракционных свойств **144** (Рис. 66). [75] При равной концентрации лиганд **262** проявлял большую экстракционную способность по сравнению с **262**. При этом **262** хорошо растворим в октаноле-1 и при экстракции 50 мМ раствором лиганда из 3 М HNO<sub>3</sub> демонстрирует  $D_{Am(III)} \approx 10$ ,  $D_{Eu(III)} \approx 0.4$  и селективность  $SF_{Am(III)/Eu(III)} = 25$ .

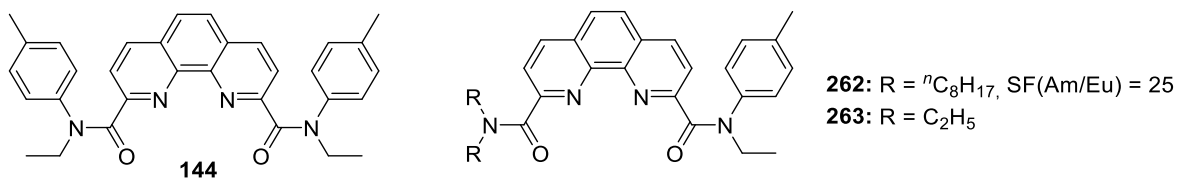


Рис. 66. Триалкил-арилзамещенные DAPhen 262 и 263.

С целью объединения высокой селективности триазинзамещенных экстрагентов (например, **65**) и быстрой скоростью установления координационного равновесия и возможности рекстракции DAPhen был разработан и исследован несимметричный лиганд **246** (рис. 67). [143] Этот лиганд продемонстрировал выдающиеся экстракционные свойства ( $D_{\text{Am(III)}} > 40$ ,  $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} > 280$ , 2M  $\text{HNO}_3$ ). Его недостатком, однако, является сложная схема синтеза (см. рис. 40 в разделе 2.1.5).

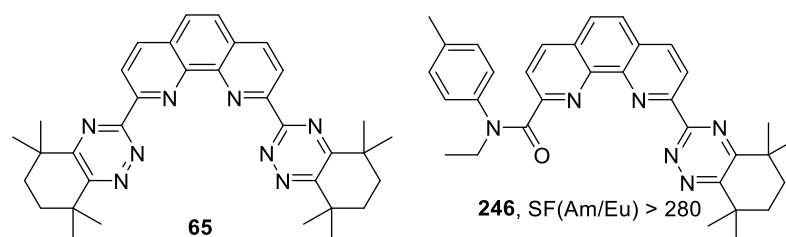


Рис. 67. Несимметричный лиганд 124.

### 2.2.6. Экстракционные свойства DAPhen

Сочетание «жестких» и «мягких» координационных центров обеспечивает DAPhen как высокую прочность связывания целевых катионов, так и высокую селективность их разделения. Лиганды этого семейства имеют низкую брэнстедовскую основность, что позволяет проводить с их помощью экстракцию катионов металлов из кислых сред. DAPhen удовлетворяют большинству требований, предъявляемым к органическим лигандам для применения в процессах жидкость-жидкостной экстракции. Возможность структурной модификации боковых амидных фрагментов и введение заместителей в гетероциклический остов 1,10-фенантролина позволяет достигать требуемой селективности в разделении  $f$ -элементов, настраивать экстракционные свойства таких лигандов в соответствии с требованиями конкретных задач. [122-123, 125-126, 144-145] Ключевым лигандом сравнения при исследовании экстракционной эффективности DAPhen является **144** (рис. 68). [57]

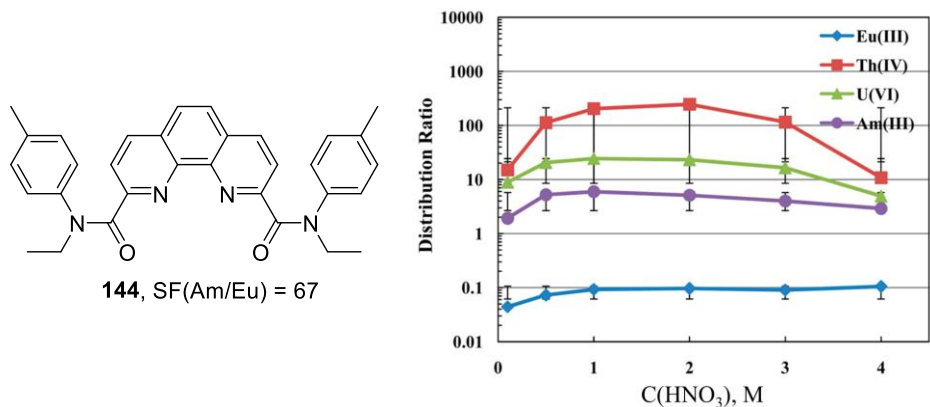
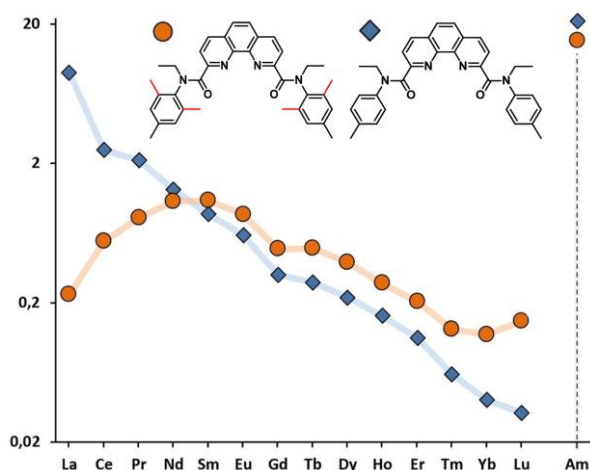


Рис. 68. Лиганд 144 и его экстракционные характеристики.

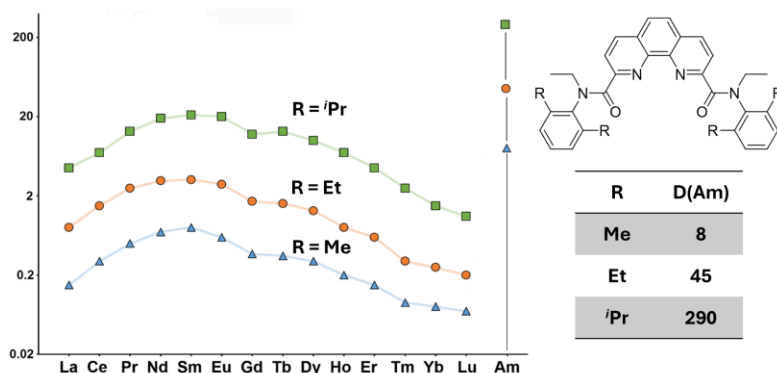
Он сочетает устойчивость к протонированию с высокой экстракционной способностью и быстрым установлением экстракционного равновесия. В циклогексаноне он эффективно отделяет Am(III) от Eu(III) ( $D_{Am(III)} \approx 6$ ,  $D_{Eu(III)} < 0.1$ , SF = 67, 1M HNO<sub>3</sub>), а в Ф-3 его экстракционная способность возрастает ( $D_{Am(III)} \approx 20$ , 2M HNO<sub>3</sub>). Важно, что **144** также эффективно экстрагирует U(VI) и Pu(IV), что указывает на потенциал для группового отделения актинидов. Однако ему свойственна нежелательная экстракция легких лантанидов, в большом количестве присутствующих в PUREX-рафинатах.

В недавних работах нашей группы было продемонстрировано, что этот недостаток может быть преодолен за счёт увеличения стерической нагрузки в боковых амидных заместителях лигандов. [146, 147] На рис. 69 показаны экспериментальные данные, показывающие, каким образом сказывается наличие метильных групп в *орто*-положениях арильных заместителей на экстракционные тренды.



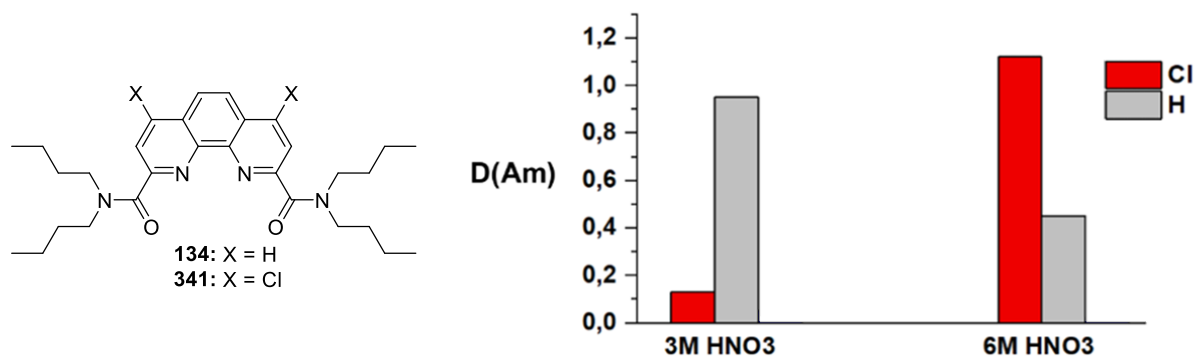
**Рис. 69.** Влияние стерической нагрузки на экстракционные свойства **DAPhen**.

2,4,6-Триметилзамещённый лиганд показывает существенно бóльшую селективность в разделении америция и ранних лантаноидов, в частности, лантана и церия, при сохранении высокой экстракционной эффективности в отношении америция. [146] Примечательно, что замена метильных групп в *орто*-положениях арильного заместителя на более объёмные этильные и далее изопропильные группы (рис. 70) приводит к многократному повышению экстракционной эффективности лигандов в отношении *f*-элементов при сохранении высокой селективности разделения америция и ранних лантаноидов.



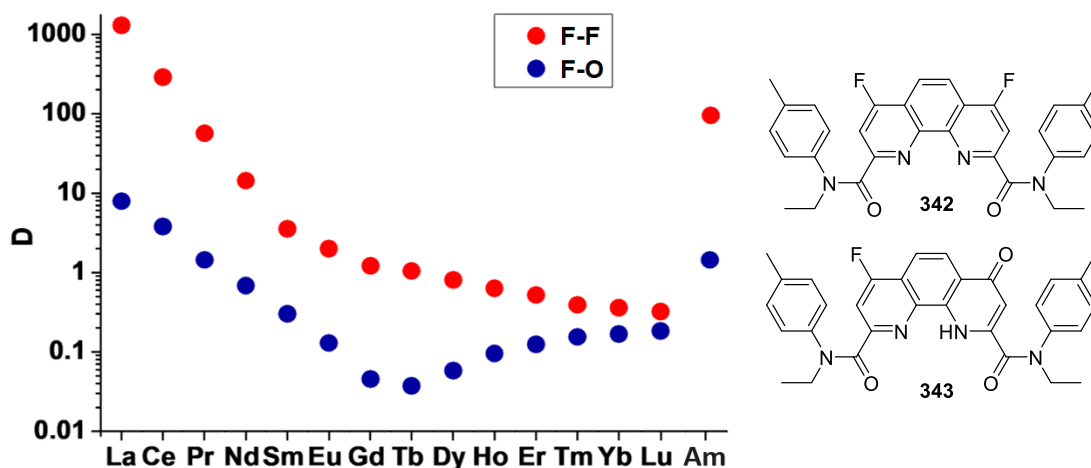
**Рис. 70.** Влияние алкильных заместителей на экстракцию Am(III) и Ln(III)

Функционализация 1,10-фенантролинового остова в положениях 4 и 7 также оказывает существенное влияние на экстракционную способность лигандов, что обусловлено прежде всего модуляцией их брэнстедовской основности (рис. 71). Так, введение электроноакцепторных Cl-заместителей в указанные положения приводит к значительному снижению основности **DAPhen**. Вследствие этого рабочий диапазон рН лиганда значительно смещается в сторону более кислых сред.



**Рис. 71.** Коэффициенты распределения Am при экстракции лигандами **134** и **341** из растворов с различной концентрацией HNO<sub>3</sub>.

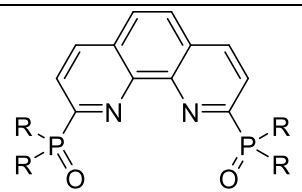
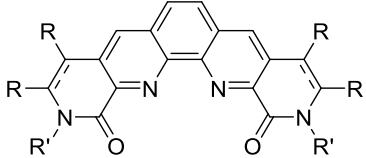
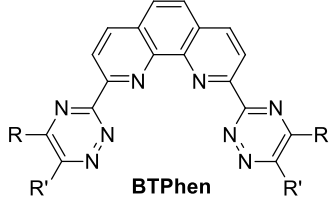
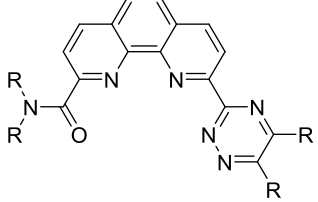
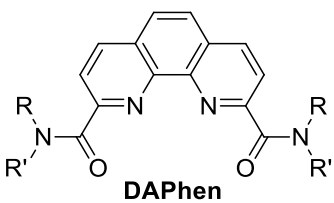
Другой эффект наблюдается при введении в положения 4 и 7 **DAPhen** несимметричных фтор- и оксозаместителей вместо двух симметричных атомов фтора (рис. 72). [71] Отчетливо видно, введение оксо-группы в фенантролиновое ядро приводит к снижению степеней извлечения *f*-элементов. При помощи методов квантово-химического моделирования авторами было показано, что такое снижение связано с энергетическими затратами на таутомерный переход некоординирующей оксо-формы лиганда в координирующую гидрокси-форму.



**Рис. 72.** Зависимости D при экстракции лантанидов лигандами **342** и **343**.

Проведенный анализ синтетических подходов к получению полиидентантных лигандов на основе 1,10-фенантролина, а также их экстракционных свойств позволяет сопоставить лиганды различного строения и выявить наиболее перспективные типы для дальнейшего развития и функционализации (таблица 1).

Таблица 1. Преимущества и недостатки **DAPhen** и родственных лигандов

Класс лигандов	Преимущества	Недостатки
 <p><b>Фосфорсодержащие</b></p>	Высокие степени извлечения, способность работать в кислых средах	Несоответствие «принципу CHON», низкая селективность разделения Am(III)/Ln(III)
 <p><b>Предорганизованные</b></p>	Структурная жесткость, очень высокие степени извлечения, способность работать в кислых средах	Сложность синтеза, низкая селективность разделения Am(III)/Ln(III),
 <p><b>BTPhen</b></p>	Очень высокие факторы селективности разделения МА и РЗЭ	Сложность синтеза, не работают в кислых средах, отсутствует возможность реэкстракции металлов
 <p><b>Несимметричные</b></p>	Высокие факторы селективности разделения МА и РЗЭ, способность работать в кислых средах	Очень сложный синтез, меньшая толерантность к кислым средам по сравнению с <b>DAPhen</b>
 <p><b>DAPhen</b></p>	Способность работать в кислых средах, могут применяться для обращения с ПУРЕКС-рафинатом, высокие факторы селективности разделения МА и РЗЭ	В зависимости от конкретной структуры синтез может быть достаточно сложным

Так, фосфорсодержащие и предорганизованные лиганды демонстрируют высокие степени извлечения *f*-элементов. Однако высокие степени извлечения обуславливают низкую селективность разделения Am(III)/Ln(III) из-за соэкстракции этих элементов. Лиганды с N-гетероциклическими заместителями, включая **BTPhen**, напротив, показывают высокие факторы селективности при разделении минорных актинидов и лантанидов. Вместе с тем они склонны к протонированию в кислых средах, что ограничивает их применение для работы с азотнокислым ПУРЕКС-рафинатом.

В несимметричных лигандах можно объединить преимущества рассмотренных выше типов, однако они наследуют и их недостатки. Так, несимметричные лиганды с одним N-гетероциклическим заместителем по-прежнему не проявляют достаточной экстракционной эффективности в кислых средах. Кроме того, их синтез отличается большей сложностью и зачастую характеризуется более низкими выходами, что затрудняет подбор соединений для

промышленного применения. Таким образом, среди рассмотренных соединений наиболее перспективным классом лигандов являются **DAPhen** (рис. 73).

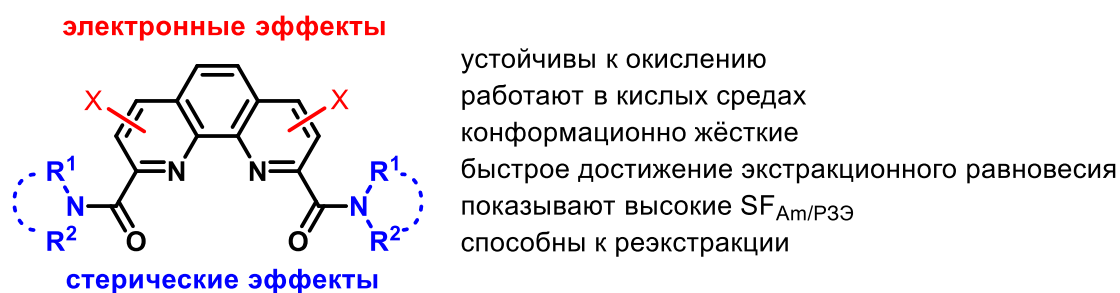


Рис. 73. Преимущества **DAPhen**.

### 2.3. Координационная химия фенантролиновых лигандов и методы исследования строения комплексов

Поскольку жидкостная экстракция происходит за счет образования органорастворимых комплексов на границе раздела фаз «органический разбавитель/азотнокислый раствор», для более глубокого понимания процессов экстракции необходимо изучение координационной химии лигандов. Установление природы комплекса позволяет определить движущую силу жидкостной экстракции, а также влиять на эффективность и селективность этого процесса.

Обсуждаемые выше лиганды образуют с *f*-элементами несколько типов комплексов, состав и строение которых зависят от структурных факторов (катион металла, входящего в состав комплекса, строение координирующих фрагментов, заместители в фенантролиновом ядре), а также от соотношения концентраций исходных реагентов, растворителя, температуры и других условий получения. В данном разделе литературного обзора на примере обсуждаемых в предыдущих разделах лигандов будут рассмотрены методы исследования координационной химии в твердом теле и в растворе.

#### 2.3.1. Исследование координационной химии в твёрдом теле

Изучение координационной химии в твердом теле осуществляют несколькими физико-химическими методами анализа, в том числе ИК-спектроскопией и рентгеноструктурным анализом монокристаллов. ИК-спектроскопия позволяет судить о вовлеченности донорных атомов лиганда, например, C=O групп **DAPhen**, а также нитрат-анионов в координацию катионов металлов. Вместе с этим, рентгеноструктурный анализ позволяет однозначно определять структуру комплексов.

Комплексы стехиометрии **LM** являются самыми распространенными среди обсуждаемых лигандов. Так, для фенантролиндиамидов получены комплексы **LM**, многие из которых охарактеризованы данными PCA. В них катион образует координационные связи с двумя атомами кислорода амидных групп и двумя гетероциклическими атомами азота. При этом ионный радиус катиона металла значительно влияет на структуру комплекса.

Так, лантан, имеющий самый большой ионный радиус, способен в комплексах **LM** реализовывать координационное число 11, присоединив три бидентатных нитрато-группы и дополнительно молекулу воды [148] или метанола [136]. Строение комплекса  $[(144)\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$  показано на рис. 74. К сожалению, авторы ни одной из этих двух работ не регистрировали твердотельных ИК-спектров полученных комплексных соединений.

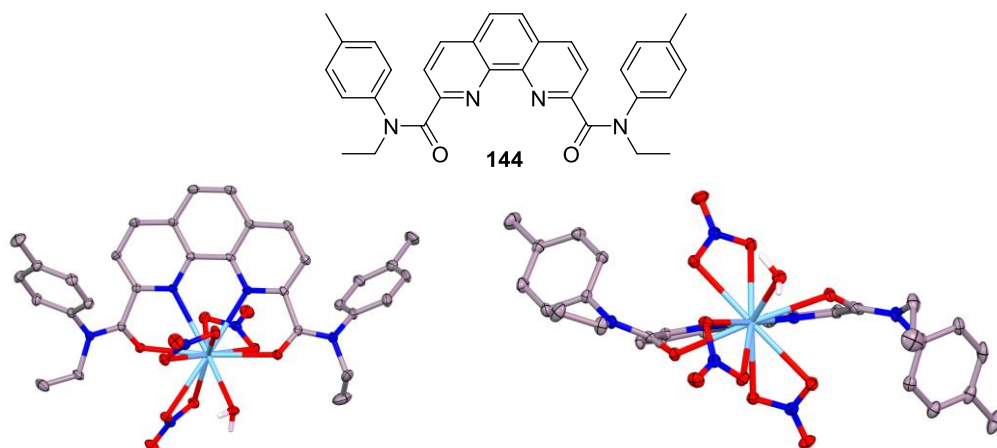


Рис. 74. РСА-структура комплекса  $[(144)\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$  в двух проекциях.

В большинстве же комплексов, образованных катионами начала и середины ряда лантанидов металл имеет координационное число 10. На рис. 75а приведен пример РСА-структуры комплекса тетрабутилзамещенного **DAPhen** **134** с нитратом гадолиния. [149] Помимо комплекса гадолиния, исследовались также комплексы лиганда **134** для всего ряда лантанидов. Среди них изоструктурными являются комплексы La-Dy.

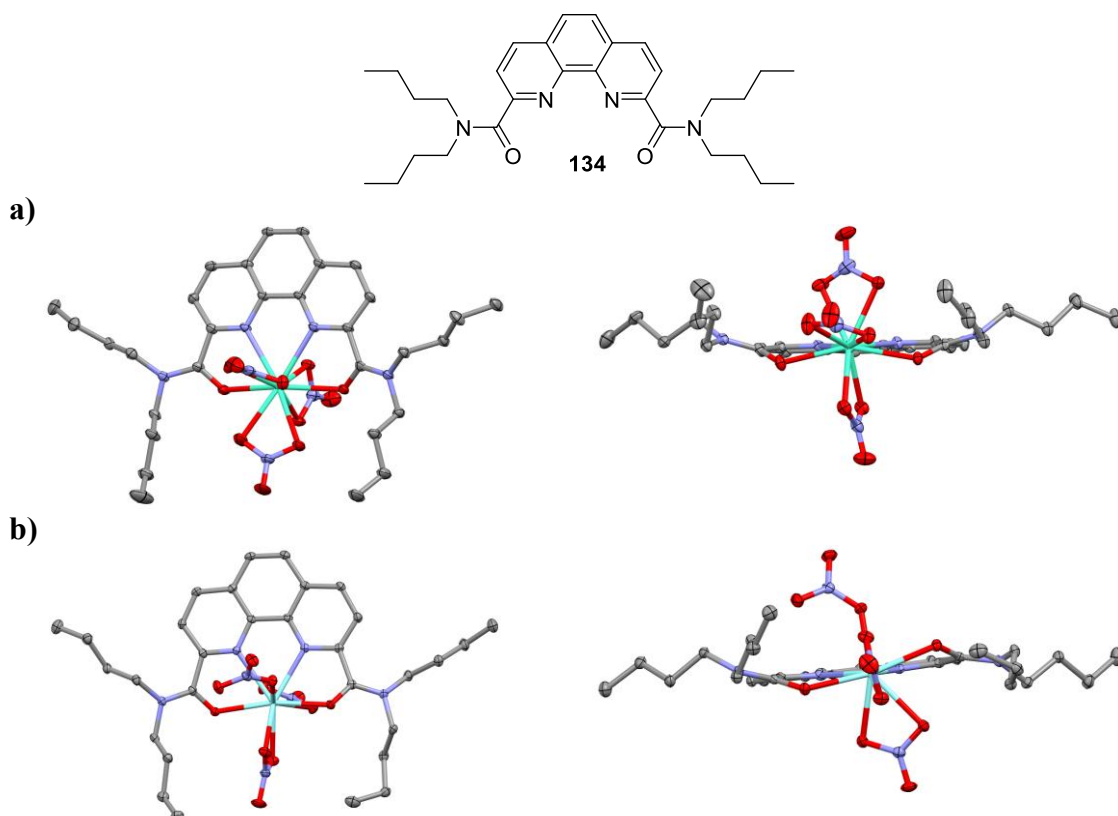


Рис. 75. РСА-структуры (a)  $(134)\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  и (b)  $(134)\text{Yb}(\text{NO}_3)_2(\text{ONO}_2)$  в двух проекциях.

В отличие от лантана, для лантанидов конца ряда вследствие сокращения ионного радиуса катиона (лантанидное сжатие) часто наблюдается понижение координационного числа катиона до 9 за счет того, что один из нитратов становится монодентатным. На рис. 75b приведен пример PCA-структуры комплекса тетрабутилзамещенного **DAPhen 134** с нитратом иттербия (**134**) $\text{Yb}(\text{NO}_3)_2(\text{ONO}_2)$ . Авторами показано, что такое строение имеют комплексы лиганда **134** с лантанидами Y-Lu.

ИК-спектры этих соединений содержат интенсивные полосы поглощения, характерные для координированных нитрат-анионов ( $1460\text{-}1480$  и  $1286\text{-}1325\text{ см}^{-1}$ ). Полосы поглощения амидных  $\text{C}=\text{O}$  групп ( $1599\text{-}1608\text{ см}^{-1}$ ) также смещены относительно свободного лиганда, что говорит о их вовлеченности в координацию металла.

Снижение координационного числа катиона до 9 возможно также из-за замещения нитрато-групп более компактными молекулами воды. В результате одна или несколько нитрато-групп оказываются во внешней координационной сфере. На рис. 76 приведен пример комплекса  $[(\mathbf{341})\text{Lu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+(\text{NO}_3)^-$ . [150]

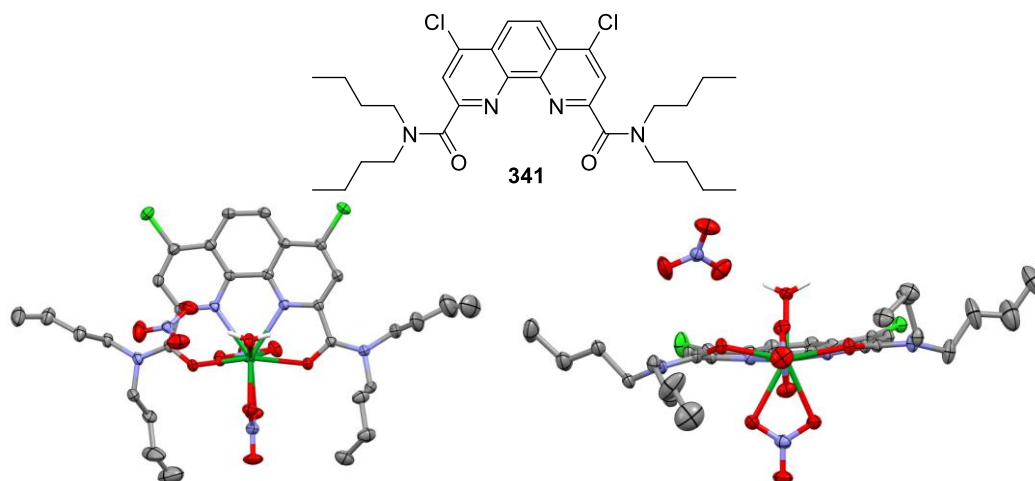


Рис. 76. PCA-структура комплекса  $[(\mathbf{341})\text{Lu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+(\text{NO}_3)^-$  в двух проекциях.

Исследование структурных особенностей этих комплексов позволило авторам объяснить экстракционные тренды (рис. 77). [150]

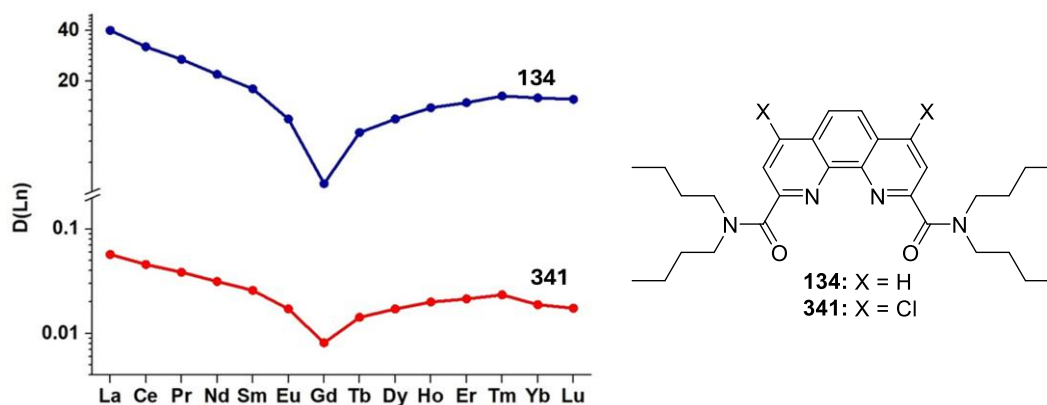
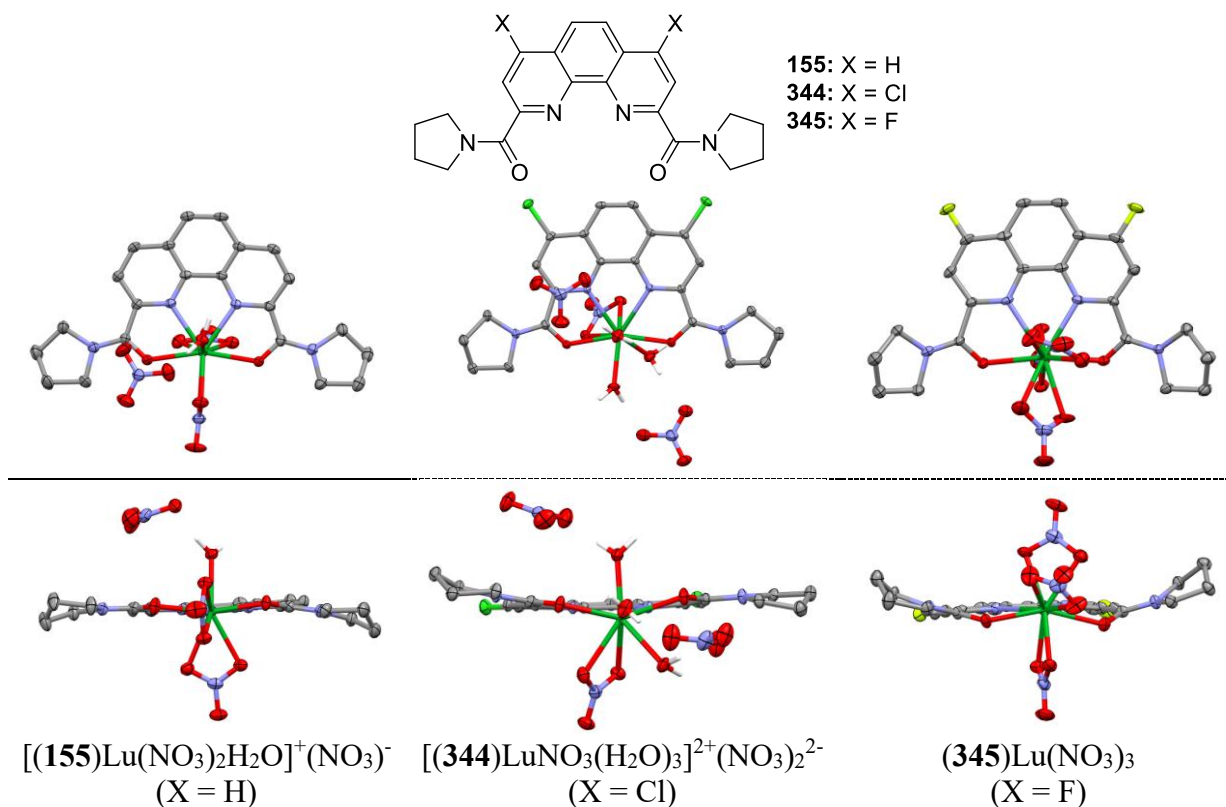


Рис. 77. Зависимости степеней извлечения  $D$  при экстракции лантанидов лигандами **134** и **341**.

Из рис. 77 видно, что коэффициенты распределения  $D$  уменьшаются при переходе от лантана до гадолиния и затем вновь растут от гадолиния до тулия. Такое изменение формы зависимости обусловлено сменой механизма экстракции: катионы легких лантанидов преимущественно образуют нейтральные комплексы состава  $LLn(NO_3)_3$  с координационным числом 10, в то время как более тяжелые катионы экстрагируются в виде тесных ионных пар  $[LLn(NO_3)_2H_2O]^+NO_3^-$ , в которых координационное число катиона понижается до 9. Для лантанидов середины ряда константы образования комплексов обоих типов оказываются минимальными, что и объясняет V-образную форму зависимости.

РСА-структуры комплексов пирролидиновых **DAPhen** с различными заместителями в 4,7-положениях фенантролинового ядра, представленные на рис. 78, иллюстрируют высокую лабильность координационной сферы лютеция. [151]

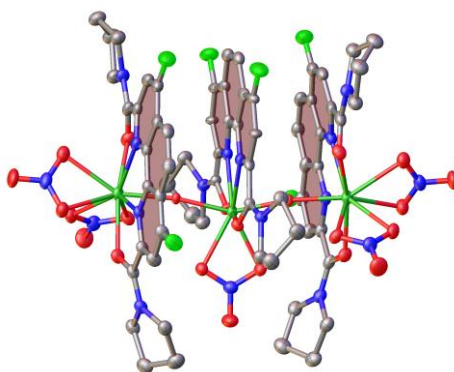


**Рис. 78.** Строение комплексов лютеция по данным РСА в двух проекциях.

Так, лиганд **155** без заместителей в положениях 4 и 7 дает комплекс  $[(120)Lu(NO_3)_2(H_2O)]^+(NO_3)^-$ . Лиганд **344** с двумя атомами хлора в положениях 4 и 7 образует комплекс  $[(344)LuNO_3(H_2O)_3]^{2+}(NO_3)_2^{2-}$ , в котором два нитрат-аниона вытеснены во внешнюю координационную сферу катиона тремя молекулами воды. В случае диамида **(345)** с двумя атомами фтора в положениях 4 и 7 образуется комплекс  $(345)Lu(NO_3)_3$ , в котором координационное число Lu равно 10.

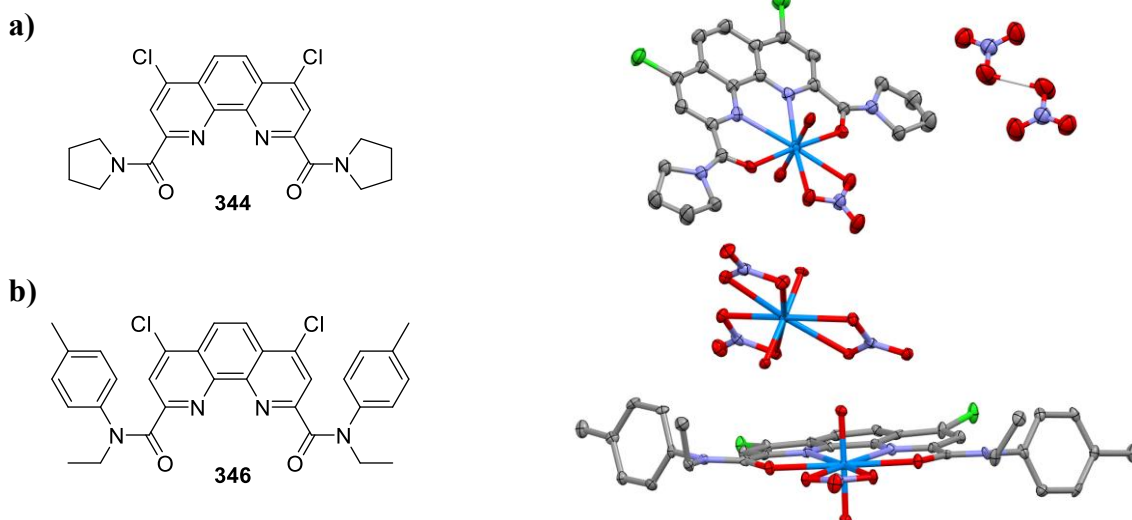
Примечательно, что в зависимости от условий получения в случае фторсодержащего диамида **345** возможно образование полиядерного оксокомплекса  $(345)_3Lu_3O_2(NO_3)_5$ , в

котором три моноядерных фрагмента (два концевых  $(345)\text{Lu}(\text{NO}_3)_2$  и центральный  $(345)\text{Lu}(\text{NO}_3)$ ) соединены между собой связями Lu-O (рис. 79). [151]



**Рис. 79.** PCA-структура полиядерного оксо-комплекса  $(345)_3\text{Lu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_5$ .

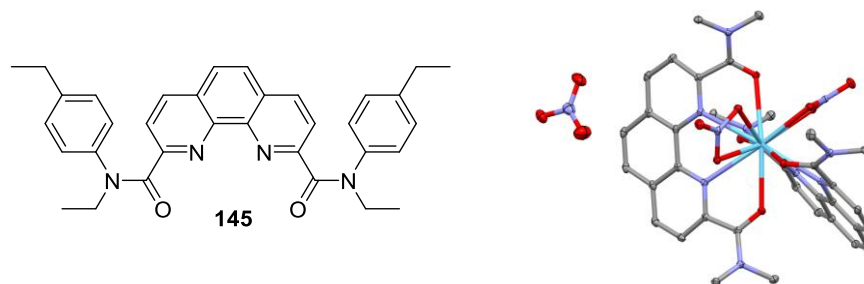
Помимо лантанидов, лиганды **DAPhen** также способны к образованию комплексов с нитратами U(VI), Pu(IV) и Th(IV) и другими элементами. [57] В Кембриджском банке структурных данных приведено несколько структур комплексов DAPhen с уранилнитратом. Примечательно, что в зависимости от условий получения комплекса и строения лиганда, во внешней координационной сфере могут находиться анионы различного строения (рис. 80).



**Рис. 80.** PCA-структуры комплексов (a)  $[(344)\text{UO}_2(\text{NO}_3)]^+[\text{HN}_2\text{O}_6]^-$  и (b)  $[(346)\text{UO}_2(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ .

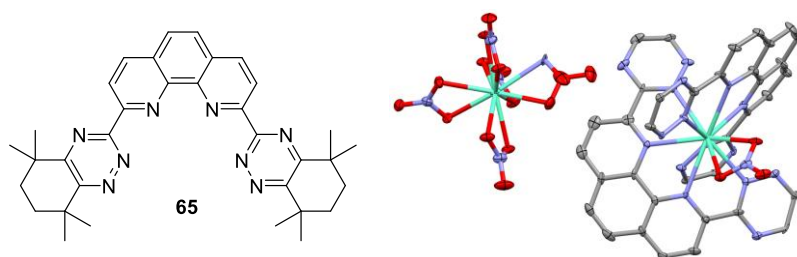
Например, представлена PCA-структура, в которой заряд комплексного катиона  $[\text{LUO}_2(\text{NO}_3)]^+$  уравновешен во внешней координационной сфере анионом  $[\text{HN}_2\text{O}_6]^-$  (рис. 80a). [152] Также представлена PCA-структура комплекса, в котором во внешней координационной сфере оказывается комплексный анион  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  (рис. 80b). [153] Примечательно, что исследование структуры комплекса  $[(346)\text{UO}_2(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  позволило авторам объяснить сверхэкстракцию урана лигандом **346**. Авторы продемонстрировали, что образование металлокомплексного аниона позволяет одной молекуле лиганда переносить в органическую фазу сразу два эквивалента урана.

Если же рассматривать стехиометрию комплексов  $L_2M$ , то образование таких комплексов характерно только для катионов лантанидов начала ряда с большими ионными радиусами. В них катион металла связан с двумя органическими лигандами и двумя бидентатными нитрато-группами, в то время как третья нитрато-группа, компенсирующая заряд катиона, находится во внешней координационной сфере. Координационное число катиона в таких комплексных катионах равно 12. Структура одного из таких комплексов показана на рис. 81. [47]



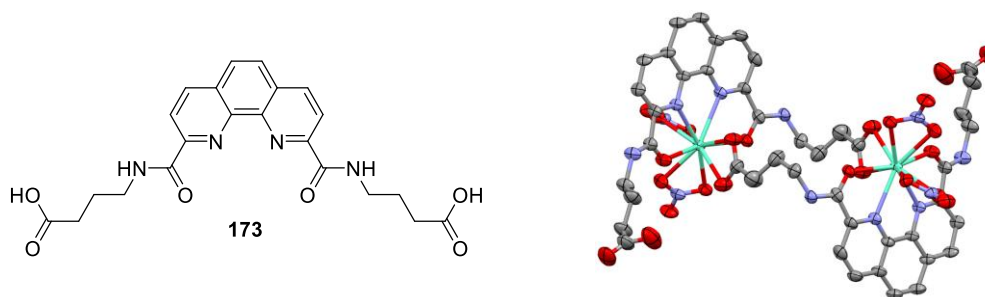
**Рис. 81.** РСА-структура комплекса  $[(145)_2La(NO_3)_2]^+(NO_3)^-$ . Амидные заместители не показаны для ясности.

Отдельного внимания заслуживают комплексы стехиометрии  $L_2M_2$ . РСА-структуры комплексов этого типа редко встречаются в литературе и в основном представлены для лигандов **ВТPhen**, а не **DAPhen** (рис. 82). Эти комплексы также построены по принципу тесных ионных пар. В комплексе  $[(65)_2Eu(NO_3)]^{2+}[Eu(NO_3)_5]^{2-}$  один ион  $Eu^{3+}$  (к.ч. 10) связан с двумя объемными тетрадентатными лигандами **65** и одним бидентатным нитрат-анионом, образуя комплексный катион  $[(65)_2Eu(NO_3)]^{2+}$ . Второй ион  $Eu^{3+}$  (к.ч. 10) входит в состав металлокомплексного аниона  $[Eu(NO_3)_5]^{2-}$ .



**Рис. 82.** РСА-структура комплекса  $[(65)_2Eu(NO_3)]^{2+}[Eu(NO_3)_5]^{2-}$ . Заместители в триазиновых фрагментах лиганда не показаны для ясности.

Представлена РСА-структура электронейтрального комплекса  $L_2M_2$  для гидрофильного маскирующего агента **173** и нитрата европия (рис. 83). [154] В этой структуре каждый атом европия координирован двумя гетероциклическими атомами азота, двумя амидными атомами кислорода и двумя бидентатными нитрато-группами. Дополняет координационное число до 10 он за счет координации одной концевой карбоксильной группой лиганда. При этом вторая карбоксильная группа в координации не участвует.



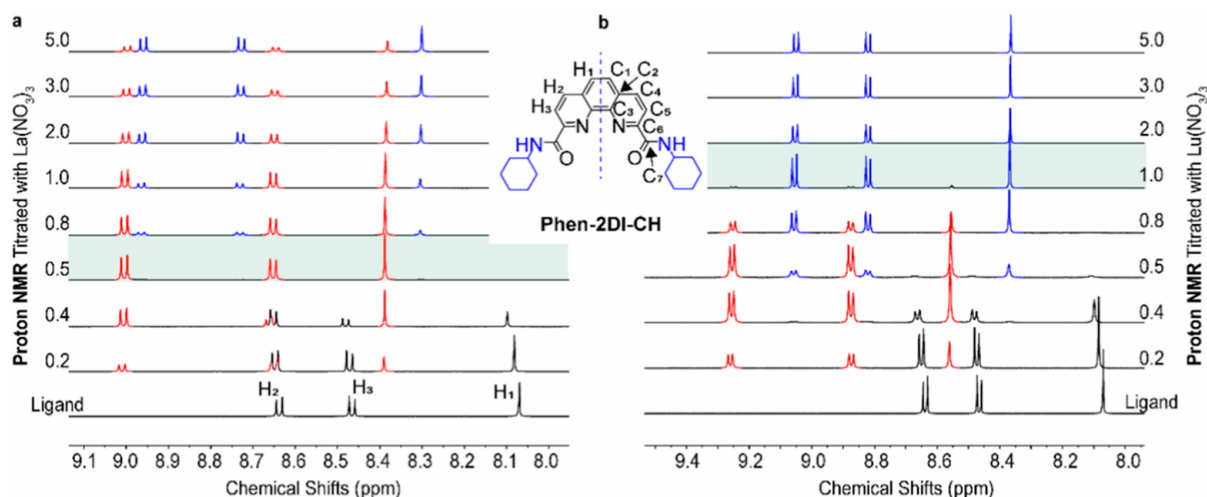
**Рис. 83.** РСА-структура комплекса лиганда **173** с нитратом европия стехиометрии  $L_2M_2$ .

### 2.3.2. Исследование координационной химии в растворе

Координационную химию комплексных соединений рассматриваемых лигандов с f-элементами необходимо исследовать не только в твердом виде, но и в растворе, поскольку они используются для экстракции именно в растворе. Это особенно важно с учётом того, что в процессе жидкость-жидкостной экстракции комплексы формируются на границе раздела фаз «органический разбавитель/азотнокислый раствор», и их строение в растворе может отличаться от такового в твердом теле.

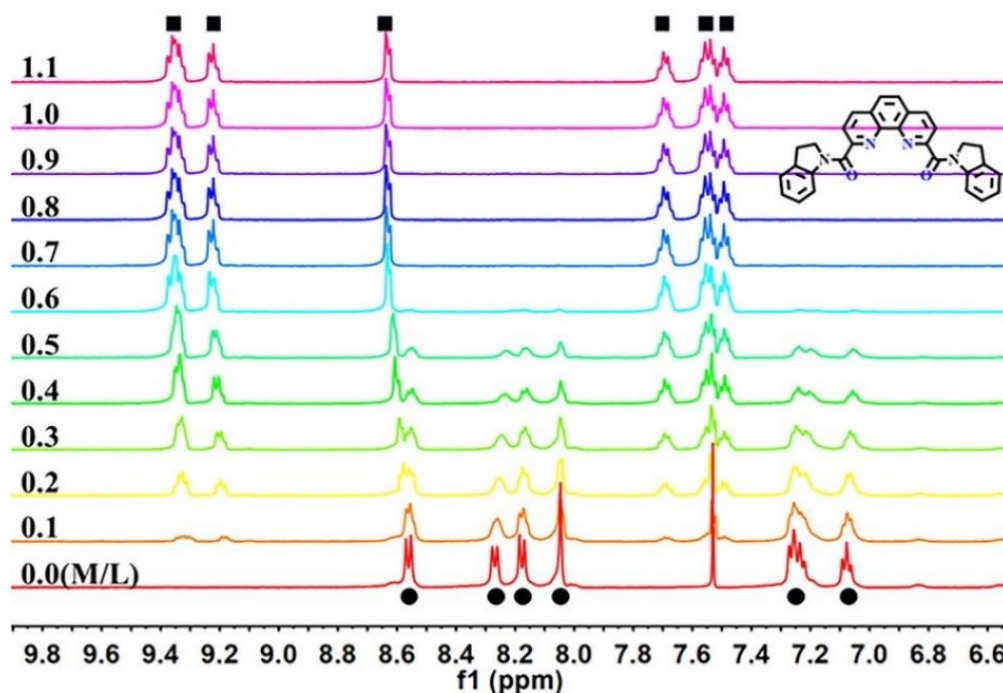
Строение комплексов полидентатных фенантролиновых лигандов с диамагнитными катионами  $La^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ , а также с большим числом парамагнитных лантанидов в растворах исследовано методами спектроскопии ЯМР. Наиболее полную информацию дают спектры  $^1H$  и  $^{13}C$ -ЯМР, а также  $^{19}F$ -ЯМР и  $^{31}P$ -ЯМР при наличии этих атомов в структуре лиганда. Они позволяют не только определить или подтвердить молекулярную структуру в растворе, но также количественно определять содержание комплексов разного состава в смесях, а также определять константы равновесий, варьируя температуру образца.

Так, на рис. 84 приведено  $^1H$  ЯМР-титрование лиганда **DAPhen 347** нитратами лантана и лютеция. [155] В данном случае, ЯМР-титрование позволяет наблюдать образование комплексов стехиометрии  $L_2M$ , а также сравнить координационные свойства лиганда по отношению к разным лантанидам. Продемонстрировано, что лантан, обладая большим ионным радиусом, существует в растворе в виде смеси комплексов стехиометрии  $LM$  и  $L_2M$  даже после добавления 5 эквивалентов  $La(NO_3)_3$ . При добавлении к раствору лиганда нитрата лютеция, обладающего меньшим ионным радиусом, также образуется комплекс стехиометрии  $L_2M$ , однако после добавления уже 1 эквивалента соли в спектрах наблюдаются лишь сигналы комплекса стехиометрии  $LM$ . Аналогичные явления наблюдаются и в спектрах  $^{13}C$ -ЯМР титрования



**Рис. 84.**  $^1\text{H}$  ЯМР-титрование лиганда **347** нитратами лантана и лютеция. Красным цветом обозначены сигналы комплексов  $\text{L}_2\text{M}$ , синим – комплексов  $\text{LM}$ .

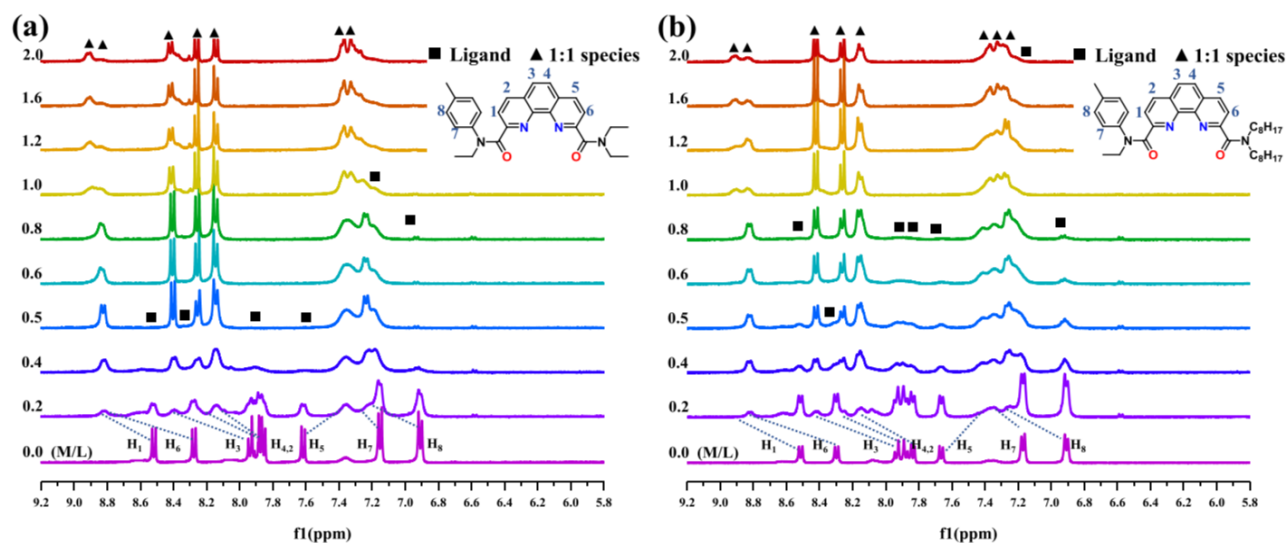
Приводится результат ЯМР-титрования **DAPhen 157** нитратом уранила (рис. 85). [156] При добавлении уже 0.1 эквивалента соли металла в спектрах наблюдаются сигналы комплекса комплексного соединения. Сигналы свободного лиганда по мере добавления соли металла уширяются и полностью исчезают после добавления 0.6 экв. Авторы указывают на стехиометрию образующегося комплекса  $\text{LM}$ , однако, это требует дальнейшего подтверждения.



**Рис. 85.** Пример  $^1\text{H}$ -ЯМР-титрования **DAPhen** уранилнитратом в  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$

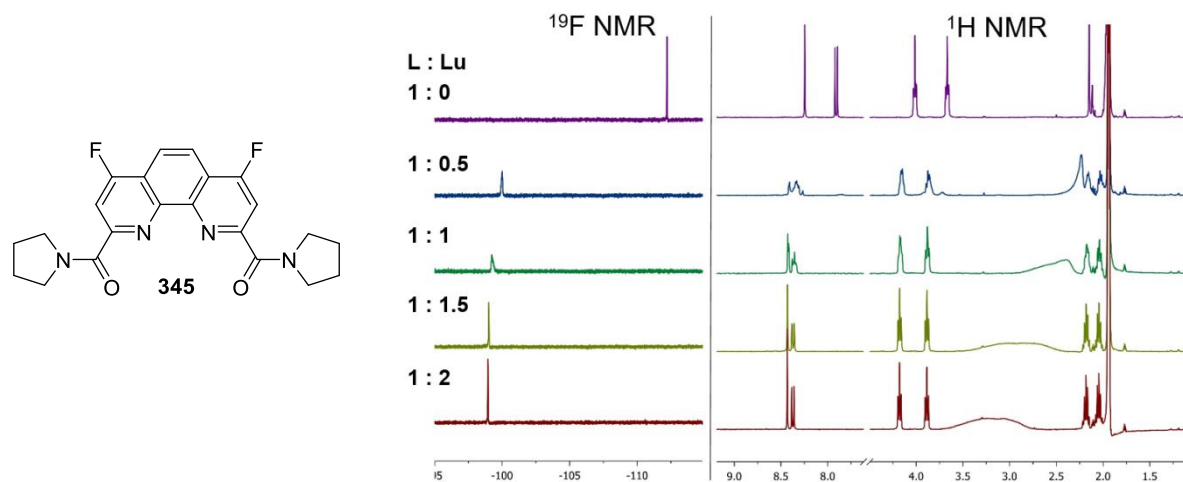
Было также проведено ЯМР-титрование двух несимметричных лигандов **262** и **263** нитратом лантана (III) (рис. 86). [75] Из приведённого рисунка видно, что при ЯМР-титровании возникают новые сигналы с хим. сдвигами 8.84, 8.41, 8.26, 8.15, 7.39 и 7.33 м.д., интенсивность которых растёт при дальнейшем добавлении нитрата лантана и становится

максимальной при соотношении  $M/L = 2$  (▲). В то же время сигналы исходных лигандов (■) постепенно уширяются и затем практически полностью исчезают.



**Рис. 86.**  $^1\text{H}$  ЯМР-титрование несимметричных **DAPhen** нитратом лантана в  $\text{CD}_3\text{OD}$

На рисунке 87 показан результат ЯМР-титрования фторсодержащего **DAPhen** нитратом лютеция в  $\text{CD}_3\text{CN}$ . [153] В процессе титрования этого лиганда можно наблюдать усредненные уширенные сигналы, которые смещаются по мере увеличения соотношения металл/лиганд. Это говорит о быстром в шкале времени ЯМР обмене между свободным лигандом и комплексом состава **LM**.

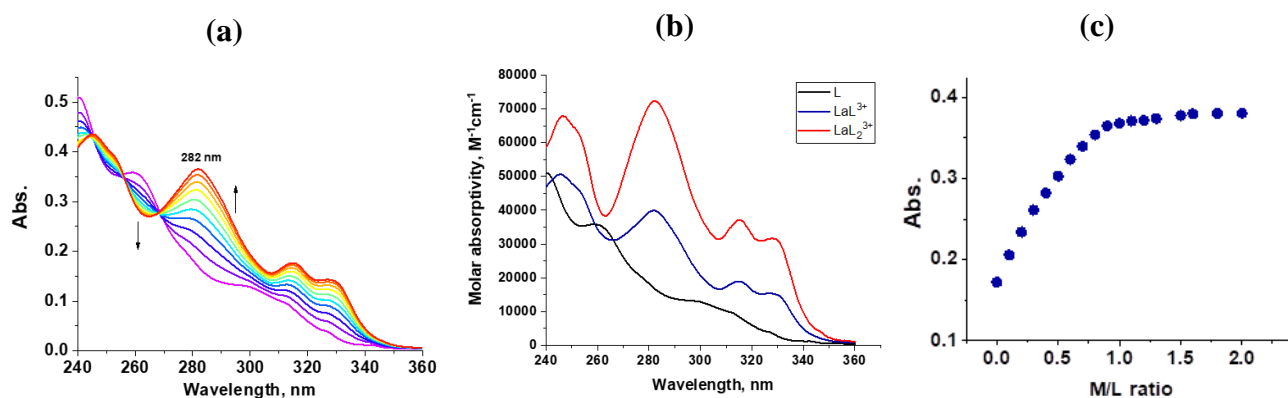
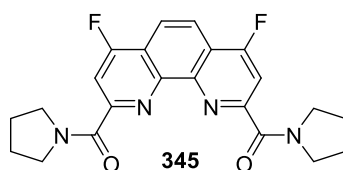
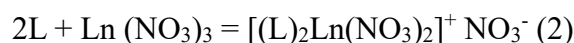
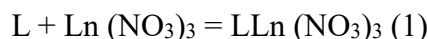


**Рис. 87.**  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-титрование фторсодержащего **DAPhen** нитратом лютеция в  $\text{CD}_3\text{CN}$

После добавления 1 эквивалента соли лютеция сигналы снова становятся полностью разрешенными. Это говорит об образовании в растворе комплекса состава **LM**, что наблюдается для лигандов **DAPhen** также и в твердом теле. Более того, такая картина химического обмена в ходе титрования является подтверждением высокой лабильности образующихся комплексов в растворе.

Другим широко используемым методом исследования координационных свойств в растворе является спектрофотометрическое титрование в видимой и УФ-области спектра. В

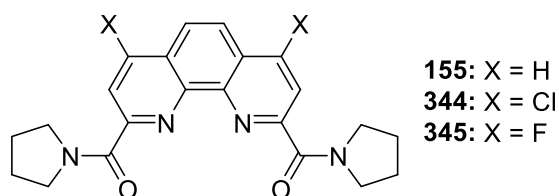
случае использования этого метода оказывается возможным получить количественные значения констант образования комплексов различной стехиометрии. Положение полос поглощения в спектрах исходного лиганда и образующихся комплексов обычно хорошо различаются. В качестве типичного примера на рис. 88 показаны спектры, полученные при УФ-титровании раствором нитрата лантана в ацетонитриле пирролидинзамещенного **DAPhen 322** и результаты их обработки в программе Hupspec. [153] В большинстве случаев в таких экспериментах обработка выполнялась в рамках модели, учитывающей образование комплексов состава 1:1 и 1:2, уравнения (1) и (2), соответственно.



**Рис. 88.** Результаты спектрофотометрического титрования лиганда **345** нитратом La в растворе ацетонитрила: (a) спектры поглощения; (b) спектры поглощения свободного лиганда и его комплексов, рассчитанные методом деконволюции спектров; (c) кривая титрования по максимуму поглощения при 282 нм.

В этой работе также были получены интересные данные по влиянию заместителей в положениях 4 и 7 фенантролинового ядра на константы образования комплексов. (таблица 2) Введение атомов хлора в эти положения снижает константы образования для всех четырех исследованных катионов металлов. По-иному ведет себя фтор, который, с одной стороны, является сильным  $\sigma$ -электроноакцептором, а с другой - сильным  $\pi$ -электронодонором. В этом конкретном случае доминирующим оказывается прямое полярное сопряжение атомов фтора с координационными центрами. Вследствие этого константы образования комплексов при введении двух атомов фтора растут.

**Таблица 2.** Константы образования комплексов нитратов лантана, неодима, европия и лютеция с лигандами **116**, **307**, **308** в ацетонитриле.



Лиганд	Металл	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
155 (X = H)	La <sup>3+</sup>	5.90 ± 0.02	11.64 ± 0.04
	Nd <sup>3+</sup>	5.96 ± 0.02	11.78 ± 0.04
	Eu <sup>3+</sup>	5.92 ± 0.02	11.62 ± 0.04
	Lu <sup>3+</sup>	5.98 ± 0.03	11.78 ± 0.04
344 (X = Cl)	La <sup>3+</sup>	5.82 ± 0.02	11.63 ± 0.05
	Nd <sup>3+</sup>	5.85 ± 0.02	11.64 ± 0.05
	Eu <sup>3+</sup>	5.90 ± 0.02	11.66 ± 0.05
	Lu <sup>3+</sup>	6.06 ± 0.02	11.63 ± 0.04
345 (X = F)	La <sup>3+</sup>	6.53 ± 0.02	11.81 ± 0.06
	Nd <sup>3+</sup>	6.50 ± 0.01	11.70 ± 0.03
	Eu <sup>3+</sup>	6.39 ± 0.02	11.62 ± 0.04
	Lu <sup>3+</sup>	6.02 ± 0.02	12.04 ± 0.04

Методом УФ-вид титрования определены константы устойчивости комплексов лиганда **144** с нитратами лантана, церия и празеодима (таблица 3). [148] Выяснилось, что, как и в предыдущем случае, при варьировании катиона металла ясной тенденции в изменениях констант устойчивости не наблюдается.

**Таблица 3.** Константы образования комплексов нитратов некоторых лантанидов методом УФ-вид титрования в ацетонитриле при комнатной температуре.

Лиганд	Ион	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
<p><b>144</b></p>	La <sup>3+</sup>	4.56 ± 0.03	9.37 ± 0.09
	Ce <sup>3+</sup>	4.63 ± 0.03	9.14 ± 0.07
	Pr <sup>3+</sup>	4.75 ± 0.02	9.21 ± 0.08

Константы образования комплексов лантанидов с **DAPhen** могут быть чувствительны к растворителю, в котором проводятся измерения, содержанию в нем влаги, ионной силе, pH, температуре и концентрации лиганда. Таким образом, для получения надёжных сравнительных данных по координационной химии полидентатных лигандов необходимо проведение измерений в строго контролируемых и идентичных условиях. Наиболее информативным подходом является совместное использование как твердотельных, так и растворных методов исследования.

## 2.4. Выводы по литературному обзору

Проведенный анализ литературных данных охватывает три взаимосвязанных аспекта, определяющих возможность использования полидентатных лигандов на основе 1,10-фенантролина для решения сложнейшей задачи гидрометаллургии - селективного разделения

минорных актинидов(III) и лантанидов(III): синтетическую доступность, координационную химию и экстракционные свойства.

Обзор синтетических подходов демонстрирует, что химия 2,9-замещенных производных 1,10-фенантролина достигла высокого уровня развития. Ключевые синтоны - 2,9-дихлорфенантролин **1**, хлорангидрид **2** и бис-амидразон **3** - открывают путь к получению широкого спектра структурных типов лигандов, включая макроциклические системы. Анализ литературных данных показывает эволюцию исследований: от поиска эффективных экстрагентов к тонкой настройке их свойств путем структурных модификаций.

Ключевые недостатки различных классов соединений суммированы в Таблице 1. Например, фосфорсодержащие лиганды, наследуя высокую экстракционную способность классических реагентов типа трибутилфосфата, демонстрируют недостаточную для практического применения селективность разделения Am(III)/Eu(III).

Лиганды с N-гетероциклическими заместителями, включая эталонные **BTPhen** (например, соединение **65**), показывают выдающуюся селективность  $SF_{Am(III)/Eu(III)}$ , что обусловлено наличием «мягких» донорных атомов азота. Однако их практическое применение ограничено низкой устойчивостью в кислых средах, являющихся основой технологических процессов переработки ОЯТ, инеобратимостью экстракции. Высокопредорганизованные и несимметричные лиганды, хотя и демонстрируют в ряде случаев рекордные показатели селективности или экстракционной способности, сталкиваются с проблемами сложности синтеза.

На этом фоне фенантролиндиамиды **DAPhen** выделяются как наиболее сбалансированный класс лигандов, сочетающий в себе комплекс ценных свойств:

1. Устойчивость к гидролизу и радиолизу в азотнокислых средах, что критически важно для переработки реальных высокоактивных отходов.
2. Высокая эффективность извлечения Am(III) и хорошая селективность Am(III)/Eu(III), которая может быть дополнительно повышена за счет структурных модификаций.
3. Быстрое установление экстракционного равновесия и возможность реэкстракции, что делает процесс жидкостной экстракции обратимым и контролируемым.
4. Широкие возможности для вариации заместителей как в амидных группах, так и в 4,7-положениях фенантролинового ядра позволяют целенаправленно влиять на экстракционные характеристики.

Именно способность к тонкой настройке свойств делает **DAPhen** уникальным инструментом. В обзоре рассмотрены два основных направления такой настройки: электронный и стерический эффекты. Влияние электронных факторов достигается главным образом за счет функционализации 4,7-положений фенантролинового ядра. Например, введение электроноакцепторных заместителей снижает брэнстедовскую основность лиганда и

позволяет сместить его рабочий диапазон pH в более кислую область. Влияние стерических факторов наиболее ярко проявляется при модификации боковых амидных заместителей. Увеличение объема алкильных групп в *орто*-положениях N-арильных фрагментов (введение метильных, этильных, изопропильных групп) приводит к росту селективности отделения америция от легких лантанидов (лантана, церия, празеодима). При этом экстракционная эффективность в отношении Am(III) не только сохраняется, но и значительно возрастает.

Ключевым для понимания механизмов, лежащих в основе наблюдаемых экстракционных закономерностей, является исследование координационной химии. В обзоре показано, что образование различных типов комплексов в растворе и в твердом теле напрямую влияет на эффективность переноса металла в органическую фазу. Например, смена механизма экстракции с образования нейтральных комплексов состава  $LLn(NO_3)_3$  на тесные ионные пары  $[LLn(NO_3)_2H_2O]^+NO_3^-$  объясняет V-образные зависимости коэффициентов распределения при движении по ряду лантанидов. РСА монокристаллов комплексов дает информацию о координационном окружении металла, а методы ЯМР- и УФ-титрования позволяют изучать динамику комплексообразования в растворе.

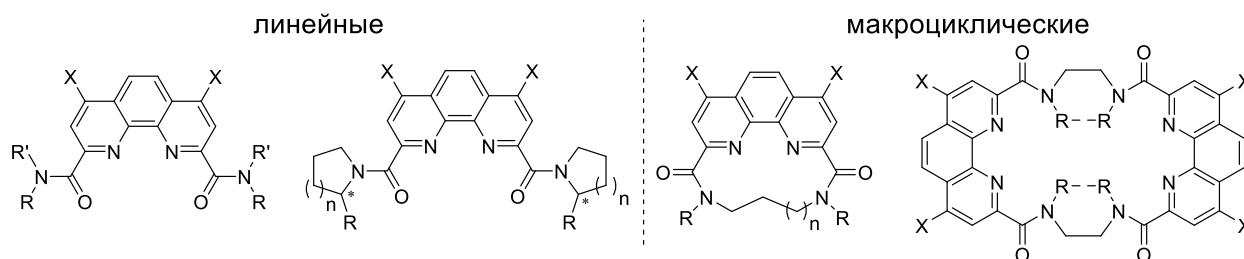
Несмотря на значительный прогресс в понимании координационной химии DAPhen, анализ литературы показывает, что исследования, напрямую связывающие детальную структуру комплексов с экстракционными параметрами (D и SF), все еще немногочисленны. Большинство таких работ, как отмечено в обзоре, выполнено при участии кафедр органической химии и радиохимии Химического факультета МГУ. Это подчеркивает актуальность и важность комплексного подхода, сочетающего направленный органический синтез, физико-химические методы изучения комплексообразования и экстракционные эксперименты для создания высокоэффективных и селективных экстрагентов нового поколения. Таким образом, проведенный литературный обзор обосновывает выбор класса **DAPhen** в качестве объекта дальнейшего исследования и подчеркивает перспективность изучения влияния стерических и электронных факторов на свойства этих лигандов.

### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Синтетический подход к лигандам DAPhen

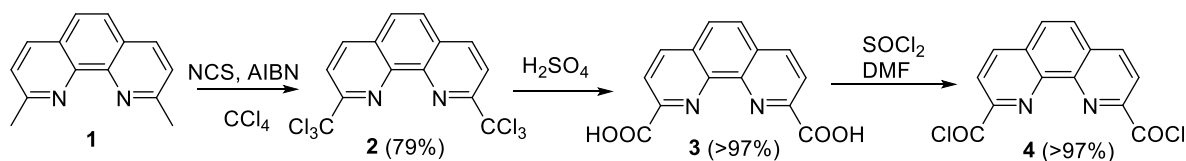
Согласно данным литературного обзора, диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (**DAPhen**) представляют собой перспективный класс гибридных N,O-донорных лигандов. За счёт вариации заместителей как у амидных атомов азота, так и в позициях 4 и 7 фенантролинового ядра, можно гибко регулировать экстракционные характеристики этих соединений применительно к задачам связывания и разделения *f*-элементов.

Варьирование структуры амидных заместителей позволяет менять как электронные, так и стерические факторы. В случае 4,7-дизамещённых фенантролиндиамидов существенно меняется распределение электронной плотности и основность атомов азота фенантролинового кольца. С точки зрения структуры амидных заместителей все полученные в настоящей работе лиганды можно условно поделить на два типа (рис.1).



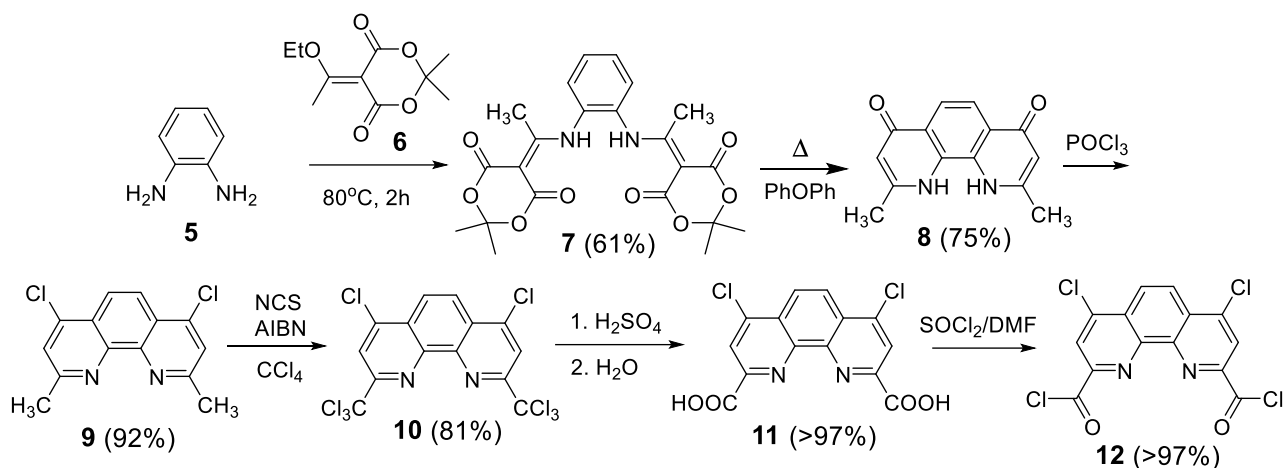
**Рис. 1.** Типы синтезированных фенантролиндиамидов

Вне зависимости от типа лиганда, линейного либо макроциклического, синтез осуществляли на основе хлорангидридов **4** и **12**, которые синтезировали в соответствии со схемами на рис. 2 и 3. Так, хлорангидрид **4** получали в три стадии исходя из неocupроина **1** (рис. 2).



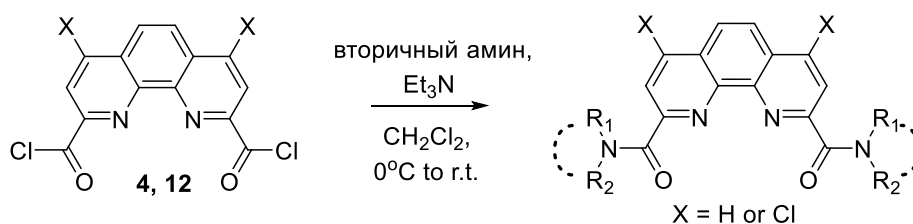
**Рис. 2.** Синтез хлорангидрида **5**.

На первом этапе проводили реакцию радикального хлорирования 2,9-диметилфенантролина **1** с использованием N-хлорсукцинимиды. Полученное гексахлорпроизводное **2** затем подвергли кислотному гидролизу, в результате чего с почти количественным выходом образовывалась 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота **3**. Реакция **3** с хлористым тионилем в присутствии каталитических количеств диметилформаида приводит к целевому хлорангидриду **4**. Методики синтеза и аналитические данные приведены в Экспериментальной части. Хлорангидрид **12** получали в шесть стадий из *o*-фенилендиамина (рис. 3).



**Рис. 3.** Синтез хлорангирида **12**.

Реакция *o*-фенилендиамин **5** с аддуктом кислоты Мельдрума и триэтилортоацетата **6** приводит к соединению **7** с выходом 61%. Его циклизация при 175°C в дифениловом эфире приводит к соединению **8** с выходом 75%. Реакция **8** с POCl<sub>3</sub> при температуре 80°C приводит к 2,9-диметил-4,7-дихлор-1,10-фенантролину **9** с выходом 92%. Дальнейшие превращения диметилдихлорфенантролина **9** аналогичны превращениям неокупроина (рис. 2) и приводят к хлорангириду **12**. Общая методика синтеза линейных фенантролиндиамидов заключается во взаимодействии хлорангиридов **4** либо **12** со вторичными аминами в присутствии триэтиламина для связывания образующегося хлороводорода (рис. 4).

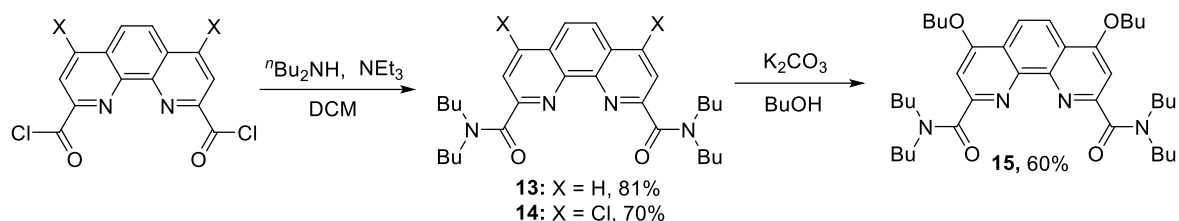


**Рис. 4.** Схема синтеза линейных фенантролиндиамидов.

### 3.2. 4,7-Функционализированные DAPhen \*

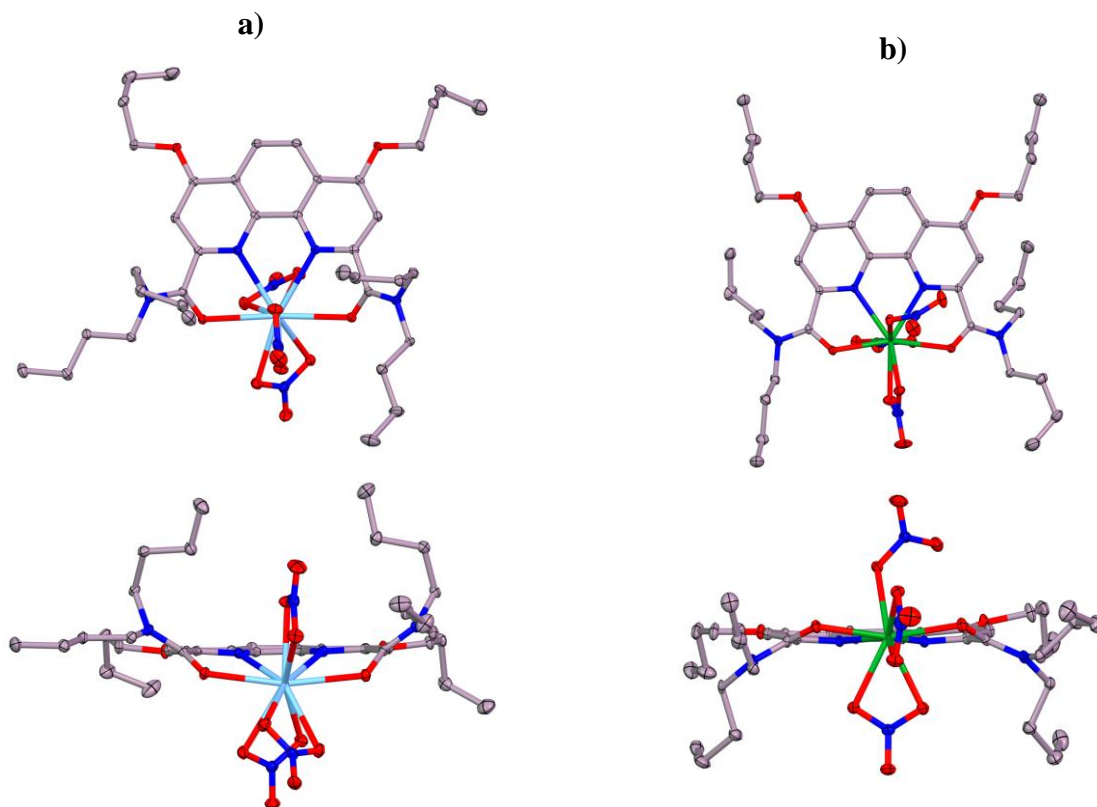
Влияние заместителей в 4,7-положениях фенантролинового ядра на координационные и экстракционные свойства лигандов было исследовано на примере тетрабутилзамещенных фенантролиндиамидов. Так, реакцией хлорангиридов **4** и **12** были получены тетрабутилзамещенные диамиды **13** и **14** (рис. 5). Реакция 4,7-дихлорзамещенного лиганда **14** с бутанолом в присутствии поташа при нагревании до 90°C с выходом 60% приводит к дибутоксизамещенному лиганду **15**. Методики синтеза диамидов и аналитические данные приведены в Экспериментальной части.

\* 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: Evsiunina M.V., Khult E.K., Matveev P.I., Kalle P., Lemport P.S., Petrov V.S. et al // *Separation and Purification Technology* – 2024. – V.339. – P.126621. EDN: HFSHCM. Импакт-фактор 9.0 (JIF). Объем 1.71 п.л.



**Рис. 5.** Схема синтеза и функционализации дикарбоксамидов **13-15**.

В литературном обзоре на примере тетрабутилзамещенных феноantroлиндиамидов было показано, что эти лиганды образуют с катионами лантанидов преимущественно комплексы стехиометрии 1:1. При этом в комплексах с лантанидами начала и середины ряда координационное число металла равно 10, три нитрато-группы в этих комплексах выступают в качестве бидентатных лигандов. В случае комплексов с тяжелыми лантанидами (Er, Yb, Lu) лантаноидное сжатие приводит к уменьшению КЧ атома металла до 9, так как одна из нитрато-групп становится монодентатной. Аналогичная картина наблюдается и для дибутоксифункционализированного тетрабутилзамещенного лиганда **15** (рис. 6).



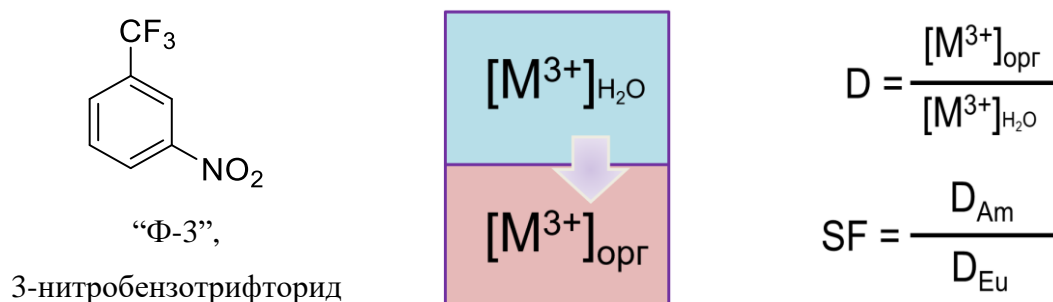
**Рис. 6.** РСА-структуры комплексов (a)  $(\mathbf{15})\text{La}(\text{NO}_3)_3$  и (b)  $(\mathbf{15})\text{Lu}(\text{NO}_3)_2(\text{ONO}_2)$ .

Как видно из рис. 6, в комплексе с нитратом лантана катион металла имеет КЧ = 10, все три нитрато-группы являются бидентатными. В свою очередь, в комплексе с нитратом лютеция лантаноидное сжатие приводит к уменьшению КЧ катиона металла до 9, поскольку одна из нитрато-групп становится монодентатной. В таблице 1 приведены константы устойчивости тетрабутилзамещенных феноantroлиндиамидов **13-15** с нитратами La, Eu и Lu, измеренные методом УФ-вид титрования в растворе ацетонитрила.

**Таблица 1.** Константы устойчивости комплексов **13**, **14** и **15** с нитратами La, Eu и Lu в растворе ацетонитрила.

	Стехиометрия комплекса	14 (X = Cl)	13 (X = H)	15 (X = O <sup>n</sup> Bu)
<b>La(III)</b>	LM	6.64 ± 0.02	7.25 ± 0.03	7.18 ± 0.02
	L <sub>2</sub> M	N/A	13.06 ± 0.04	12.52 ± 0.02
	L <sub>3</sub> M	N/A	N/A	18.36 ± 0.02
<b>Eu(III)</b>	LM	7.25 ± 0.02	7.52 ± 0.03	7.58 ± 0.03
	L <sub>2</sub> M	N/A	13.20 ± 0.05	13.90 ± 0.04
	L <sub>3</sub> M	N/A	N/A	18.84 ± 0.04
<b>Lu(III)</b>	LM	7.10 ± 0.02	7.66 ± 0.03	8.49 ± 0.04
	L <sub>2</sub> M	N/A	13.79 ± 0.05	15.21 ± 0.05
	L <sub>3</sub> M	N/A	N/A	21.19 ± 0.05

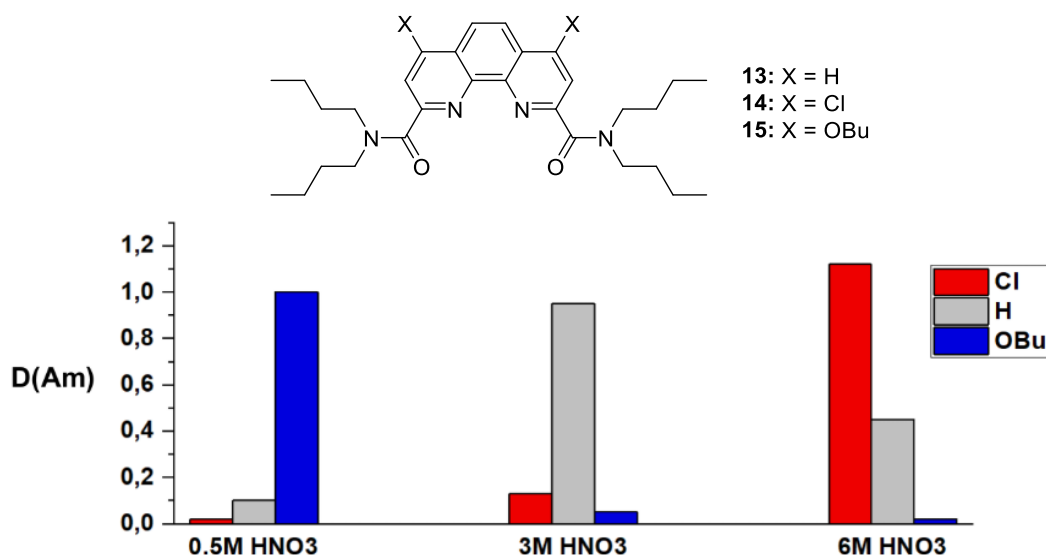
Обращает на себя внимание тот факт, что лиганд с донорными бутокси-заместителями в 4,7-положениях способен образовывать в растворе ацетонитрила комплексы стехиометрии L<sub>3</sub>M. На кафедре радиохимии химического факультета МГУ были проведены экстракционные тесты полученных фенантролиндиамидов. Первичным тестом экстракционной эффективности лигандов в разделении америция и лантанидов является разделение реперной пары Am(III)/Eu(III). Схематично процесс жидкостной экстракции изображен на рис. 7.



**Рис. 7.** Схематичное изображение процесса жидкостной экстракции и ее характеристики.

Как было отмечено в литературном обзоре, эффективность экстракции оценивается коэффициентом распределения **D** целевого компонента, равным отношению его концентраций в органической и водной фазе. Селективность экстрагента **SF** определяется как отношение коэффициентов распределения двух конкурирующих компонентов.

Для понимания закономерностей, управляющих процессами жидкостной экстракции, ключевое значение имеет установление взаимосвязи между структурой экстрагента и его свойствами. В этом контексте показательны результаты исследования диамидов **13-15**, содержащих заместители различной природы в 4,7-положениях фенантролинового остова. Сравнение экстракционной эффективности всех трех лигандов в одинаковых условиях выявило четкую корреляцию с электронными эффектами заместителей (рис. 8).



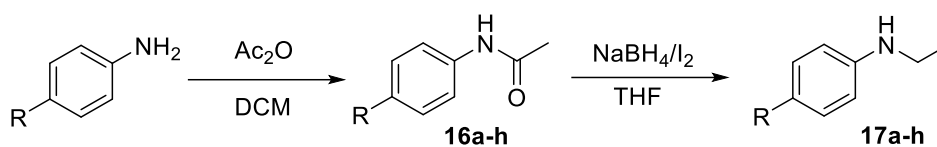
**Рис. 8.** Влияние природы заместителей в лигандах и концентрации HNO<sub>3</sub> на экстракцию Am(III).

Так, при низкой концентрации азотной кислоты в экстракционной системе (0.5M HNO<sub>3</sub>) наиболее эффективен лиганд с электронодонорными бутокси-заместителями, а в высококислотных средах (6M HNO<sub>3</sub>) – с электроноакцепторными. Незамещенный лиганд занимает промежуточное положение с максимумом экстракции при 3M HNO<sub>3</sub>. Примечательно, что селективность лигандов **13-15** остается на близком уровне ( $SF_{Am(III)/Eu(III)} = 4-6$ ) для каждой концентрации азотной кислоты и самого эффективного в этих условиях лиганда. Таким образом, варьирование заместителей в 4,7-положениях фенантролинового остова позволяет целенаправленно смещать рабочий диапазон pH лиганда.

### 3.3. *N,N'*-Диалкил-*N,N'*-диарилзамещенные DAPhen<sup>†</sup>

Одними из перспективных представителей DAPhen являются *N,N'*-диалкил-*N,N'*-диарилзамещенные лиганды благодаря высокой эффективности связывания катионов Am<sup>3+</sup>. Для их синтеза был получен ряд *N*-этил-ариламинов согласно схеме на рис. 9. На первой стадии *n*-замещенные анилины ацилировали при помощи уксусного ангидрида в растворе дихлорметана. Образующийся ацетанилид затем восстанавливали при помощи системы NaBH<sub>4</sub>/I<sub>2</sub> в растворе сухого тетрагидрофурана. [157]

<sup>†</sup> 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.** и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая* – 2023. – Т.72. – №3. – С.697-705. EDN: QWXXPA. Импакт-фактор 1.406 (РИНЦ). Объем 0.86 п.л. [**Petrov V.S.** et al. // *Russian Chemical Bulletin* – 2023. – V.72. – №3. – P.697-705. EDN: ZIRISU. Импакт-фактор 1.704 (JIF). Объем 0.86 п.л.]; Petrov V.G., Matveev P.I., Nenajdenko V.G., Ustynyuk Y.A., Gloriov I.P., Evsiunina M.V., Lempert P.S., Avagyan N.A., **Petrov V.S.** et al. // *Inorganic Chemistry Frontiers* – 2025. – V. 13. – №2. – P.555-563. EDN: RGWEVC. Импакт-фактор 6.4 (JIF). Объем 1.33 п.л.



**Рис. 9.** Синтез *N*-этил-ариламинов **17a-h**.

В таблице 2 приведены полученные *N,N'*-диалкил-*N,N'*-диарилзамещённые фенантролиндиамиды **18-32**. Полученные диамиды отличаются строением и положением заместителей в арильном фрагменте амидной функции и представляют собой белые либо светло-жёлтые твёрдые вещества. С увеличением длины алифатических заместителей в арильных фрагментах липофильность лигандов (LogP) ожидаемо увеличивается. Так, например, при переходе от лиганда **18** с метильными заместителями к лиганду **26** с гексильными заместителями, значение LogP возрастает от 4.87 до 10.18. Наиболее липофильным среди данных фенантролиндиамидов является лиганд **27** (LogP = 11.98).

**Таблица 2.** *N,N'*-диэтил-*N,N'*-диарилзамещённые фенантролиндиамиды.

 <b>18-32; X = H, Cl</b>							
Шифр	Ar	X	Выход, %	Шифр	Ar	X	Выход, %
<b>18</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	74	<b>26</b>	4- <sup>n</sup> HexC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	72
<b>19</b>		Cl	70	<b>27</b>		Cl	67
<b>20</b>	4-EtC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	60	<b>28</b>		H	75
<b>21</b>		Cl	69	<b>29</b>		Cl	78
<b>22</b>	4- <sup>n</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	72	<b>30</b>		H	83
<b>23</b>		Cl	67	<b>31</b>		Cl	86
<b>24</b>	4- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	77	<b>32</b>	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	73
<b>25</b>		Cl	88				

Вместе с этим, значения измеренной растворимости лигандов **18-32** в «Ф-3» существенно отличаются от расчётных значений липофильности. Наиболее примечательными фактами является то, что растворимость в «Ф-3» лигандов **20** и **21** (0.02 и 0.08 моль/л соответственно) оказывается существенно ниже в сравнении с лигандами **18** и **19** (0.2 и 0.13 моль/л соответственно). При этом наибольшую растворимость среди исследованных соединений в «Ф-3» проявляет лиганд **23** с *n*-бутильными заместителями в арильных фрагментах (0.9 моль/л). Таким образом, строгой и однозначной корреляции между липофильностью лигандов (LogP) и их растворимостью в «Ф-3» не наблюдается, и получение эмпирических данных является единственным возможным подходом.

Структура соединения **29** подтверждена дополнительно при помощи рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Арильные заместители в структуре этого

лиганда (Рис. 10) расположены по разные стороны от плоскости фенантролинового фрагмента с диэдральным углом между двумя карбонильными группами, равным  $145.9(3)^\circ$ .

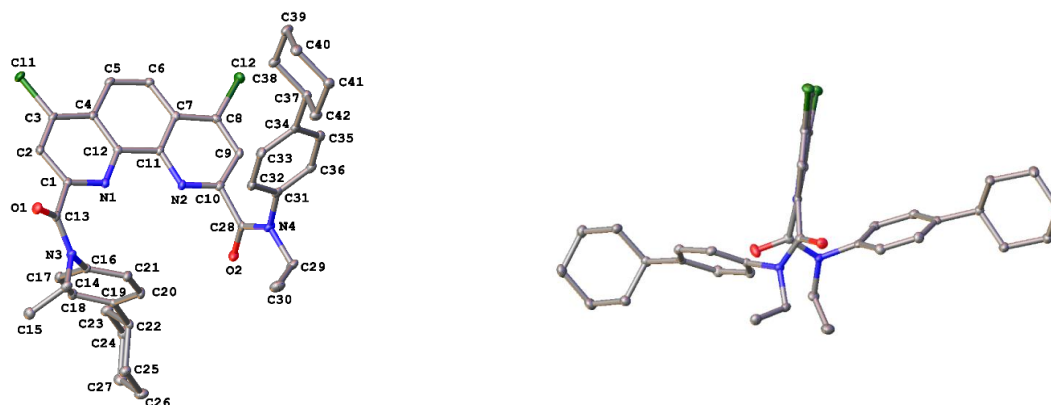


Рис. 10. РСА-структура соединения **29** в двух проекциях.

Стекинг-взаимодействия, образуемые фенантролиновыми фрагментами соединения **29** друг с другом и с сольватными молекулами бензола, занимающими в кристалле общее положение (соответствующее расстояние между центроидами составляет  $3.474(3)$  и  $3.749(2)$  Å, сдвиг плоскостей относительно друг друга –  $0.823(5)$  и  $1.218(6)$  Å, угол между плоскостями –  $0.0(2)$  и  $15.56(11)^\circ$ ), связывают эти молекулы в бесконечные цепи вдоль кристаллографической оси *c* (Рис. 11). Таким образом, совокупность спектральных методов и рентгеноструктурный анализ лиганда **29** позволяют говорить об однозначном подтверждении структуры лигандов **18-32**.

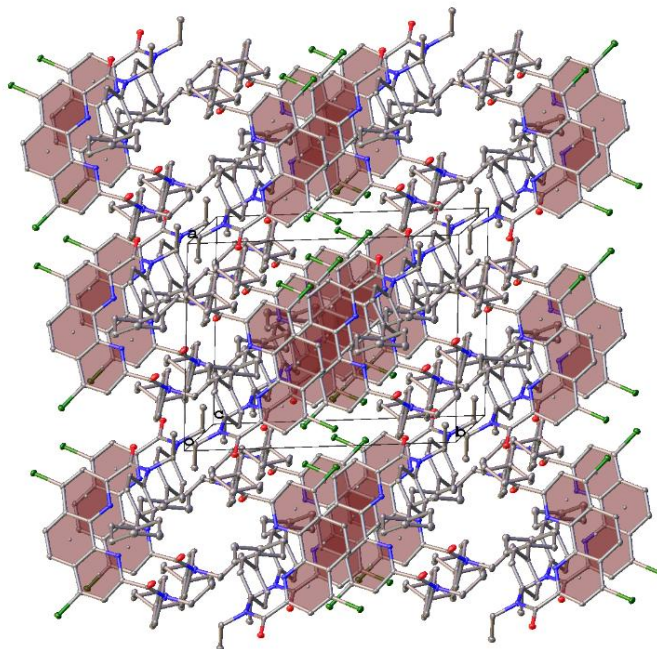


Рис. 11. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **29**.

Сложной и актуальной проблемой переработки ОЯТ является разделение Am(III) и Cm(III). Введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового остова приводит к увеличению селективности SF(Am/Cm). Так, например, лиганд **27** является одним из наиболее эффективных экстрагентов для разделения этой пары и демонстрирует  $SF(Am/Cm) = 5.5$ , тогда

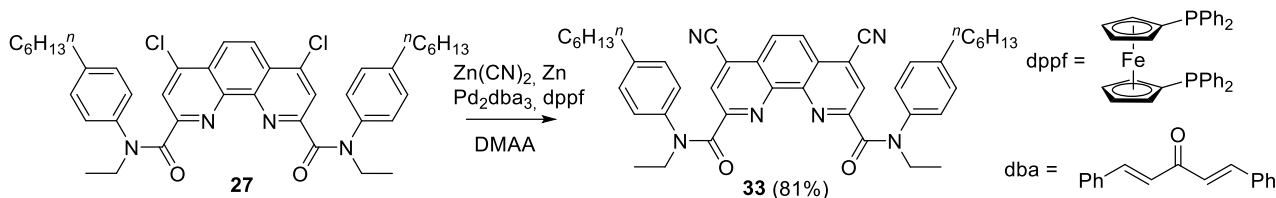
как для нефункционализованного **26** это значение составляет  $\sim 2$ . Однако, стоит отметить, что наличие атомов хлора приводит к радиолизу связей C-Cl в условиях жидкостной экстракции, ограничивая возможность практического применения.

Решением этой проблемы является замещение атомов хлора на другие заместители. Были проведены квантово-химические расчеты реакции комплексообразования с Am и Cm лигандов DAPhen, содержащих в 4,7-положениях фенантролинового ядра другие электроноакцепторные группы (таблица 3, функционал PBE, базисный набор TZ-качества).

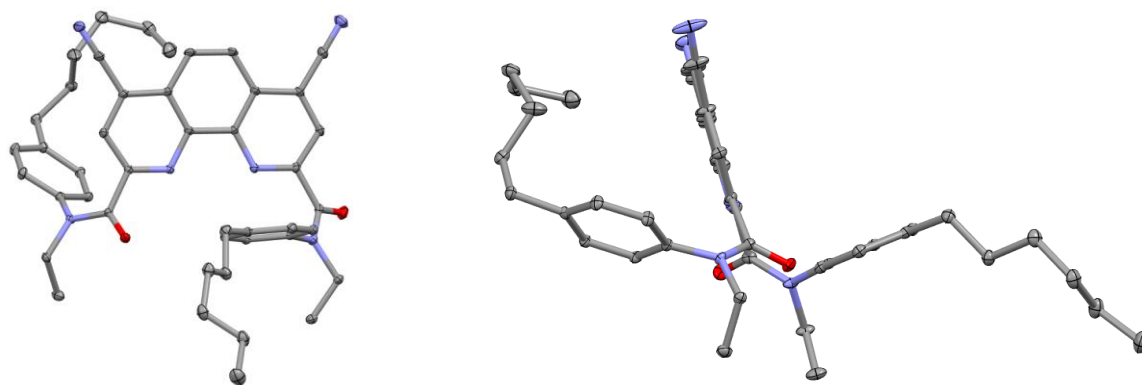
**Таблица 3.** Относительные значения  $\Delta\Delta G(\text{Am/Cm})$  в реакции комплексообразования 4,7-замещенных DAPhen с нитратами Am и Cm, ккал/моль.

$L + M(\text{NO}_3)_3 = LM(\text{NO}_3)_3$							
4,7-X	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	CF <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>
$\Delta\Delta G(\text{Am/Cm})$	-0.7	0.1	0.4	0.7	1.4	2.8	2.5

Энергии связывания для пары Am/Cm уменьшаются в ряду  $\text{NH}_2 < \text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl} < \text{CF}_3 < \text{CN} \approx \text{NO}_2$ . При этом энергии связывания Cm падают быстрее, чем энергии связывания Am, что приводит к увеличению селективности  $\Delta\Delta G(\text{Am/Cm})$ . Учитывая высокую энергию связи C-C, необходимую для обеспечения высокой радиационной и гидролитической стабильности, мы выбрали цианогруппу в качестве наиболее подходящего типа заместителя для синтеза. Так, путем Pd-катализируемого цианирования был получен 4,7-дицианозамещённый лиганд **33** с выходом 81% (рис. 12). На рис. 13 приведена РСА-структура **33** в двух проекциях.



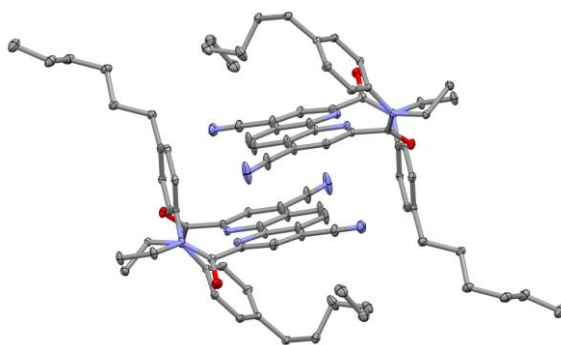
**Рис. 12.** Синтез динитрилзамещенного лиганда **33**.



**Рис. 13.** РСА-структура **33** в двух проекциях.

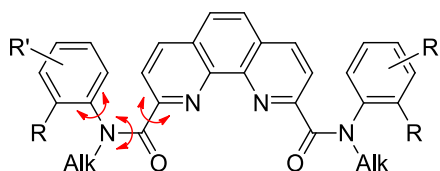
Арильные заместители в структуре этого лиганда расположены по разные стороны от плоскости фенантролинового фрагмента с диэдральным углом между двумя карбонильными группами, равным  $128.65^\circ$ . Стекинг-взаимодействия, образуемые фенантролиновыми

фрагментами соединения **33** друг с другом, связывают молекулы centrosymmetric димеры с расстоянием 3.447 Å между плоскостями фенантролина (Рис. 14).



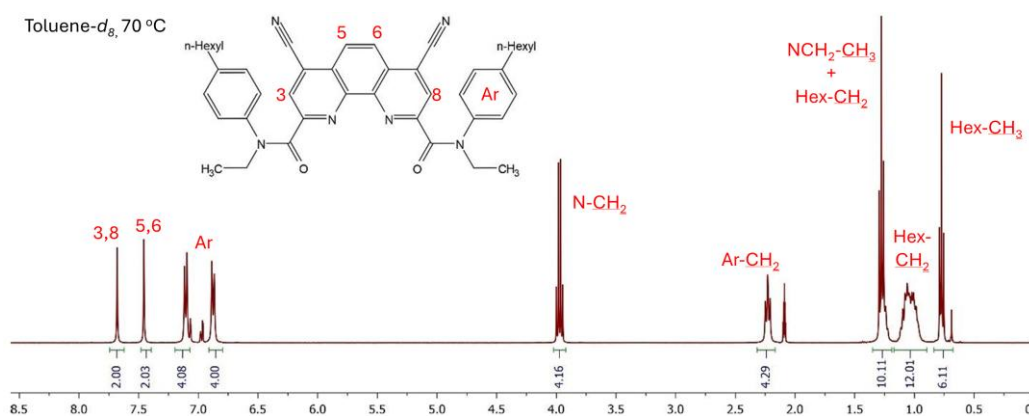
**Рис. 14.** Фрагмент кристаллической упаковки **33**.

Ключевой структурной особенностью всех лигандов класса 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов является затруднённое вращение вокруг амидной связи N–CO. В случае N,N'-диалкил-N,N'-диарилзамещённых фенантролиндиаминов с объёмными заместителями возникают дополнительные стерические препятствия для взаимного вращения фрагментов молекулы (рис. 15).



**Рис. 15.** Затруднённое вращение вокруг некоторых связей DAPhen.

Результатом этого является сложное конформационное поведение таких лигандов в растворе. Для анализа конформационных особенностей методом ЯМР существует несколько подходов. Один из них заключается в регистрации спектров при повышенной температуре, что приводит к ускорению вращения фрагментов молекулы и узким сигналам в спектрах (рис. 16).



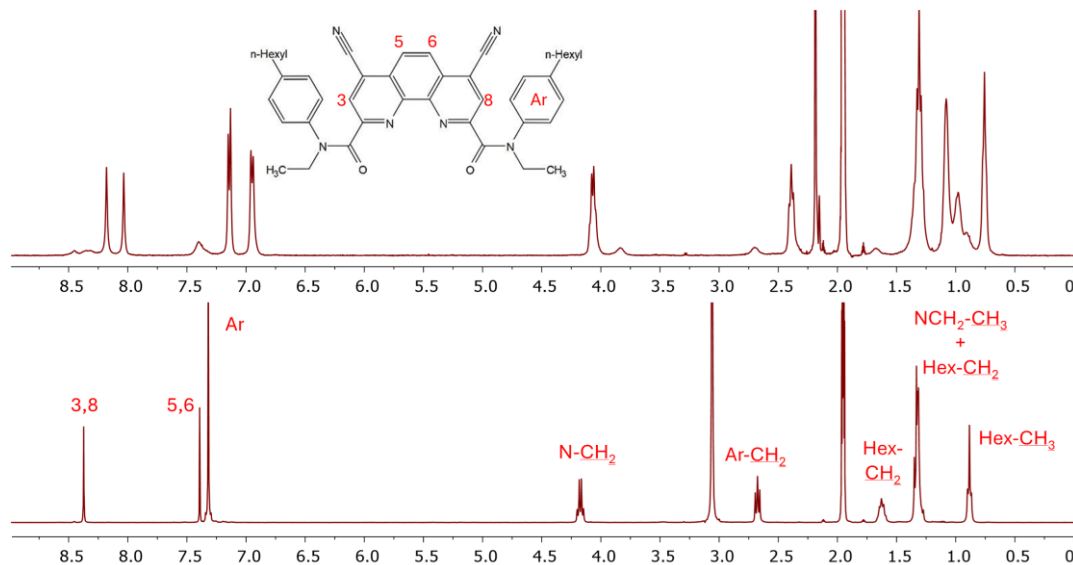
**Рис. 16.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  лиганда **33** (Толуол- $d_8$ , 70°C).

Второй подход заключается в регистрации спектров комплексных соединений с солями таких лантаноидов, которые не дают парамагнитного уширения сигналов, в частности, нитратов лантана и лютеция. Комплексы могут быть либо получены в индивидуальном виде, либо реакция комплексообразования может быть проведена *in situ* в подходящем растворителе

путём добавления раствора соли металла к раствору лиганда.

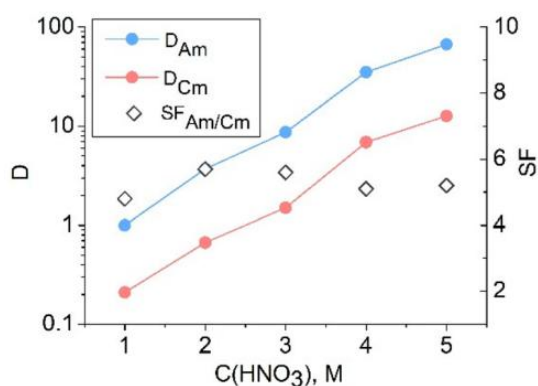
В тех случаях, когда ротамеры в свободном лиганде способны к взаимному превращению, при комплексообразовании с катионом металла реализуется единственная конформация, которую лиганд принимает за счёт образования новых координационных связей.

На рисунке 17 приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  комплекса лиганда **33** с нитратом лантана.



**Рис. 17.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) лиганда **33** (сверху) и его комплекса с нитратом лантана (снизу).

Рис. 18 показывает коэффициенты распределения  $D(\text{Am})$  и  $D(\text{Cm})$  для дицианозамещенного лиганда **33**. Факторы селективности  $\text{SF}(\text{Am}/\text{Cm})$  при экстракции диамином **33** находятся в диапазоне 5-6. При этом ключевым преимуществом является не только повышенная селективность, но и благоприятные для противоточной экстракции значения коэффициентов распределения  $D(\text{Am}) > 1$  и  $D(\text{Cm}) < 1$ . Таким образом, замещение хлора на цианогруппы решает проблему радиоллиза в этих лигандах и создаёт перспективы для практического применения в разделении  $\text{Am}(\text{III})$  и  $\text{Cm}(\text{III})$ .



**Рис. 18.** Коэффициенты распределения  $\text{Am}/\text{Cm}$  при экстракции лигандом **30**.

На примере лигандов **18** и **32** также изучено влияние электронных факторов на экстракционную способность (рис. 19). Лиганд **18** с метильными заместителями в арильных

фрагментах эффективно экстрагирует америций со степенью извлечения  $D_{Am(III)} = 20$ . Однако, его существенным недостатком является заметная экстракция легких лантаноидов. Так,  $D_{La(III)}$  равно 10, что означает низкую селективность Am/La и соэкстракцию этих элементов.

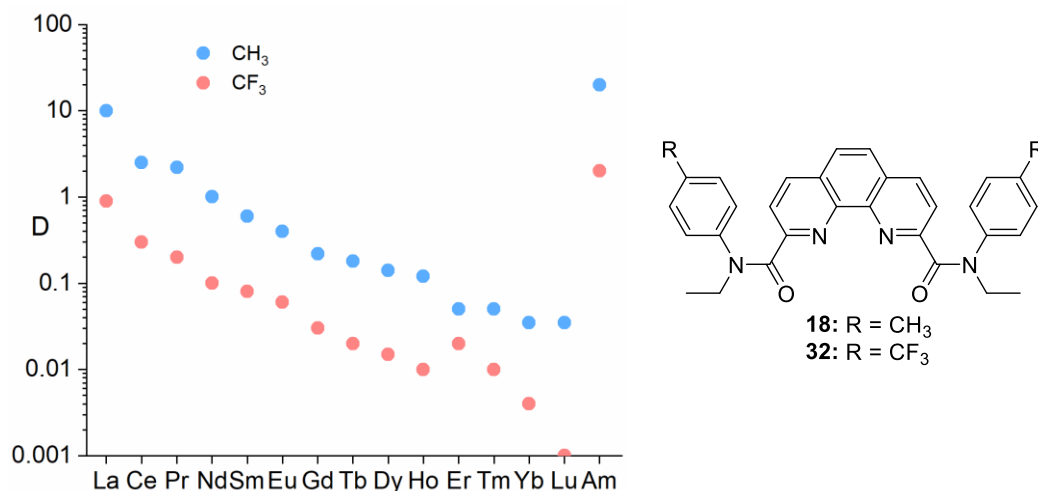


Рис. 19. Экстракционные тренды для лигандов **18** и **32** в одинаковых условиях.

Ведение электроноакцепторных  $CF_3$ -групп приводит к уменьшению степеней извлечения по сравнению с лигандом **18** на порядок. Степень извлечения  $D_{Am(III)}$  при экстракции лигандом **32** 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, а при движении от La к Lu экстракционная эффективность существенно уменьшается. Таким образом, экстракционные тренды для *N,N'*-диэтил-*N,N'*-диарилзамещенных DAPhen сохраняются. Выявленные тренды находят отражение и в координационной химии этих лигандов.

Спектроскопия ЯМР и, в частности, ЯМР-титрование являются одним из более информативных растворных методов исследования координационной химии лигандов. Изменение химических сдвигов, появление новых сигналов и изменения симметрии сигналов могут быть использованы для получения ценной информации о составе и стехиометрии образующихся комплексов. Нами было проведено  $^1H$  и  $^{19}F$  ЯМР-титрование фторсодержащего лиганда **32** нитратом лантана и нитратом лютеция. Так, при добавлении 0.2 экв. нитрата лантана к лиганду **32** в спектре появляются новые сигналы, относящиеся к комплексу стехиометрии  $L_2M$  (рис. 20). Дальнейшее добавление соли металла приводит к исчезновению сигналов свободного лиганда и появлению сигналов комплекса стехиометрии LM.

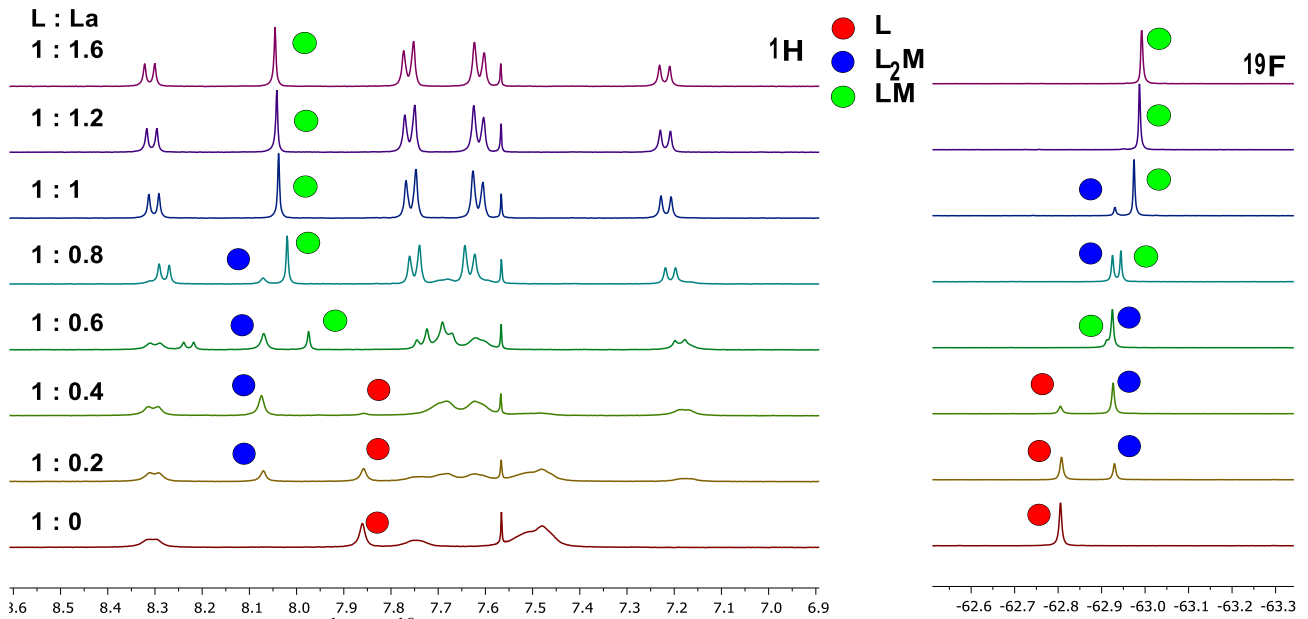


Рис. 20.  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-титрование нитратом лантана лиганда **32**.

В случае титрования нитратом лютеция (рис. 21), при добавлении 0.2 экв. соли к лиганду **32** в спектре появляются сигналы, относящиеся к комплексу стехиометрии LM. При этом полное исчезновение сигналов свободного лиганда происходит только после добавления 1 экв. соли металла.

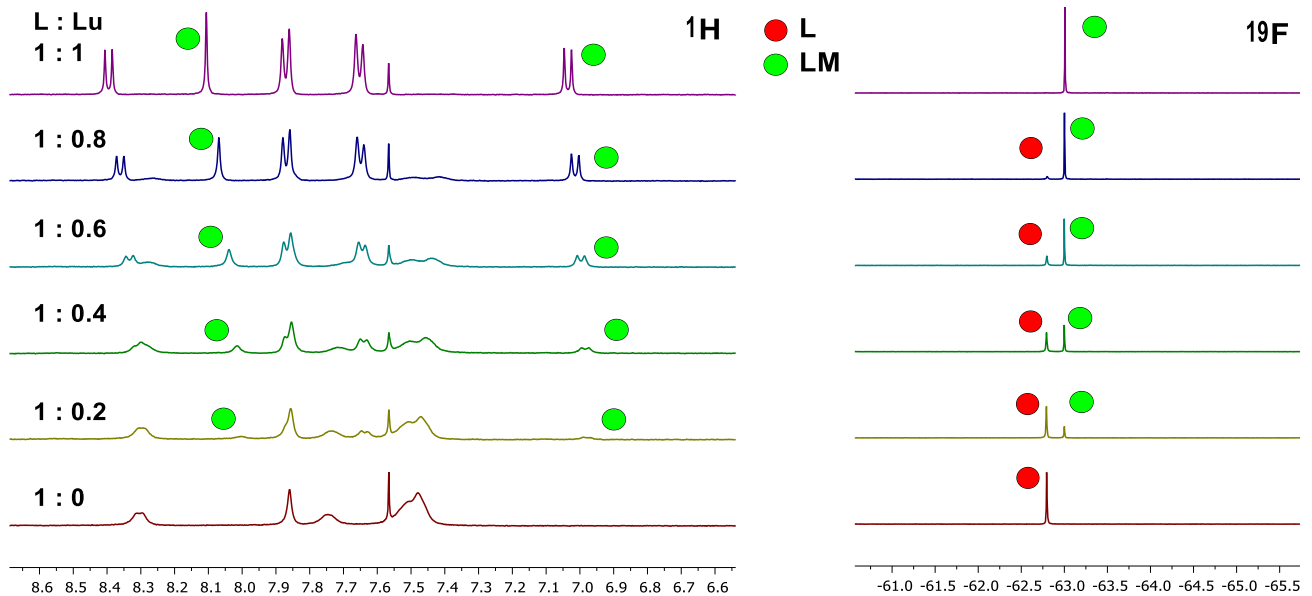


Рис. 21.  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-титрование нитратом лютеция лиганда **33**.

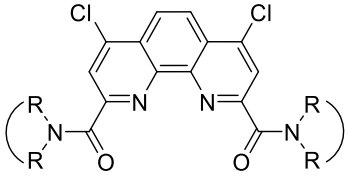



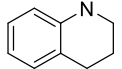
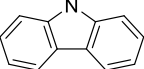
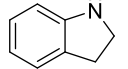

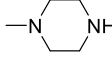
Таким образом, при экстракции лантаноидов и Am(III) наибольшую эффективность экстракции **32** проявляет в отношении тех элементов, для которых более предпочтительно образование комплексов стехиометрии  $\text{L}_2\text{M}$ , а именно в отношении «ранних» лантаноидов. «Поздние» лантаноиды, образующие предпочтительно комплексы стехиометрии LM, экстрагируются в существенно меньшей степени.

### 3.4. DAPhen с алициклическими амидными заместителями ‡

В литературном обзоре отдельно было отмечено, что одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность лигандов, является энергия предорганизации. Эта энергия характеризует энергетические затраты лиганда на принятие конформации, оптимальной для связывания катиона металла. На энергию предорганизации существенно влияет объем заместителей в амидной функции лиганда.

Мы решили более глубоко исследовать этот аспект и исходя из дихлорангидрида **12** и циклических аминов различного объема синтезировали лиганды **34-41** (таблица 4). Наличие атомов хлора в лигандах **34-41** обеспечивает достаточную липофильность и растворимость этих лигандов для возможности экстракционного тестирования их свойств в отношении разделения *f*-элементов. На рис. 22 приведены РСА-структуры соединений **34**, **35** и **39**.

Таблица 4. Фенантролиндиамиды с циклическими заместителями **34-41**.

 <b>34-41</b>								
Шифр	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>
Амин								
Выход	82	81	82	90	63	76	71	79

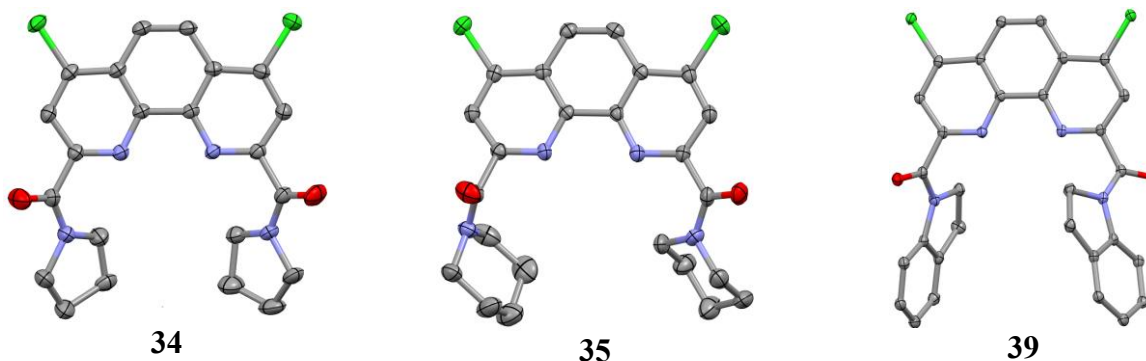


Рис. 22. РСА-структуры лигандов **34**, **35** и **39**.

Все соединения кристаллизуются в конформациях, в которых атомы кислорода амидных групп расположены в сторону друг от друга. Плоскости амидных фрагментов наклонены к фенантролиновым фрагментам под углами 51.07(9)° и 41.1(1)° (для **34**), 48.16(9)° и 81.26(9)°

‡ 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: Lempert P.S., Matveev P.I., Yatsenko A.V., Evsiunina M.V., Petrov V.S. et al. // *RSC Advances* – 2020. – V.10. – №44. – P.26022-26033. EDN: SKADSQ. Импакт-фактор 4.6 (JIF). Объем 1.38 п.л.

(для **35**), а также  $64.1(4)^\circ$  и  $74.0(4)^\circ$  (для **39**). В соединениях **34** и **35** атомы кислорода амидных групп находятся в перипланарном положении по отношению к фенантролиновым фрагментам, тогда как в **39** они ориентированы анти-перипланарно.

В отсутствие эффектов кристаллической упаковки вращение вокруг связей между фенантролиновыми фрагментами и атомами углерода амидных групп приводит к возникновению ряда конформеров, что подтверждается спектральными данными для растворов. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР диамидов **34-36** показывают, что при  $25^\circ\text{C}$  в растворе  $\text{CDCl}_3$  этих соединений вращение вокруг связей "Phen"-C(O) является быстрым в шкале времени ЯМР, тогда как вращение вокруг связей "Phen"C(O)-NR<sub>2</sub> является медленным. В качестве примера на Рис. 23 представлен спектр  $^1\text{H}$  ЯМР для соединения **34**.

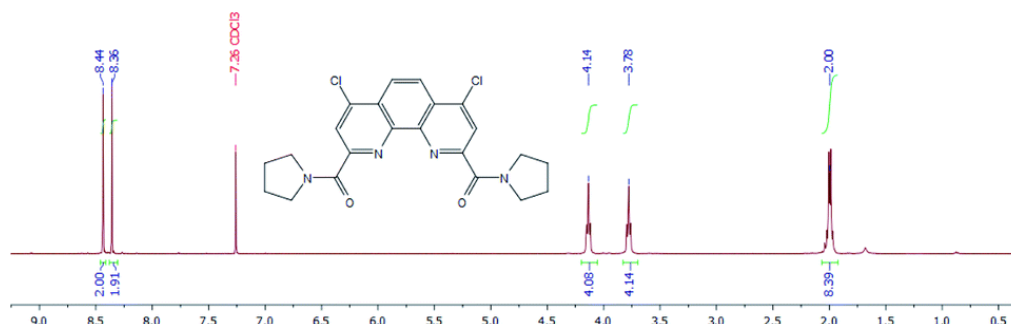


Рис. 23. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  лиганда **34**.

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР диамида **39** является более сложным и зависит от температуры. В растворе  $\text{CDCl}_3$  при  $-30^\circ\text{C}$  (Рис. 24а) он содержит сигналы двух конформеров в молярном соотношении около 2:1. Основной конформер имеет симметричное строение, в котором оба индолиновых фрагмента находятся в одинаковом пространственном окружении. Сигналы этого конформера отмечены на рисунке красными стрелками. В минорном конформере пространственное окружение двух индолиновых фрагментов различно.

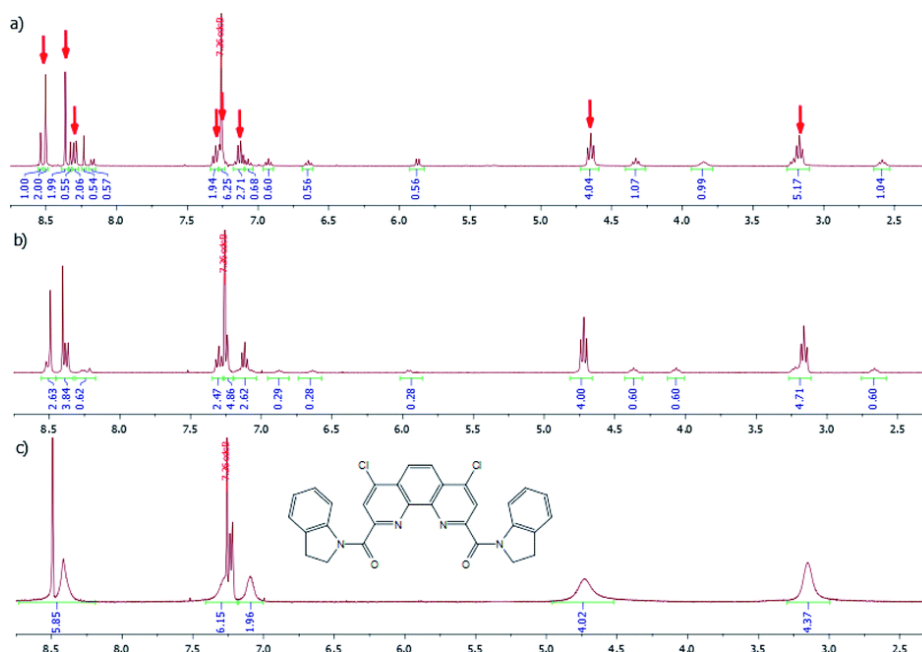


Рис. 24.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры **39** в  $\text{CDCl}_3$  при  $30^\circ\text{C}$  (а),  $25^\circ\text{C}$  (б) и  $55^\circ\text{C}$  (с).

Постепенное повышение температуры сначала приводит к уширению сигналов обоих конформеров в спектре, которое, как и следовало ожидать, более выражено для сигнала минорного конформера. Затем, при 55°C наблюдается слияние сигналов однотипных протонов (Рис. 24с). В отличие от других диамидов этого ряда, спектр  $^1\text{H}$  ЯМР бис-карбазолильного диамида **38** уже является довольно простым и предсказуемым (Рис. 25). Введение двух пространственно очень объемных карбазолильных фрагментов в молекулу приводит к тому, что стабильным оказывается только один конформер симметричного строения.

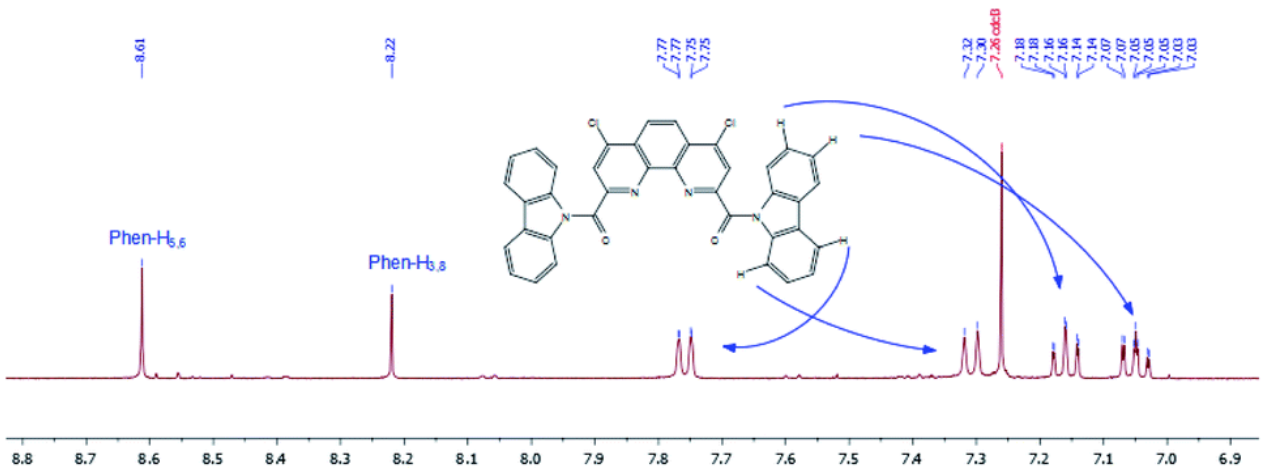


Рис. 25.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр лиганда **38**.

На рис. 26 приведено сравнение экстракционных свойств DAPhen **34-39**. Лиганды **40** и **41** на основе морфолина и *N*-метилпиперазина не приведены, т.к. в условиях жидкостной экстракции образуют твердую фазу. Так, пирролидиновый диамид **34**, несмотря на меньшую растворимость в Ф-3 по сравнению с диамидами **35** и **36** (0.015 моль/л, 0.02 моль/л и 0.023 моль/л соответственно), показывает при экстракции наилучшую селективность  $SF(\text{Am}/\text{Eu}) = 12$ .

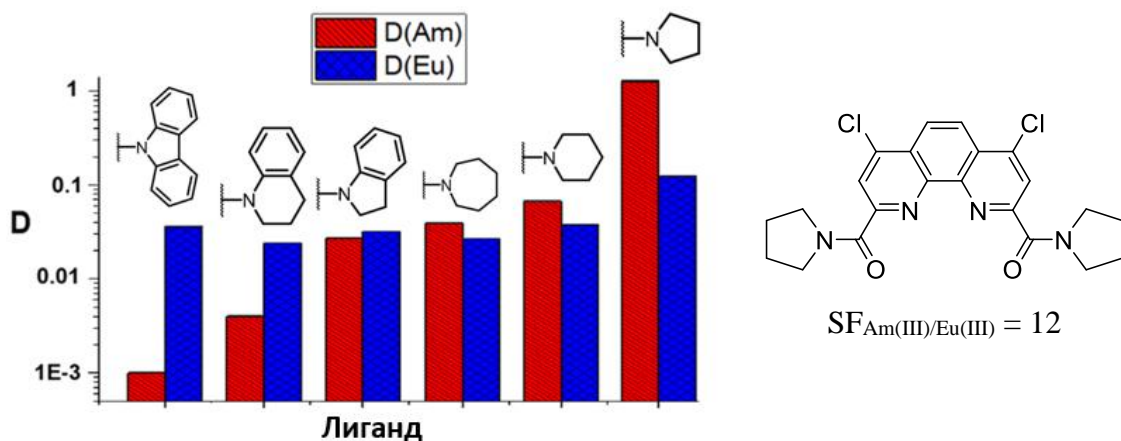
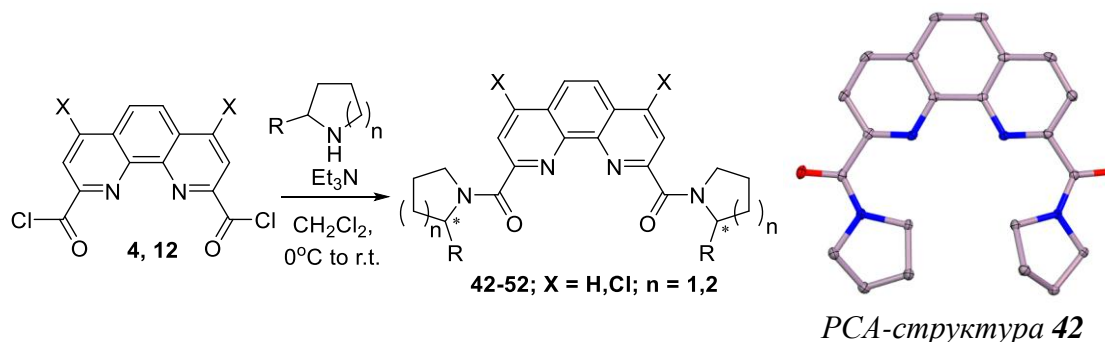


Рис. 26. Коэффициенты распределения  $D_{\text{Am}}$  и  $D_{\text{Eu}}$  при экстракции лигандами **34-39**.

### 3.5. DAPhen на основе 2-замещенных алициклических аминов<sup>§</sup>

Полученные данные побудили нас продолжить дальнейшую модификацию именно лиганда **34**. Увеличение стерической нагрузки путем введения в алициклический фрагмент заместителей приводит к лигандам **42-52** (таблица 5). Выбор для функционализации именно 2-положения обусловлен непосредственной близостью к координационным центрам лиганда, что обеспечивает максимальное влияние вводимых заместителей на координационные и экстракционные свойства.

Таблица 5. Пирролидин- и пиперидинзамещенные DAPhen.

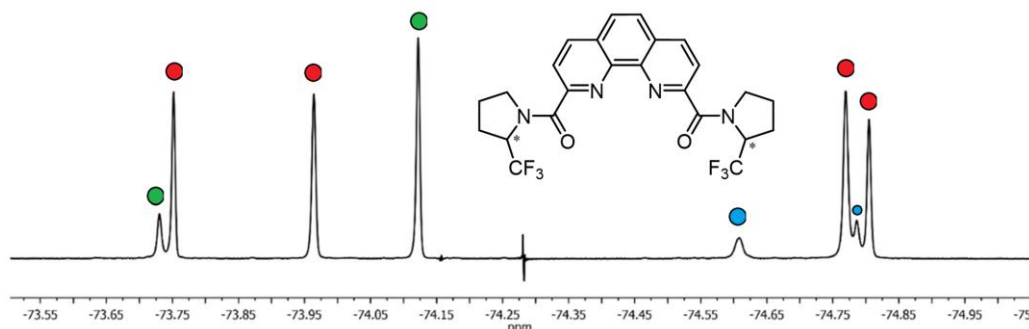


Шифр	R	n	X	Выход, %	Шифр	R	n	X	Выход, %
42	H	1	H	74	47	Ph	1	H	77
					48		1	Cl	88
43	CH <sub>3</sub>	1	H	60	49	3,5-diMeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	1	H	75
44		1	Cl	69	50	4- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	H	83
45	CF <sub>3</sub>	1	H	72	51	H	2	H	68
46		1	Cl	67	52	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	H	79

Важно отметить, что такие соединения содержат хиральные центры в амидных заместителях, поэтому лиганды были получены в виде смеси диастереомеров, которые, однако в ряде случаев могут быть разделены колоночной хроматографией даже без использования хиральных колонок и специальных реагентов. Сравнительное изучение пяти- и шестичленных циклических заместителей, в том числе несущих идентичные арильные заместители в 2-положении, важно для оценки влияния стерических факторов и размера цикла в амидной функции на экстракционные свойства. Поэтому были синтезированы также производные на основе пиперидина и 2-(*n*-толил)пиперидина **51** и **52**.

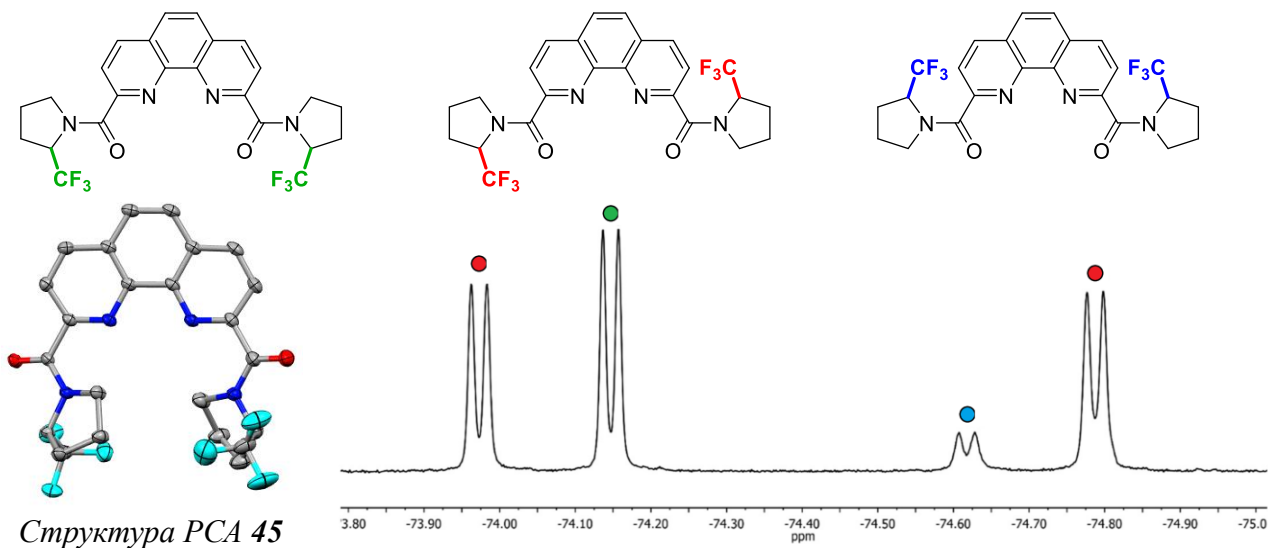
<sup>§</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Ustyniuk Y.A., Lemport P.S., Roznyatovsky V.A., Lyssenko K.A., Gudovannyu A.O., Matveev P.I., Khult E.K., Evsiunina M.V., Petrov V.G., Gloriovzov I.P., Pozdeev A.S., **Petrov V.S.** et al. // *Molecules* – 2022. – V.27. – №10. – P.3114. EDN: XHJTPG. Импакт-фактор 5.0 (JIF). Объем 1.17 п.л.; Lemport P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., **Petrov V.S.** et al. // *Inorganic Chemistry Frontiers* – 2022. – V.9. – №17. – P.4402-4412. EDN: JECYBU. Импакт-фактор 6.4 (JIF). Объем 1.06 п.л.; **Petrov V.S.** et al. // *Chemistry – A European Journal* – 2025. – V. 31. – №2. – P.e202403056. EDN: IKSZAG. Импакт-фактор 3.7 (JIF). Объем 1.32 п.л.; **Petrov V.S.** et al. // *Mendeleev Communications* – 2025. – V. 35. – №5. – P.540-542. EDN: НРКГОЕ. Импакт-фактор 1.7 (JIF). Объем 0.36 п.л.

Наличие атомов фтора в лигандах **45** и **46** позволяет исследовать их конформационные особенности при помощи спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$ . На рис. 27 приведены спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$  для лиганда **45**.



**Рис. 27.** Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$  лиганда **46** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

В данном спектре отчетливо наблюдаются 8 сигналов атомов фтора. Такое количество сигналов объясняется тем, что лиганд **45** существует в виде смеси диастереомеров – рацемической и мезо-формы. Для каждого из диастереомеров наблюдается сложное конформационное поведение и наличие трех ротамеров – два симметричных и один несимметричный. Методом ВЭЖХ нам удалось выполнить разделение диастереомерных форм **45** и зарегистрировать спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  индивидуальной рацемической формы **45** (рис. 28).



**Рис. 28.** Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  рацемической формы **45**.

В данном спектре присутствуют 4 сигнала атомов фтора, принадлежащие конформерам **45** – по одному сигналу от двух симметричных и два сигнала от несимметричного конформера. Различная интенсивность сигналов определяется различным содержанием конформеров в растворе. В случае лигандов **43** и **44** с метилпирролидиновыми заместителями, наличие диастереомеров и конформеров в растворе приводит к довольно сложным спектральным картинам. Регистрация  $^1\text{H}$  ЯМР спектров при повышенной температуре позволяет упростить спектральную картину этих диаминов благодаря ускорению стереодинамических процессов (рис. 29).

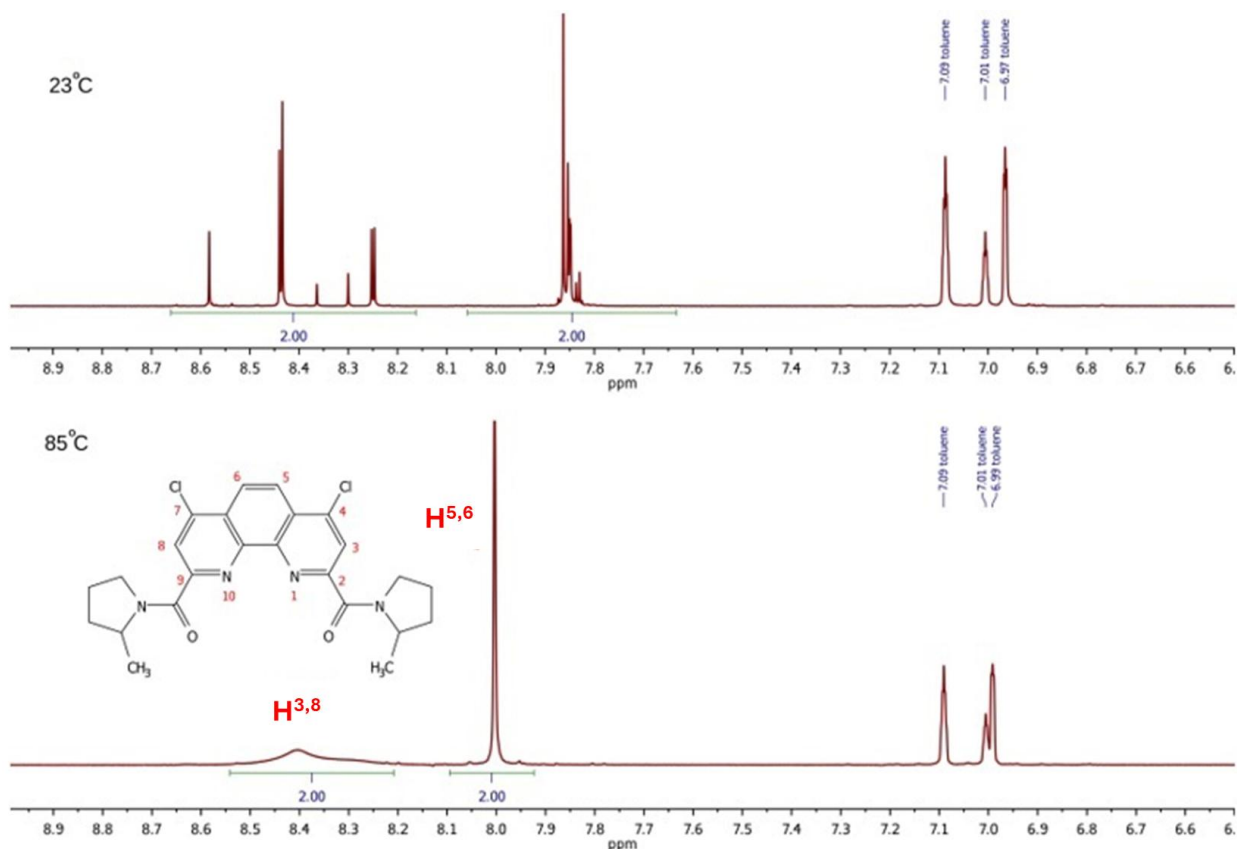


Рис. 29. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  **44** при 23°C и 85 °C (Толуол- $d_8$ ).

Взаимодействие 2-*R*-метилпирролидина с хлорангидами **4** и **12** позволило получить индивидуальные (*R,R*)-изомеры метилпирролидиновых лигандов **53** и **54** (рис. 30). Сравнение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  смеси диастереомеров лиганда **44** и (*R,R*)-изомера **54** показывает существенное упрощение спектральной картины (рис. 31). Наиболее четко это видно на примере сигналов метильных групп – в спектре (*R,R*)-изомера наблюдается 4 дублета, два для несимметричного конформера и по одному для каждого из симметричных конформеров.

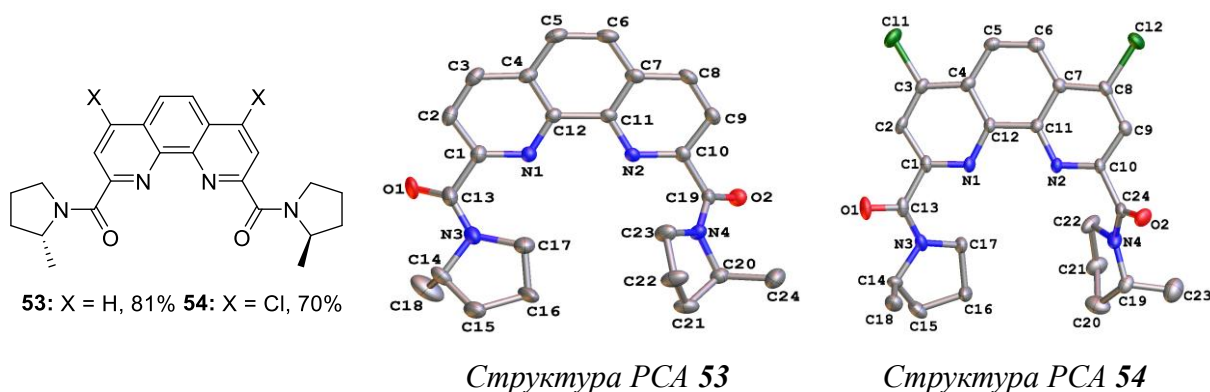
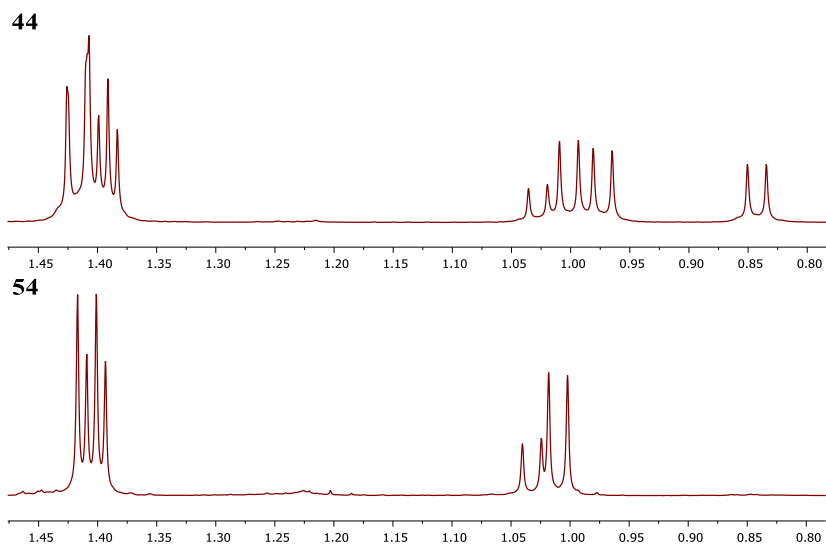
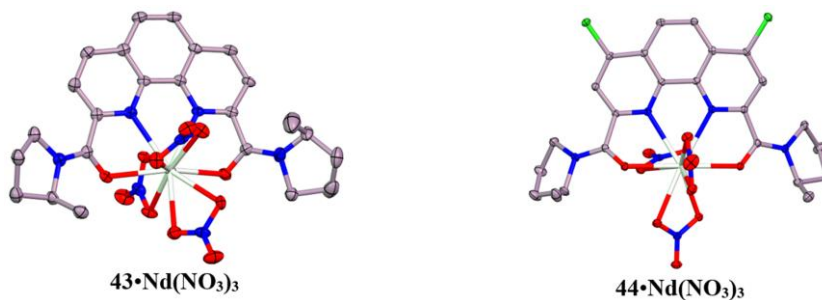


Рис. 30. Индивидуальные (*R,R*)-изомеры **53** и **54**.



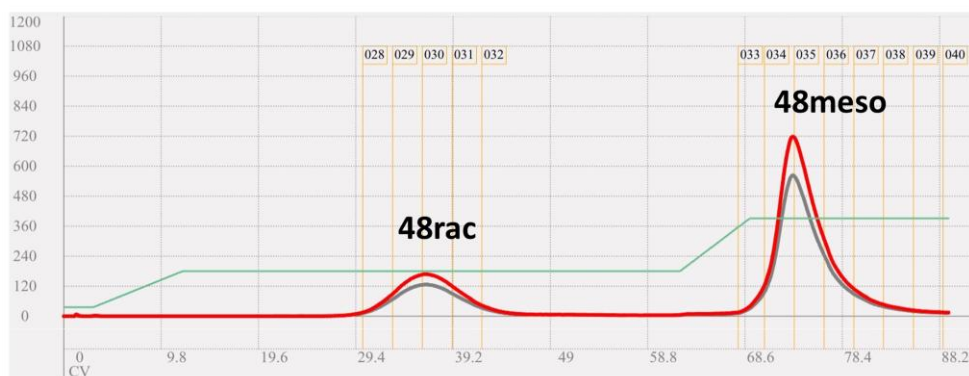
**Рис. 31.** Сигналы протонов  $\text{CH}_3$ -групп в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  **45** и **55** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

Для лигандов **43**, **44** и **45** нами были получены комплексные соединения с нитратами лантаноидов. На рис. 32 приведены РСА-структуры комплексов лигандов **43** и **44** 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.



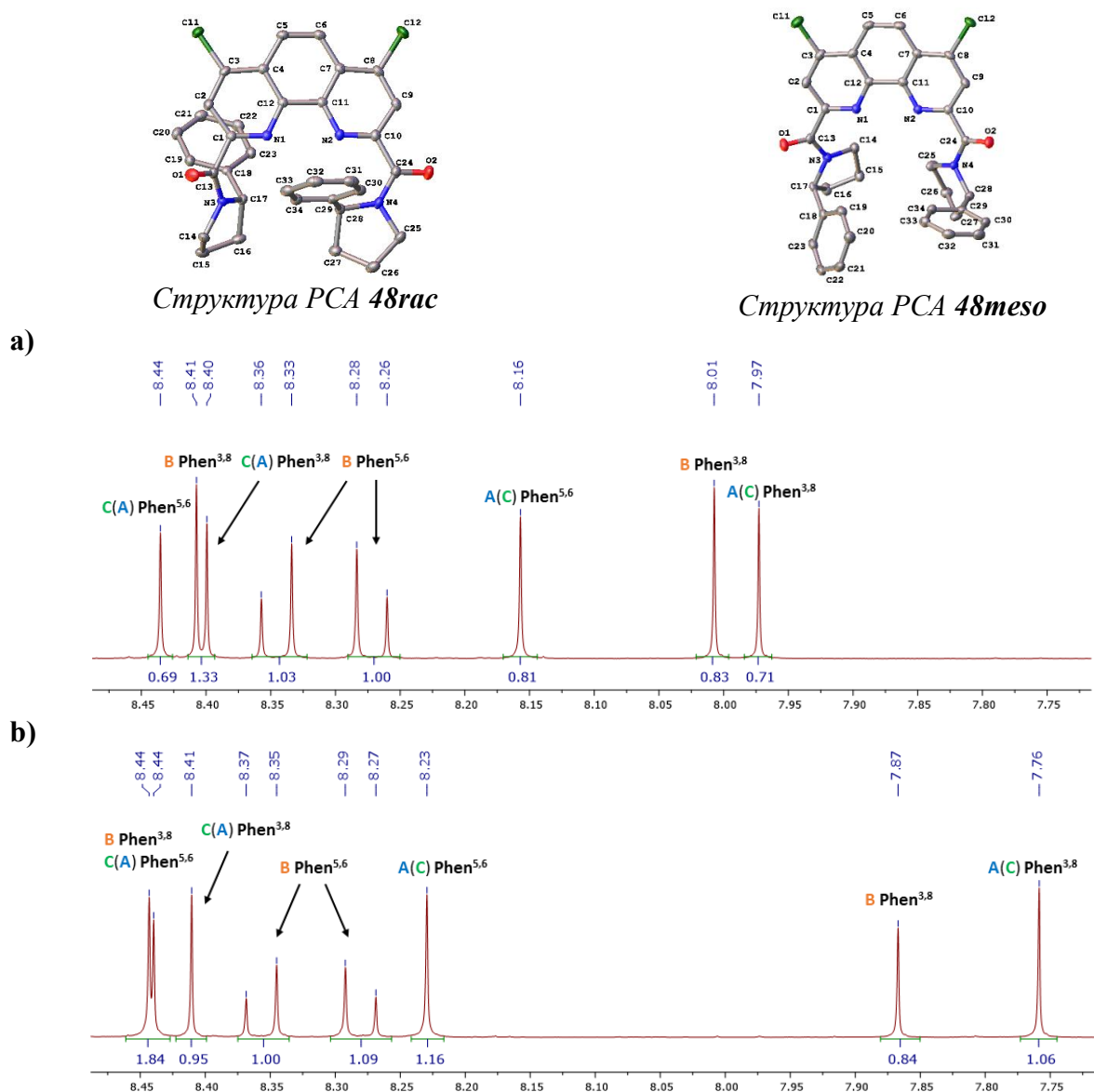
**Рис. 32.** РСА-структуры комплексов лигандов **43** и **44** с нитратом неодима.

Дальнейшее увеличение стерической нагрузки в пирролидиновых заместителях приводит к тому, что разность в хроматографической подвижности диастереомеров арилпирролидинзамещенных лигандов **47-50** оказывается достаточной для их разделения путем препаративной колоночной хроматографии. На рис. 33 приведен пример хроматограммы при разделении диастереомеров лиганда **48**. Красная и серая кривые соответствуют показаниям УФ-детектора хроматографа на длинах волн 254 и 280 нм соответственно.



**Рис. 33.** Хроматограмма разделения диастереомеров **48**.

Как и в случае других пирролидинзамещенных DAPhen, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  индивидуальных диастереомерных форм арилпирролидиновых лигандов имеют сложную картину благодаря наличию в растворе конформеров. Используя методы 2D ЯМР спектроскопии (COSY, HMQC, HSQC), нам удалось сделать полное отнесение сигналов для этих лигандов (Рис. 34).



**Рис. 34.** Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  рацемической (а) и мезо-формы (б) лиганда **48**.

Структура диастереомеров **47rac**, **48rac** и **48meso** была также подтверждена рентгеноструктурным анализом монокристаллов (рис. 35). В структуре **47rac** два пирролидиновых фрагмента расположены по разные стороны от фенантролинового ядра, при этом углы между их плоскостями и этим ядром составляют  $57.41(6)^\circ$  и  $63.94(6)^\circ$ . В структуре **48rac** аналогичное значение для одного из пирролидиновых фрагментов составляет  $61.56(4)^\circ$ , в то время как второй пирролидиновый фрагмент расположен по другую сторону фенантролинового ядра и почти параллелен ему; соответствующий межплоскостной угол составляет всего  $3.96(6)^\circ$ .

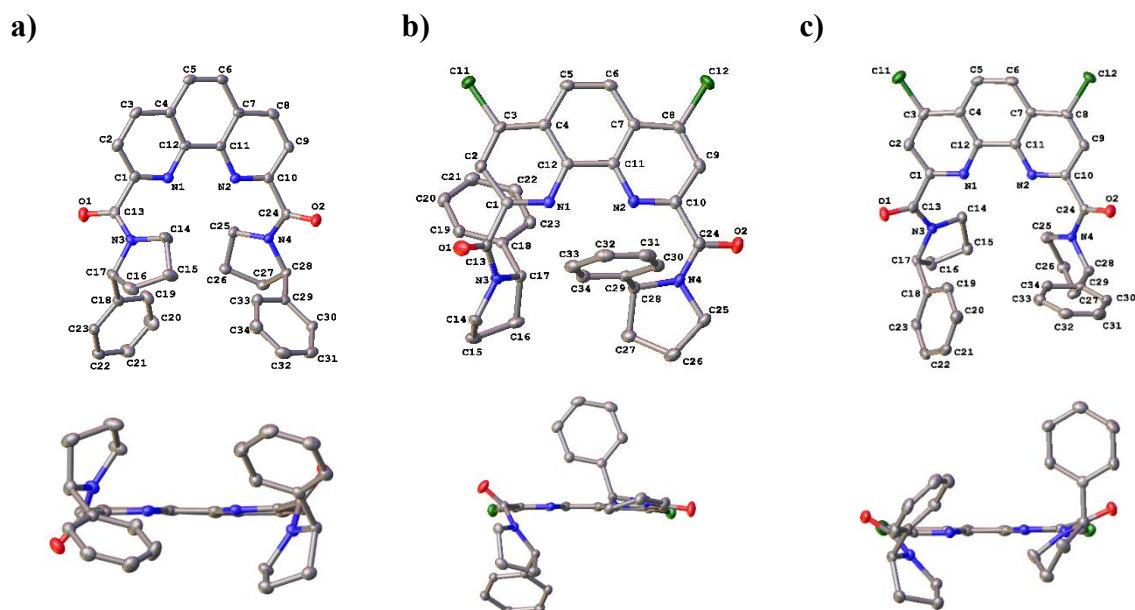


Рис. 35. PCA-структуры (a) **47rac**, (b) **48rac** и (c) **48meso**.

Элементарная ячейка **48meso** содержит две кристаллографически независимые молекулы лиганда, в обеих два пирролидиновых фрагмента находятся по одну сторону фенантролинового ядра с углами  $26.47(8)^\circ$ – $49.91(8)^\circ$  и  $54.02(7)^\circ$ – $56.16(8)^\circ$ . Углы между группой C=O и плоскостью фенантролина варьируются от  $20.34(14)^\circ$  в **48meso** до  $51.32(10)^\circ$  в **48rac**.

На рис. 36 представлены коэффициенты распределения  $D_{Am}$  и  $D_{Eu}$  для серии пирролидиновых фенантролиндиамидов. Эти данные соответствуют экстракции смесями диастереомерных форм. Наличие в структуре лиганда **45** электроноакцепторных  $CF_3$ -групп приводит к значительному уменьшению коэффициентов распределения ( $D_{Am(III)} < 0.1$ ). Введение  $CH_3$ -групп в лиганде **43** позволяет увеличить степени извлечения на порядок ( $D_{Am(III)} = 3$ ). Фенильные заместители в лиганде **47** обеспечивают еще более эффективную экстракцию – значение  $D_{Am(III)}$  достигает 40. Наряду с этим, максимальное значение  $D_{Eu(III)}$  составляет  $\sim 1$  для лиганда **47**.

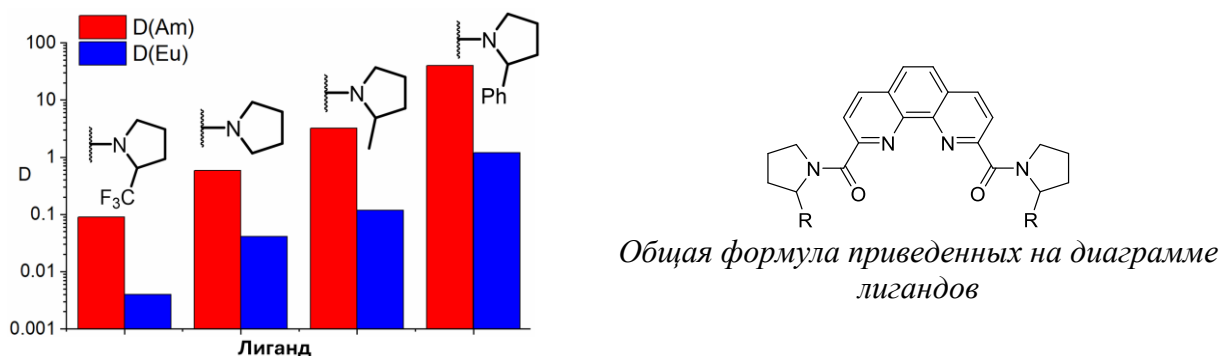
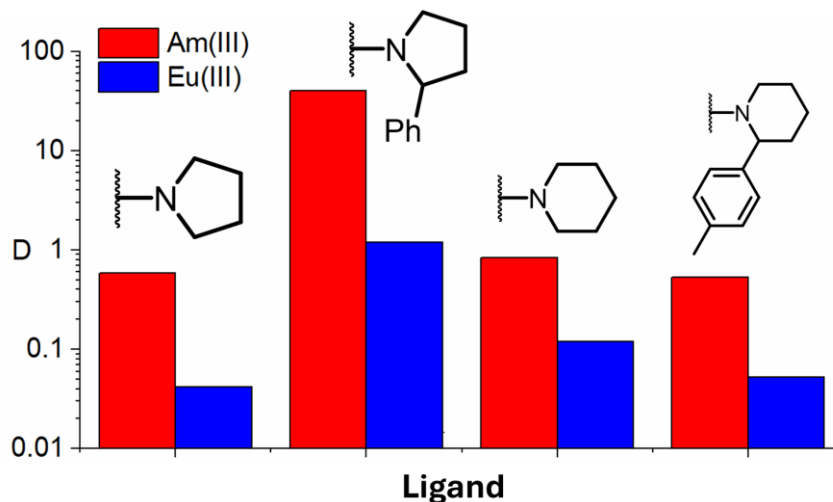


Рис. 36. Коэффициенты распределения  $D_{Am}$  и  $D_{Eu}$  для серии пирролидиновых лигандов.

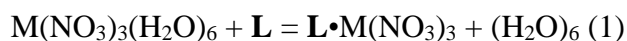
Отдельного внимания заслуживает исследование экстракционной эффективности пиперидинзамещенных лигандов **51** и **52** (Рис. 37). В случае пирролидиновых лигандов,

наличие арильного фрагмента в амидной функции приводит к увеличению степеней извлечения *f*-элементов на два порядка. В случае же пиперидиновых лигандов наличие арильного фрагмента снижает экстракционную эффективность лиганда.



**Рис. 37.** Коэффициенты распределения  $D(\text{Am})$  и  $D(\text{Eu})$  при экстракции лигандами **42**, **47** и **51-52**.

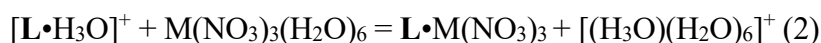
Чтобы объяснить экспериментальные данные и получить более полное представление о процессе экстракции, мы выполнили расчеты методом DFT (PBE/L1) для оценки энергетики образования комплексов Am и Eu. Образование комплексов  $\text{L}\cdot\text{M}(\text{NO}_3)_3$  было рассчитано с использованием уравнения (1) (таблица 6).



**Таблица 6.** Изменения свободных энергий  $\Delta G$  при комплексообразовании, ккал/моль

Лиганд	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Am(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>51</b>	-3.9	-7.1
<b>52rac</b>	-4.4	-7.6
<b>52meso</b>	-5.4	-8.8
<b>42</b>	-3.2	-6.8
<b>47rac</b>	-4.3	-7.9
<b>47meso</b>	-5.7	-9.3

Результаты расчетов показывают, что присутствие арильных заместителей повышает термодинамическую стабильность комплексов как в пирролидиновых, так и в пиперидиновых лигандах. Однако, эти результаты не согласуются с экспериментальными трендами. Это позволяет предположить, что на процесс экстракции могут влиять дополнительные факторы. Поэтому мы решили учесть образование комплексов лигандов **52** и **53** с ионом гидроксония, поскольку экстракция осуществляется из азотнокислой среды. Мы рассчитали относительные свободные энергии  $\Delta G$  во время реакции обмена иона гидроксония в комплексах  $[\text{L}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+$  на нитраты Am(III) и Eu(III) в соответствии с реакцией (2) (таблица 7).

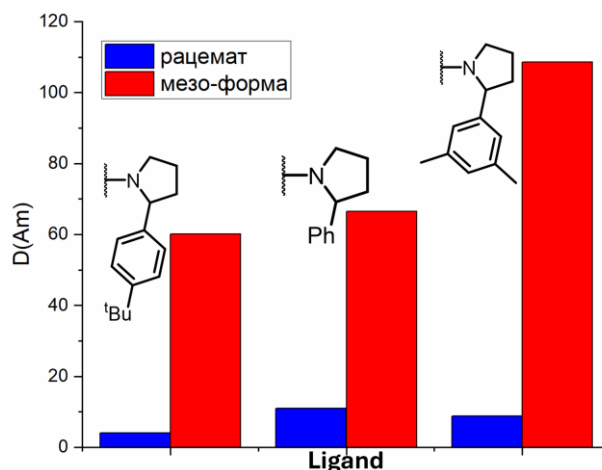


**Таблица 7.** Относительные свободные энергии  $\Delta G$  в реакции обмена гидроксоний-иона на нитраты Eu(III) и Am(III), ккал/моль.

Лиганд	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Am(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>51</b>	0	-1.5
<b>52rac</b>	2.0	0.2
<b>52meso</b>	2.0	0.4
<b>42</b>	0	-3.6
<b>47rac</b>	-0.3	-3.7
<b>47meso</b>	-0.6	-4.2

Как видно из таблицы 7, значения  $\Delta G$  для **52** выше на 1,7-2 ккал/моль в сравнении с **51**, что хорошо согласуется с результатами экспериментов по экстракции. В случае же пирролидинзамещенных лигандов, более низкие значения  $\Delta G$  для **47** по сравнению с **42** указывают на более высокую эффективность экстракции для этого лиганда. Таким образом, стерические факторы могут влиять и на основные свойства лигандов, что важно учитывать при разработке соединений для экстракции из азотнокислых сред.

Влияние стереоизомерии на экстракционные свойства лигандов было детально изучено на примере арилпирролидиновых лигандов. Как видно из рис. 38, диастереоизомерия оказывает существенное влияние на эффективность экстракции. Мезо-формы лигандов демонстрируют степени извлечения Am(III) на порядок большие в сравнении с рацемическими формами. Наибольшую экстракционную эффективность показывает мезо-форма лиганда **49** с 3,5-диметилфенильными заместителями с  $D_{Am(III)} = 108$ .



**Рис. 38.** Степени извлечения  $D_{Am(III)}$  при экстракции диастереомерами **47**, **49** и **50**.

Мы исследовали экстракцию арилпирролидиновых лигандов по отношению ко всему ряду РЗЭ (кроме Pm). Так, лиганд **48** демонстрирует резкое повышение степеней извлечения лантаноидов при переходе от La ( $D_{La(III)} < 1$ ) к Lu ( $D_{Lu(III)} > 40$ ) (рис. 39).

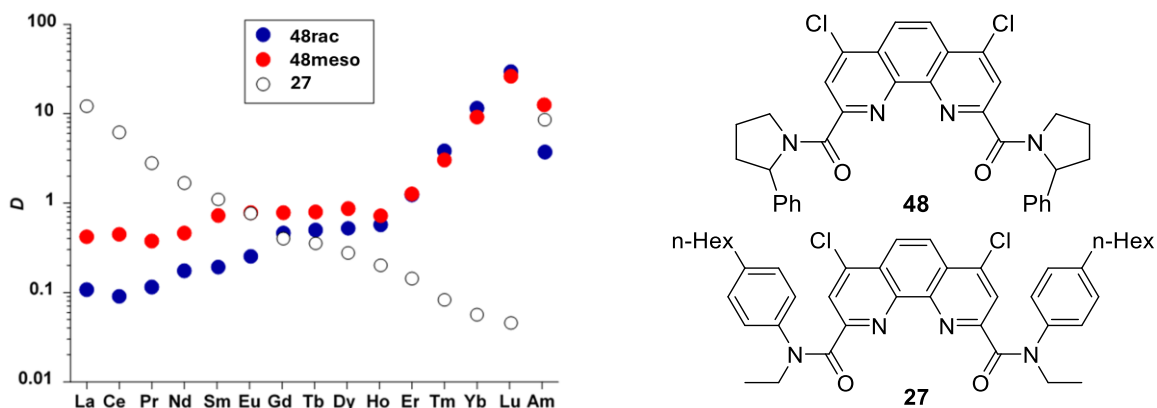


Рис. 39. Коэффициенты распределения  $D_{Ln}$  и  $D_{Am}$  при экстракции лигандами **48** и **27**.

Особую ценность этим результатам придает тот факт, что перспективные  $N,N'$ -диэтил- $N,N'$ -диарилзамещенные DAPhen демонстрируют противоположную тенденцию экстракции с уменьшением  $D_{Ln(III)}$  при движении по ряду лантаноидов, а соэкстракция Am и ранних лантаноидов является нежелательной. В случае фенилзамещенных лигандов **47** и **48** актуальной остается проблема соэкстракции Am и тяжелых лантаноидов. Дальнейшая модификация их структуры позволяет решить эту проблему. На рис. 40 приведены экстракционные характеристики мезо-форм лигандов **47** и **49**. В таблице 8 представлены факторы селективности  $SF_{Am(III)/Ln(III)}$ .

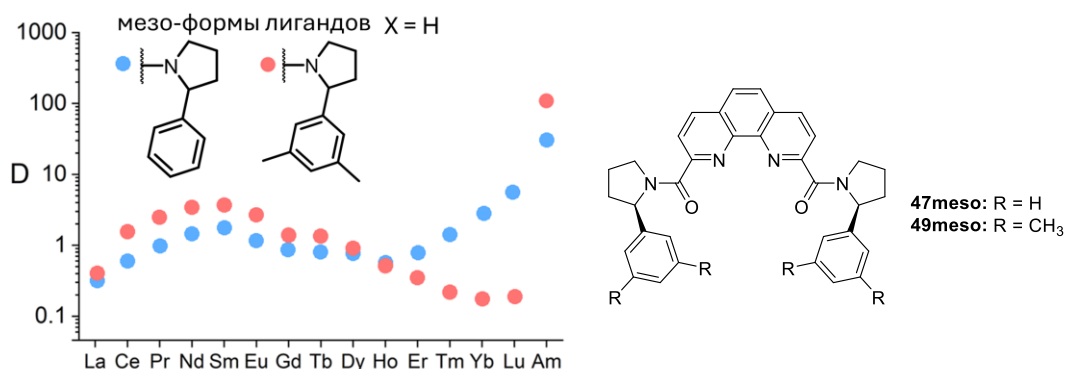


Рис. 40. Коэффициенты распределения  $D(Ln)$  и  $D(Am)$  для мезо-форм лигандов **47** и **49**.

Таблица 8. Факторы селективности  $SF_{Am(III)/Ln(III)}$  при экстракции мезо-формами лигандов **47** и **49**.

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

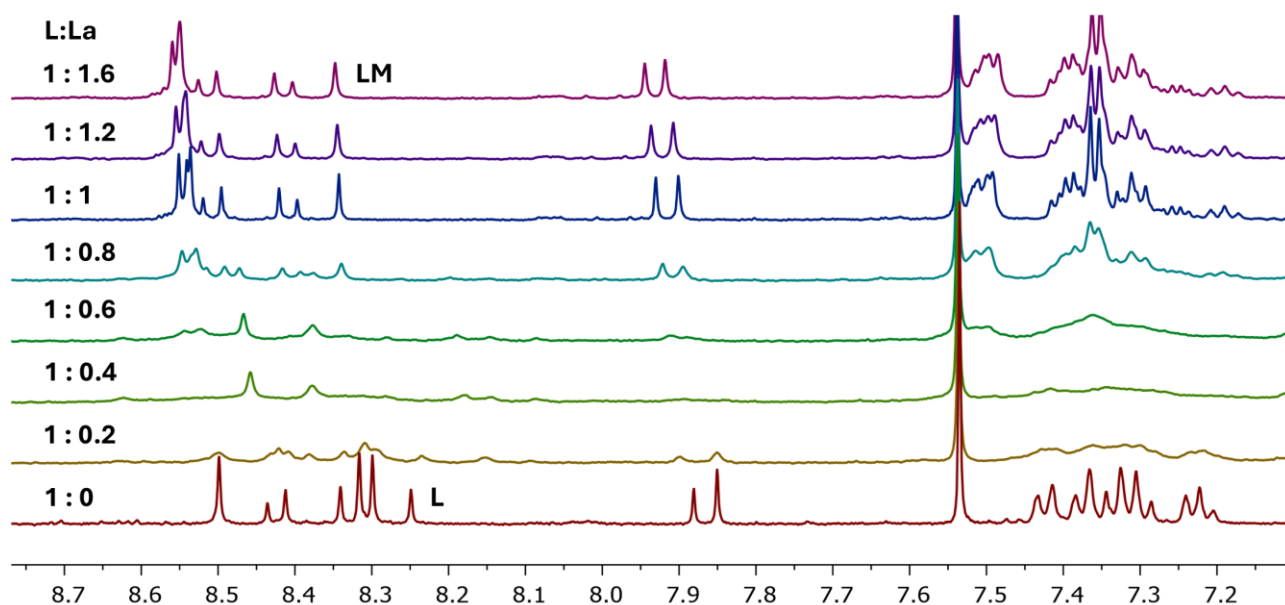
Для всего ряда лантаноидов значения  $SF_{Am(III)/Ln(III)}$  оказываются выше для 3,5-диметилфенилзамещенного лиганда **49**. При экстракции лигандом **49meso**  $SF_{Am(III)/Lu(III)}$  оказывается почти на два порядка больше и достигает значения 639 в сравнении с  $SF_{Am(III)/Lu(III)} = 7$  для лиганда **47meso**. Таким образом, применение лиганда **49meso** позволяет не только эффективно экстрагировать Am(III), но и избежать соэкстракции Am(III) и Ln(III).

Для объяснения экстракционных трендов мы исследовали координационную химию этих лигандов на примере DAPhen с фенилпирролидиновыми заместителями в амидных фрагментах. Так, в ходе УФ-титрования лигандов **47** и **48** нитратами лантана, неодима и европия наблюдается образование комплексов различной стехиометрии (таблица 9).

**Таблица 9.** Константы устойчивости комплексов мезо-формы **48**.

		LM	L <sub>2</sub> M <sub>2</sub>
<b>48meso</b>	La	8.25±0.03	-
	Nd	8.59±0.04	-
	Eu	-	21.82±0.06

Из этих данных видно, что образование комплексов состава LM происходит в случае лантаноидов начала ряда, а комплексы состава L<sub>2</sub>M<sub>2</sub> образуются в случае более тяжелых лантаноидов. На рис. 41 приведены ароматические части спектров ЯМР-титрования мезо-формы **48** нитратом лантана в смеси CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub>.



**Рис. 41.** <sup>1</sup>H ЯМР-титрование нитратом лантана мезо-формы лиганда **48**.

В данном случае спектральные картины усложнены благодаря существованию в растворе конформеров лиганда. Однако, отчетливо видно, что при добавлении уже 0.2 экв. нитрата лантана наблюдается уширение сигналов фенантролиновых протонов. Это говорит о быстром в шкале времени ЯМР обмене между конформерами свободного лиганда и их комплексами стехиометрии LM. При добавлении 1 экв. нитрата лантана сигналы свободного лиганда исчезают, и в растворе находятся только комплексы LM.

После проведения ЯМР-титрования лигандов **47** и **48** образовались монокристаллы некоторых комплексов, для которых был проведен рентгеноструктурный анализ (рис. 42). Данные РСА подтверждают, что в случае более ранних лантанидов, таких как неодим, образуются типичные для DAPhen комплексы состава 1:1. При переходе к более поздним лантанидам, таким как иттербий, образуются комплексы стехиометрии L<sub>2</sub>M<sub>2</sub>, построенные по

принципу ионных пар, в которых катион  $[L_2M(NO_3)_x]^{(3-x)+}$  уравновешен металлокомплексным анионом  $[M(NO_3)_y]^{(y-3)-}$ .

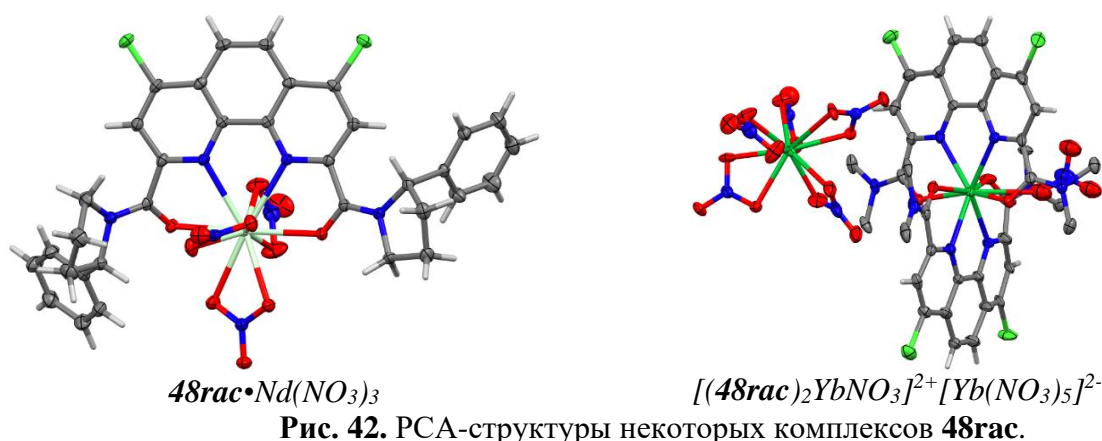


Рис. 42. PCA-структуры некоторых комплексов **48rac**.

Полученные данные позволяют говорить о богатой комбинаторике координационных соединений фенантролиндиамидов. Ключевым элементом 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 соответствующим анионом. В качестве аниона может выступать как нитрат-анион, так и металлокомплексный анион  $[M(NO_3)_y]^{(3-y)-}$ . Различное соотношение зарядов катиона и аниона приводит к формированию комплексов различной стехиометрии. Например, нами получена PCA-структура необычного комплекса стехиометрии  $L_4M_5$  (рис. 43).

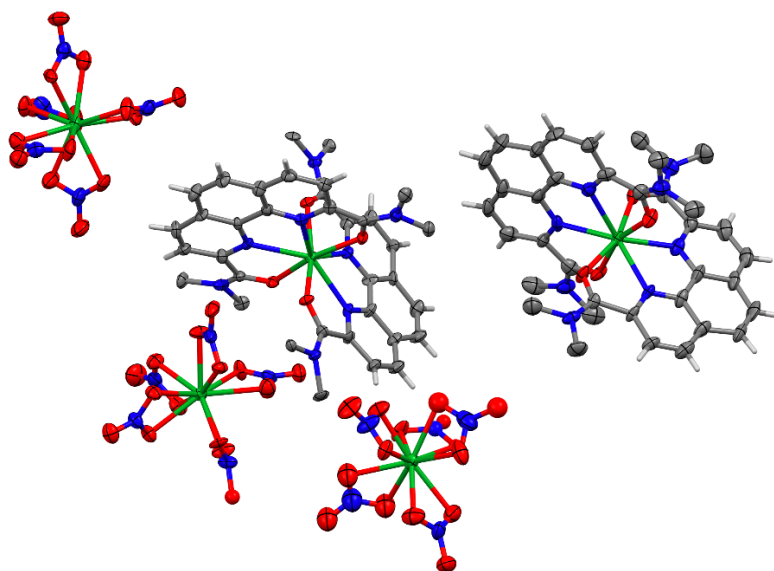
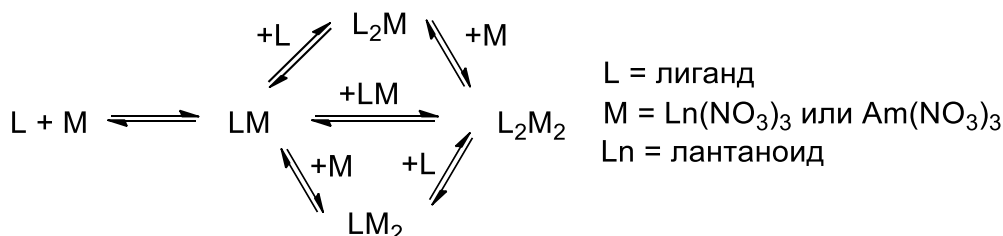


Рис. 43. PCA-структура комплекса  $[(48rac)_2Lu]^{3+} [Lu(NO_3)_5]^{3-}$ .

Эти данные подтверждают вывод о взаимосвязи координационного поведения лигандов и их экстракционной эффективности. В случае лигандов **47** и **48** 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. Таким образом, 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 (рис. 44). Управление этими координационными равновесиями является ключом к осмысленному химическому дизайну новых соединений для решения конкретных задач.



**Рис. 44.** Координационные равновесия линейных фенантролиндиамидов.

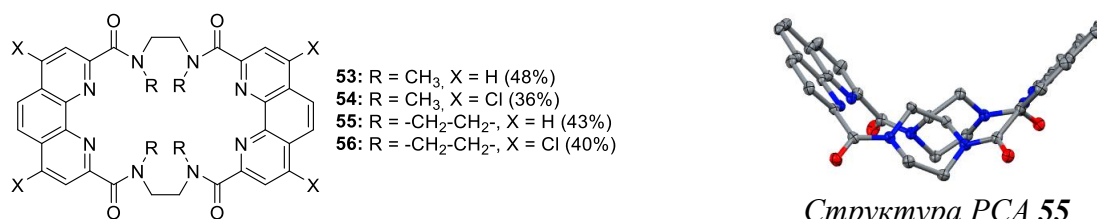
### 3.6. Макроциклические DAPhen\*\*

Перспективным направлением в создании эффективных лигандов является макроциклизация. Мы попытались объединить преимущества макроциклических лигандов и DAPhen путем конструирования нового класса макроциклических фенантролиндиамидов. (рис. 45).



**Рис. 45.** Синтез макроциклических фенантролиндиамидов.

Использование в синтезе диаминов с короткой алкильной цепью приводит к 24-членным макроциклам **59-63**, содержащим два фрагмента фенантролина (рис. 46).



Структура PCA 55

**Рис. 46.** Макроциклические DAPhen **53-56**.

\*\* 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: Lempert P.S., **Petrov V.S.** et al. // *International Journal of Molecular Sciences* – 2023. – V.24. – №12. – P.10261. EDN: GBDVBZ. Импакт-фактор 4.9 (JIF). Объем 1.32 п.л.; Устынюк Ю.А., **Петров В.С.** и др. // *Журнал органической химии* – 2023. – V.59 – №10. – P.1357-1362. EDN: OМJТАК. Импакт-фактор 0.569 (РИНЦ). Объем 0.32 п.л. [Ustynyuk Y.A., **Petrov V.S.** et al. // *Russian Journal of Organic Chemistry* – 2023. – V.59 – №10. – P.1357-1362. EDN: WWJYYP. Импакт-фактор 0.8 (JIF). Объем 0.32 п.л.]; **Petrov V. S.** et al. // *Inorganic Chemistry* – 2026. – V. 65. – №12. – P.6521-6533. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c05526. Импакт-фактор 4.3 (JIF). Объем 1.41 п.л.; **Петров В.С.** и др. // *Макрогетероциклы* – 2025. – Т. 18. – С. 141-150. Импакт-фактор 1,02 (РИНЦ). EDN: KJULYN. Объем 0.75 п.л.

Рентгеноструктурный анализ показал наличие в кристаллах **55** и **56** полостей, заполненных молекулами растворителя. Так, элементарные ячейки  $55 \cdot x\text{DMF}$  и  $56 \cdot x\text{CHCl}_3$  содержат одну и две полости соответственно (рис. 47a). Наряду с этим, 24-членные макроциклы проявляют возможность к самоагрегации. Анализ методом динамического светорассеяния макроцикла **56** в среде различных растворителей показал, что в зависимости от природы растворителя могут образовываться молекулярные ассоциаты с различным молекулярно-массовым распределением (рис. 47b). Так, в диметилсульфоксиде формируются частицы размером до  $\sim 100$  нм, в то время как в ацетонитриле наблюдаются значительно более крупные агрегаты диаметром до  $\sim 1000$  нм.

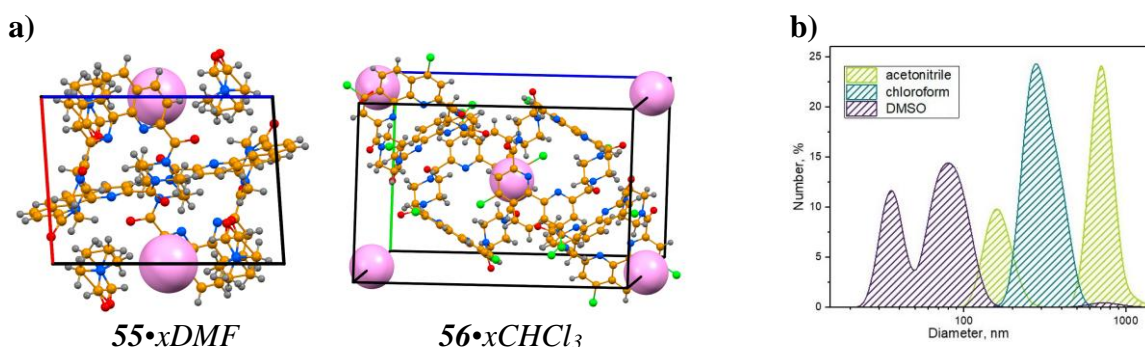


Рис. 47. Пустоты в элементарных ячейках  $55 \cdot x\text{DMF}$  и  $56 \cdot x\text{CHCl}_3$  (a) и исследование самоагрегации макроцикла **56** методом динамического светорассеяния (b).

Низкая растворимость данных макроциклов потребовала синтеза лигандов с более длинными углеводородными цепями линкеров. Так, были получены модельные лиганды **57-60** (рис. 48). Нам удалось вырастить монокристаллы макроцикла **57** и однозначно подтвердить его структуру методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 49).

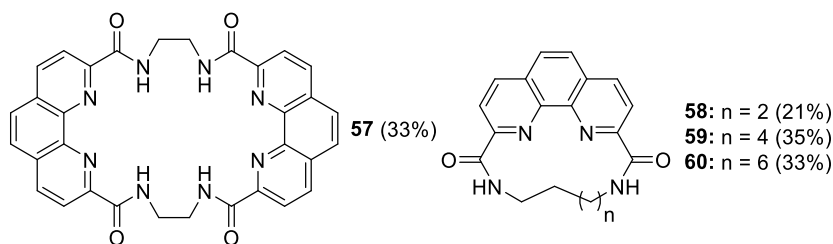


Рис. 48. Макроциклы **57-60**.

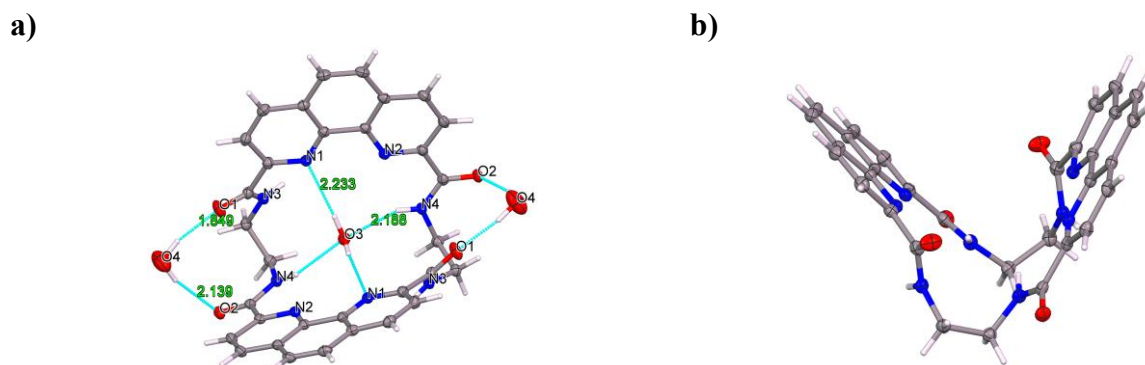
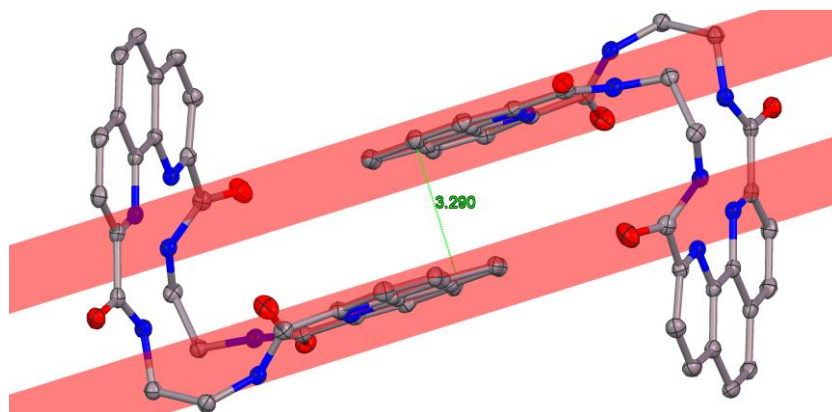


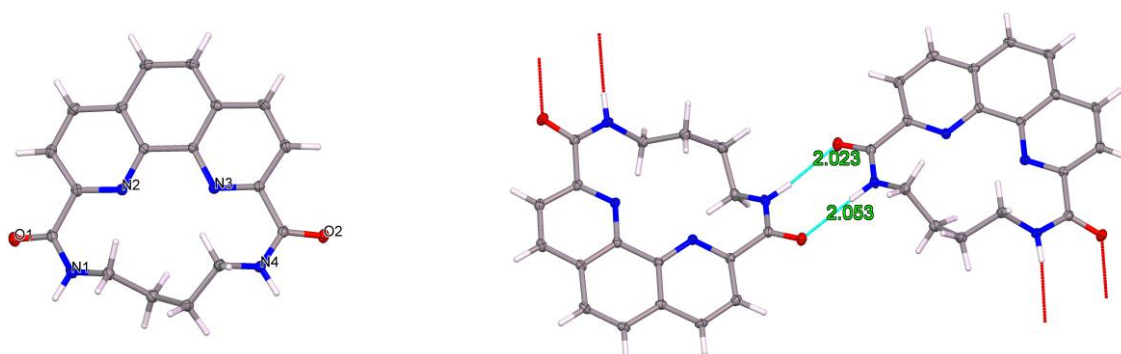
Рис. 49. РСА-структура  $57 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в двух проекциях. Синими пунктирными линиями обозначены водородные связи. Молекулы воды в (b) не показаны для ясности.

В структуре макроцикла **57** присутствуют три координированных молекулы воды (Рис. 29а), одна из которых находится в координационной полости макроцикла и координирована к азотам фенантролинового остова ( $N(1)\cdots HO(3)$  2.233 Å и  $N(4)H\cdots O(3)$  2.168 Å,  $\angle NHO$  167.7° и 156.4° соответственно), а две другие молекулы воды находятся вне полости молекулы макроцикла и координированы к атомам кислорода карбонильных групп ( $O(1)\cdots HO(4)$  1.849 Å и  $O(2)\cdots HO(4)$  2.139 Å,  $\angle OHO$  164.2° и 164.9°). Молекула макроцикла **57** имеет ось симметрии второго порядка ( $C_2$ ). В кристаллической упаковке  $57\cdot 3H_2O$  молекулы макроцикла образуют цепочки вдоль кристаллографической оси  $c$  (рис. 50). Межплоскостные расстояния между фенантролиновыми фрагментами равны 3.290 Å. Зеленой пунктирной линией обозначено расстояние между двумя плоскостями, в которых лежат фрагменты 1,10-фенантролина.



**Рис. 50.** Фрагмент кристаллической упаковки  $57\cdot 3H_2O$ . Молекулы воды и атомы водорода и не показаны для ясности.

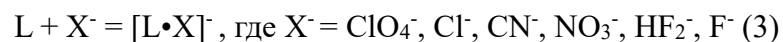
Структуру макроцикла **58** также удалось однозначно подтвердить при помощи рентгеноструктурного анализа монокристаллов (рис. 51). Кристаллическая упаковка **58** состоит из гофрированных лент, которые образуются за счет водородных связей  $O\cdots HN$  между соседними молекулами макроцикла вдоль кристаллографической оси  $b$ . Длины связей  $O\cdots HN$  равны 2.023(2) Å и 2.053(2) Å, угол  $\angle OHN$  173.2(2)° и 175.9(2)° соответственно.



**Рис. 51.** РСА-структура макроцикла **58** и его кристаллическая упаковка.

Наличие в структуре **57-60** амидных атомов водорода позволяет предположить возможность его связывания с анионами при помощи водородных связей. Структуры возможных комплексов были оптимизированы на теоретическом уровне B3LYP/6-31G(d,p) с

учетом дисперсионной поправки  $gd3bj$ , при этом для учета поля растворителя изначально использовалось приближение континуальной модели (PCM/DMSO). Для получения количественной характеристики эффективности связывания были вычислены изменения свободных энергий в реакции (3):

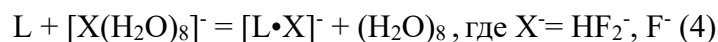


**Таблица 10.** Изменение свободной энергии в реакции (3) ( $\Delta G$ , ккал/моль).

	$ClO_4^-$	$Cl^-$	$CN^-$	$NO_3^-$	$HF_2^-$	$F^-$
<b>58</b>	+5.2	+5.2	+4.2	+3.2	-12.3	-30.4
<b>59</b>	+5.0	+3.8	-0.7	+1.0	-18.5	-34.3
<b>60</b>	+0.7	-0.3	-5.5	-4.3	-23.5	-40.0

В таблице 10 анионы расположены в порядке увеличения эффективности их связывания с макроциклами **58-60**. Представленные данные иллюстрируют наибольшую термодинамическую стабильность комплексов с фторид- и гидрофторид-анионами в рамках выбранной модели. При этом во всех случаях эффективность связывания растёт с увеличением размера макроциклической полости. Так, согласно расчетам, наиболее эффективно фторид-анион связывается макроциклом **60**.

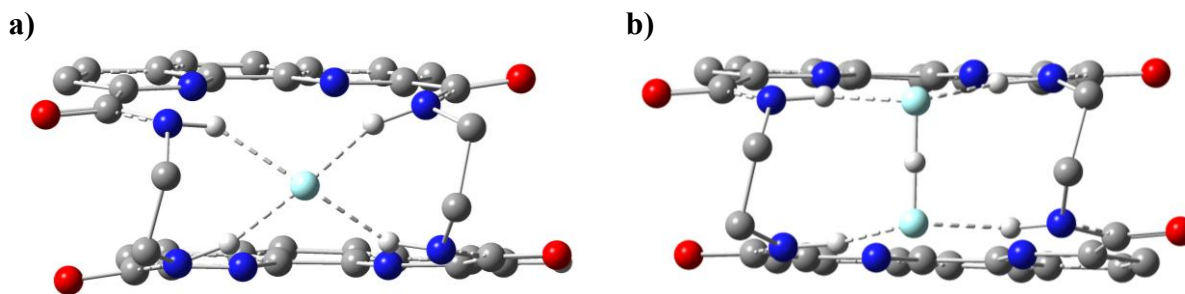
Для получения более точной оценки энергии образования анионных комплексов, на том же теоретическом уровне было проведено моделирование комплексообразования макроциклами **57-60** по реакции (4) с учётом гидратации  $F^-$  и  $HF_2^-$  анионов. В таблице 11 приведены соответствующие значения изменений свободной энергии.



**Таблица 11.** Изменение свободной энергии в реакции (2) ( $\Delta G$ , ккал/моль).

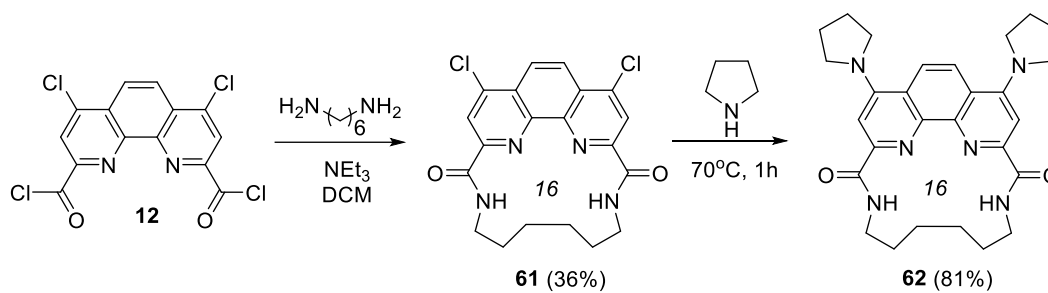
Макроцикл / Анион	$HF_2^-$	$F^-$
<b>58</b>	+17.6	+16.6
<b>59</b>	+11.4	+12.7
<b>60</b>	+6.4	+7.0
<b>57</b>	-2.1	-1.0

Несмотря на общее сохранение тренда, энергии образования анионных комплексов в данной модели значительно возрастают из-за высокой энергии гидратации  $F^-$  и  $HF_2^-$ . Так, отрицательные значения изменения свободной энергии были получены лишь для 24-членного макроцикла **57**, что показывает большую термодинамическую устойчивость комплексов этого макроцикла с  $F^-$  и  $HF_2^-$ -анионами. Оптимизированные структуры этих комплексов представлены на рис. 52. Отрицательное значение свободной энергии комплексообразования макроцикла **57** говорит о возможности связывания  $F^-$ - и  $HF_2^-$  как в органических, так и в водных средах.



**Рис. 52.** Оптимизированные структуры комплексов **57** с (a) F<sup>-</sup> и (b) HF<sub>2</sub><sup>-</sup>-анионом. Н-атомы, за исключением принимающих участие в образовании водородной связи, скрыты.

Мы также ввели хлорангидрид **12** в реакцию с 1,6-диаминогексаном, в результате чего получили макроцикл **61**, содержащий атомы хлора в 4,7-положениях фенантролинового ядра. Атомы хлора в макроцикле **61** могут быть замещены и на другие функциональные группы. Так, реакция макроцикла **61** с пирролидином при 70°C с выходом 81% приводит к функционализированному макроциклу **62** (рис. 53).



**Рис. 53.** Синтез и функционализация макроцикла **61**.

Исследование макроциклов **53-62** привело нас к синтезу макроциклов, содержащих фенильные заместители при амидных атомах азота, поскольку именно в этом случае можно рассчитывать на эффективное связывание *f*-элементов. В качестве диаминов были использованы N,N'-дифенил- $\alpha,\omega$ -алкандиамины **64a-f**. Нами было опробовано три известных методики получения таких диаминов (рис. 54). Таким образом, были получены N-фенилзамещенные макроциклы **65-76** (рис. 55).

В случае нуклеофильного замещения ацетанилидом в присутствии гидроксида натрия с последующим гидролизом амидной связи, общие выходы целевых продуктов составляли до 50%. [158] В некоторых случаях в качестве побочных продуктов на первой стадии были выделены продукты дегидробромирования. В случае нуклеофильного замещения брома в дибромалканах с использованием анилина наблюдалось образование N-фенилзамещенных циклических аминов, выход целевого продукта составлял до 40%. [159] Среди опробованных методик наилучшей с выходами до 80% оказалась методика прямого медь-катализируемого N-ариллирования  $\alpha,\omega$ -алкандиаминов йодбензолом. [160]

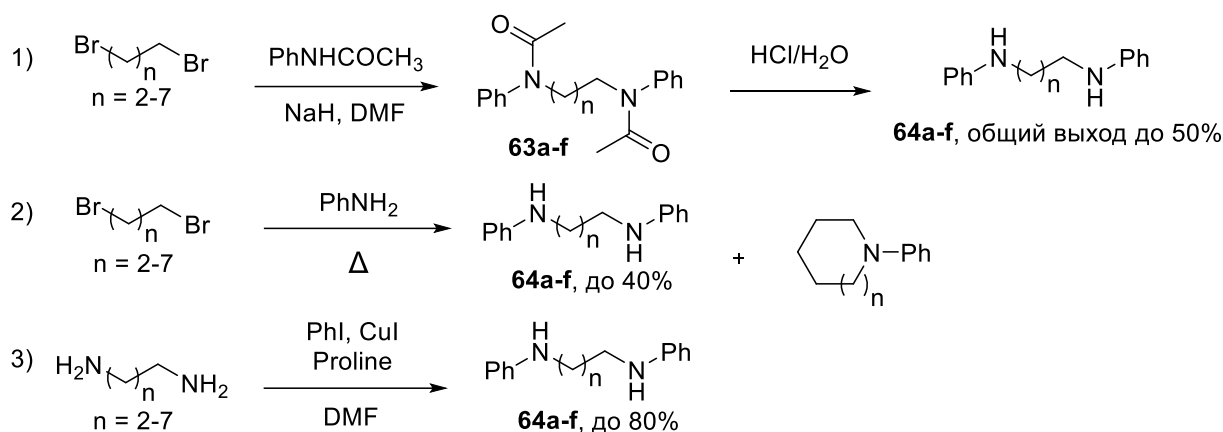


Рис. 54. Опробованные методы синтеза N,N'-дифенилалкандиаминов **64a-f**.

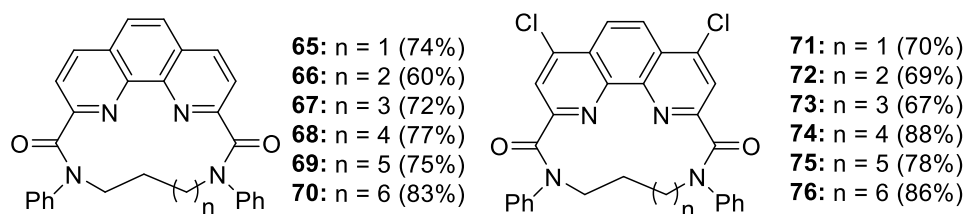


Рис. 55. Синтез макроциклических фенантролиндиаминов **65-76**.

На рис. 56 приведены РСА-структуры макроциклов с различным размером координационной полости. Из РСА-структур видно, что макроциклы **71**, **74** и **70** кристаллизуются в различных конформациях, различающихся положением заместителей в амидной функции.



Рис. 56. Структуры РСА некоторых макроциклических фенантролиндиаминов.

Спектры ЯМР полученных макроциклов демонстрируют ряд интересных особенностей, отражающих их конформационную жесткость (рис. 57). Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  макроцикла **71** геминальные протоны в  $\text{CH}_2$ -группах становятся магнитно неэквивалентными и проявляются в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в виде отдельных сигналов. Полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР было выполнено с использованием 2D ЯМР-спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC).

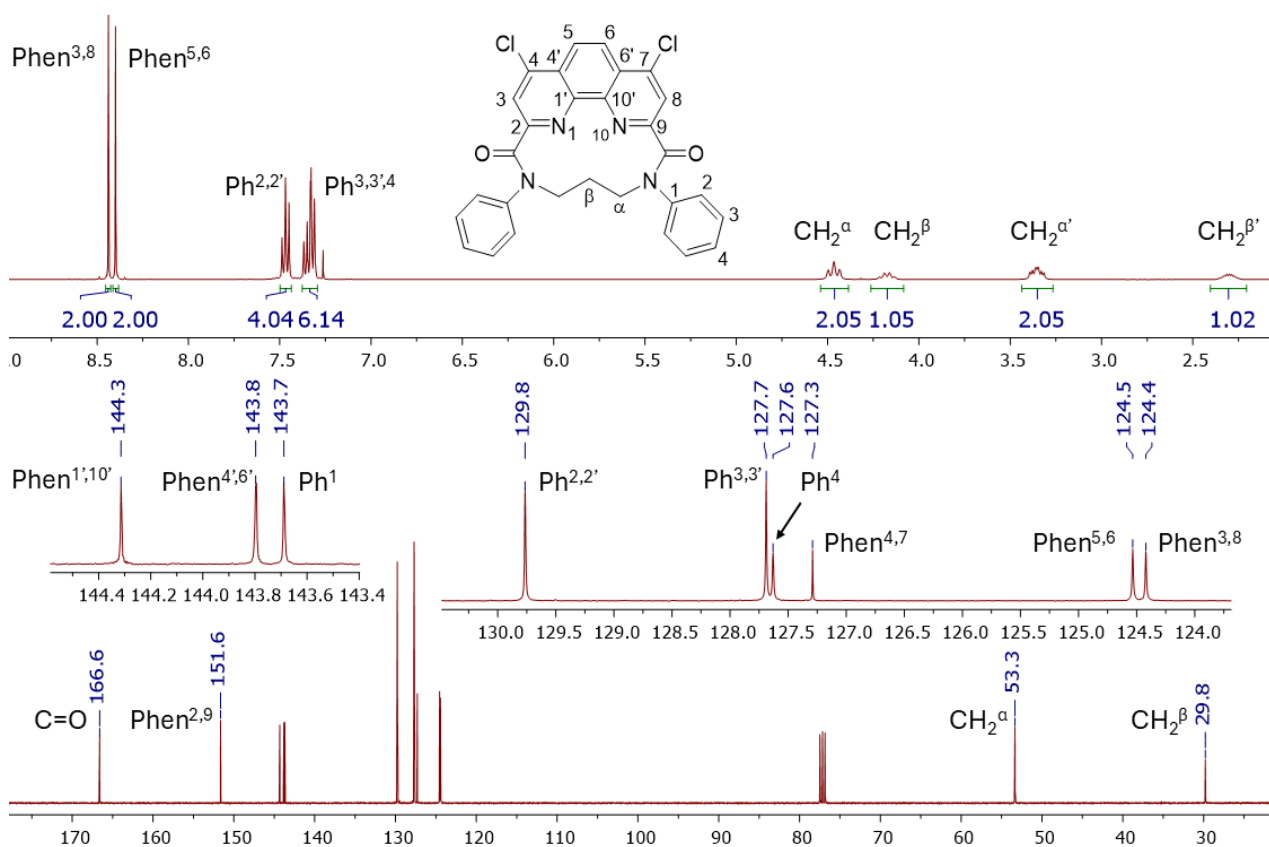


Рис. 57. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  макроцикла **71** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

В случае макроциклов **65-76** размера координационной полости оказывается недостаточно для того, чтобы фенантролиндиамид выступал в качестве тетрадентатного N,O-донорного лиганда. При помощи квантово-химического моделирования (PBE/L1) показано, что в случае нейтрального комплекса стехиометрии LM макроциклический фенантролиндиамид может выступать в качестве бидентатного лиганда, однако более выгодной оказывается структура, в которой атом металла координируется лишь одним амидным атомом кислорода (рис. 58).

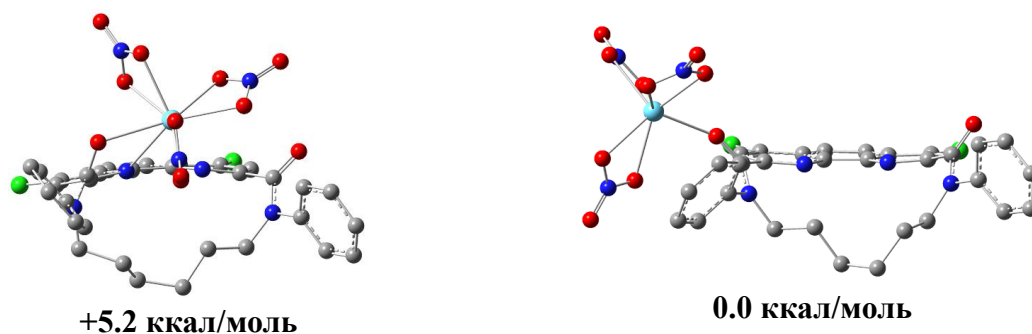


Рис. 58. DFT-оптимизированные структуры комплексов **74** с нитратом лантана.

Этот расчётный результат о координации только амидными атомами кислорода был дополнительно проверен с помощью ЯМР-анализа. Мы провели  $^1\text{H}$  ЯМР титрование **74** раствором  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  в смеси  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ . Добавление соли лантана привело к заметному сдвигу только сигналов протонов N-CH<sub>2</sub> ( $\Delta\delta \approx -0.04$  м.д.), в то время как сигналы протонов

фенантролинового фрагмента остались без изменений. Этот результат согласуется с координацией через атомы кислорода амидных групп, поскольку связывание с гетероциклическими атомами азота вызвало бы значительные изменения химических сдвигов протонов фенантролина. Для дополнительного подтверждения мы зарегистрировали спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР исходного лиганда и образца после титрования в одинаковой смеси дейтерорастворителей. Наибольшие изменения химических сдвигов при комплексообразовании наблюдались для атомов углерода, расположенных ближе всего к атомам кислорода амидных групп (рис. 59, таблица 12).

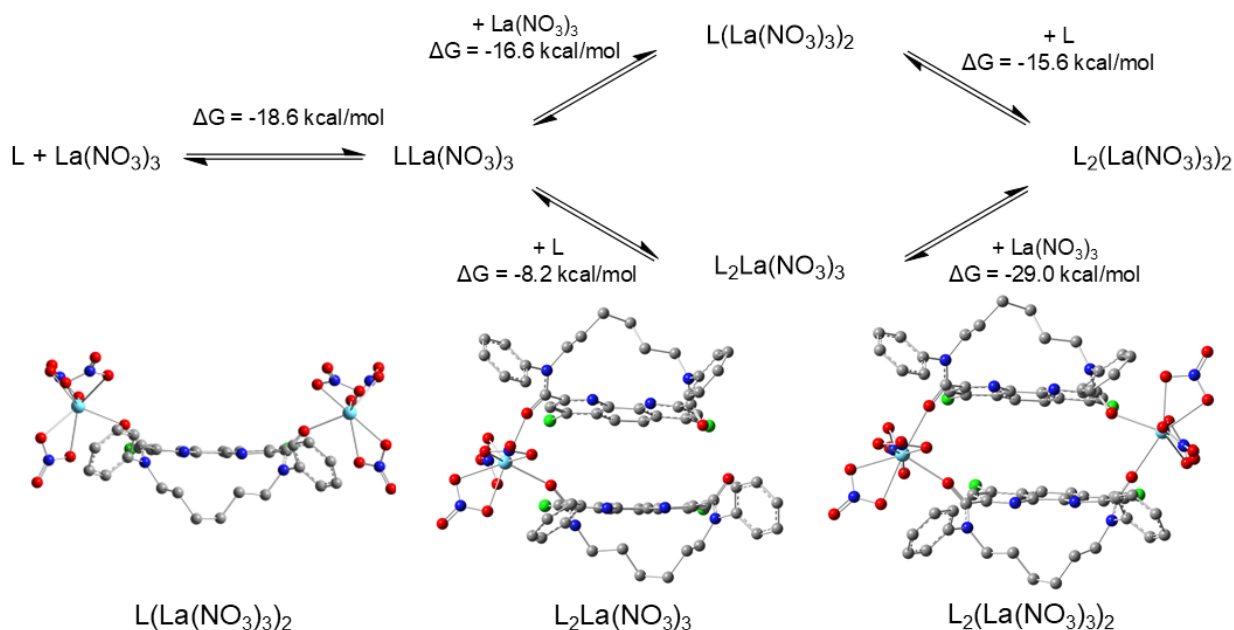


**Рис. 59.** Макроцикл **74** и нумерация атомов.

**Таблица 12.** Изменения хим. сдвигов в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах при комплексообразовании **74** с нитратом лантана.

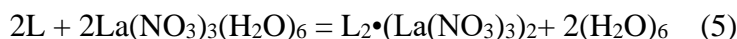
Атом углерода	$\Delta\delta$ , м.д.	Атом углерода	$\Delta\delta$ , м.д.
<b>C=O</b>	<b>0.5</b>	<b>Ph-1</b>	<b>1.1</b>
<b>Phen-2,9</b>	<b>1.1</b>	Ph-2	0.1
Phen-4',6'	0.4	Ph-3	0.1
Phen-1',10'	0.3	Ph-4	0.0
Phen-3,8	0.2	<b>CH<sub>2</sub>-<math>\alpha</math></b>	<b>0.6</b>
Phen-4,7	0.2	CH <sub>2</sub> - $\beta$	0.1
Phen-5,6	0.0	CH <sub>2</sub> - $\gamma$	0.2

Эти данные служат дополнительным подтверждением связывания катиона металла только амидными атомами кислорода. Поскольку второй атом кислорода в полученной структуре также доступен для координации, можно предположить образование комплексов  $\text{L}_2\text{M}$ ,  $\text{LM}_2$  и  $\text{L}_2\text{M}_2$ . Таким образом, координационные равновесия, изображенные на рис. 44, можно распространить и на макроциклические фенантролиндиамиды (рис. 60). Однако, стоит отметить, что структура этих комплексов значительно отличается, поскольку гетероциклические атомы азота не участвуют в координации. В случае линейных фенантролиндиамидов комплексы стехиометрии  $\text{L}_2\text{M}_2$  представляют собой тесные ионные пары  $[(\text{L})_2\text{M}(\text{NO}_3)_x]^{(3-x)+}[\text{M}(\text{NO}_3)_y]^{(y-3)-}$ , а в случае макроциклических фенантролиндиамидов - нейтральные комплексы.



**Рис. 60.** Координационные равновесия комплексов макроцикла **74** с нитратом лантана.

Каждое из рассмотренных равновесий, участвующих в образовании комплекса  $L_2M_2$ , характеризуется отрицательным изменением свободной энергии. Это позволяет предположить, что комплексы данной стехиометрии обладают наибольшей термодинамической стабильностью. Учитывая эти данные, мы выполнили моделирование комплексов  $L_2M_2$  для макроциклов **65-76**. В таблице 13 на примере хлорсодержащих макроциклов приведены относительные изменения свободной энергии в реакции (5)



**Таблица 13.**  $\Delta\Delta G$  реакции образования комплексов  $L_2M_2$  для хлорсодержащих макроциклов.

Макроцикл	71 (n = 1)	72 (n = 2)	73 (n = 3)	74 (n = 4)	75 (n = 5)	76 (n = 6)
$\Delta\Delta G$ , ккал/моль	+6.8	+4.1	+0.2	<b>0.0</b>	+6.6	+18.1

Полученные данные показывают зависимость устойчивости комплекса  $L_2M_2$  от размера макроциклической полости, при этом минимальное изменение свободной энергии наблюдается для 16-членного макроцикла **74**. Для макроциклов с меньшим размером полости пониженная стабильность комплексов  $L_2M_2$  может быть обусловлена геометрическими ограничениями. Для более крупных макроциклов резкое увеличение изменения свободной энергии объясняется конформационным поведением.

Так, реализация методов полуэмпирической оптимизации (CREST/GFN2-хТВ) и последующая DFT-оптимизация (теоретический уровень PBE/L1) позволила найти локальные

минимумы на поверхности потенциальной энергии, соответствующие трем основным конформерам исследуемых макроциклов (рис. 61).

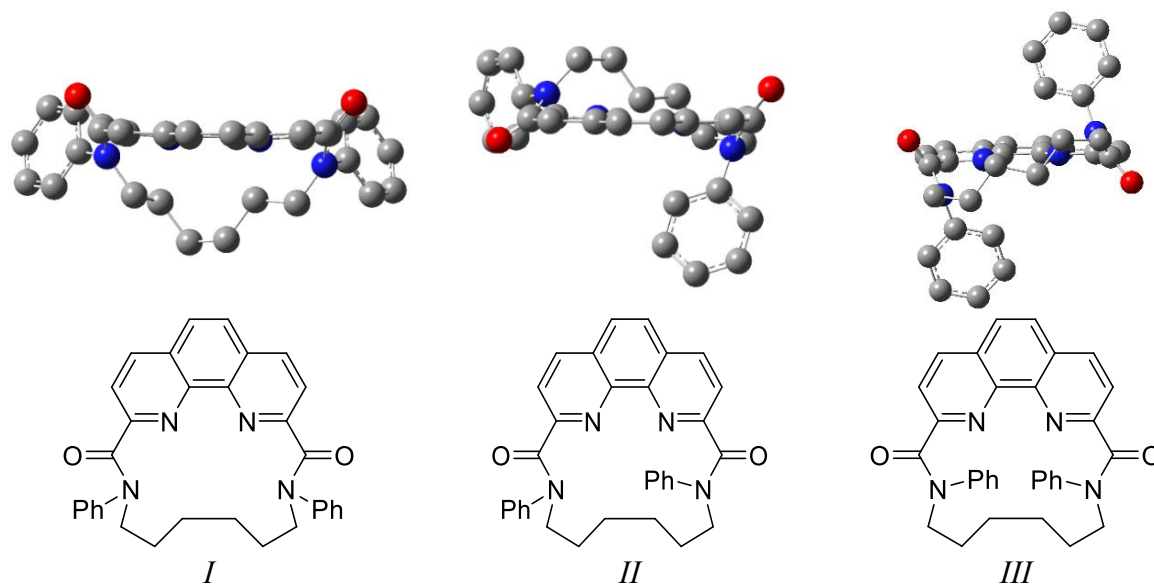


Рис. 61. DFT-оптимизированные структуры конформеров 68.

В таблице 14 приведены относительные энергии конформеров в газовой фазе.

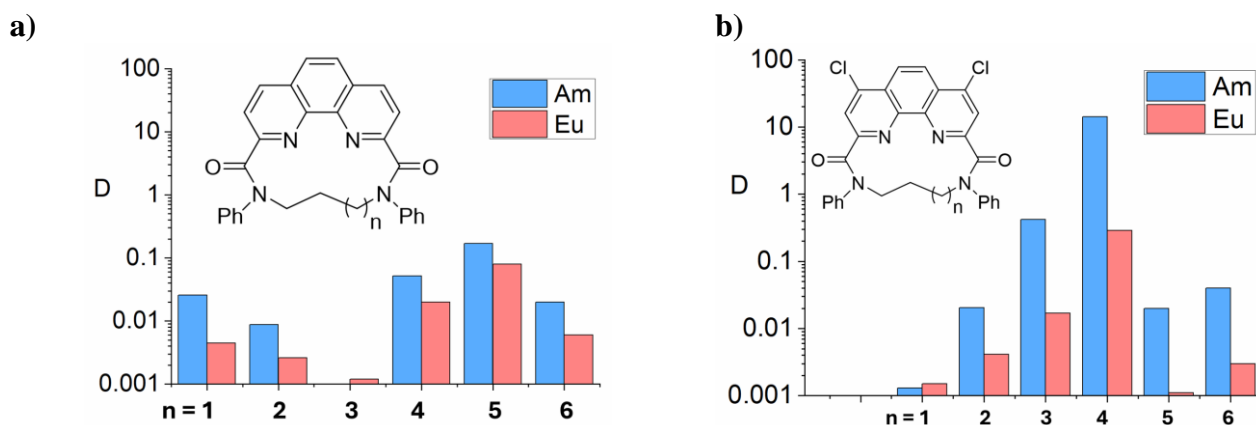
Таблица 14. Относительные энергии конформеров макроциклов ( $\Delta\Delta G$ , ккал/моль)

	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>		<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>
<b>68</b>	<b>0.0</b>	13.2	N/A	<b>74</b>	<b>0.0</b>	13.3	N/A
<b>69</b>	<b>0.0</b>	3.9	13.7	<b>75</b>	<b>0.0</b>	3.5	12.9
<b>70</b>	<b>0.0</b>	0.8	3.2	<b>76</b>	<b>0.0</b>	0.9	2.4
<b>71</b>	1.1	<b>0.0</b>	3.2	<b>77</b>	1.1	<b>0.0</b>	3.2
<b>72</b>	3.9	0.7	<b>0.0</b>	<b>78</b>	3.8	1.2	<b>0.0</b>
<b>73</b>	9.2	11.7	<b>0.0</b>	<b>79</b>	9.6	12.5	<b>0.0</b>

Эти данные показывают, что для макроциклов с полостью до 15 атомов конформер *I* является наиболее предпочтительным. Конформер *II* является наиболее предпочтительным для макроциклов **68** и **74**, а конформер *III* предпочтителен для макроциклов с большим размером полости. Дополнительный расчет в программе Gaussian-16 на теоретическом уровне B3LYP/6-31G(d,p), в приближении непрерывной модели SMD для нитробензола (аналог Ф-3), показал, что конформер *I* также предпочтительнее для 16-членных макроциклов на 1,2 ккал/моль (по сравнению с конформером *II*). Эти результаты хорошо согласуются с PCA-структурами макроциклов.

Таким образом, в условиях экстракции для макроциклов **68** и **74** наиболее предпочтительна конформация *II*, наиболее благоприятная для образования комплексов, в то время как макроциклы с большим размером полости принимают в этих условиях

конформацию, не подходящую для комплексообразования. На рис. 62 приведены результаты экстракционных экспериментов макроциклов **65-76** в разделении пары Am/Eu.

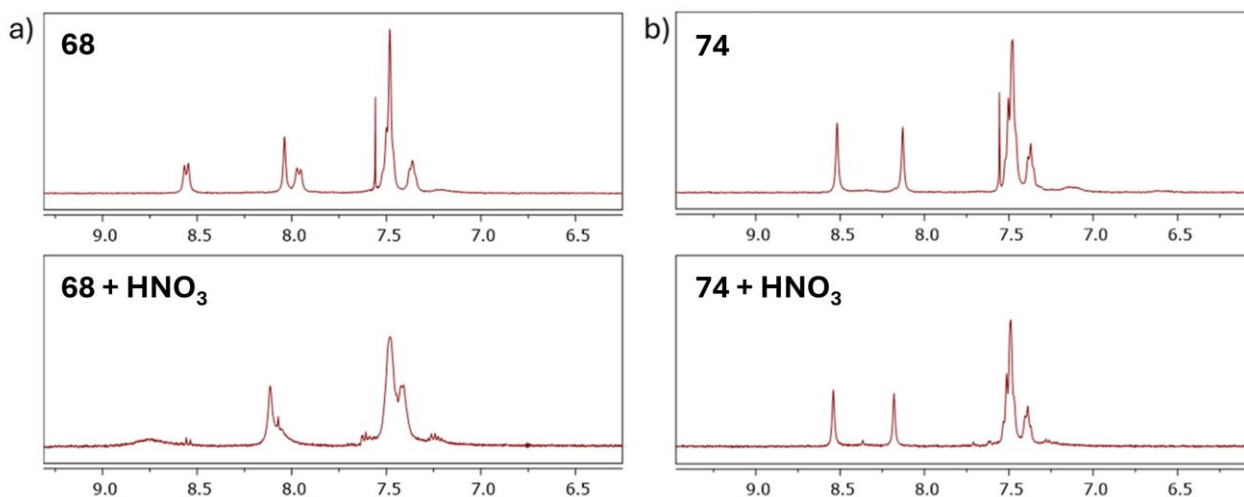


**Рис. 62.** Коэффициенты распределения  $D_{Am}$  и  $D_{Eu}$  при экстракции макроциклическими фенантролиндиамидами **65-76**.

Заметную экстракцию с  $D_{Am} > 10$  показывает хлорсодержащий 16-членный макроцикл **74**, что согласуется с данными об устойчивости комплексов макроциклов с различным размером координационной полости. Однако, 16-членный нефункционализированный макроцикл **68** демонстрирует  $D_{Am} < 1$ . Этот факт можно объяснить, если рассмотреть конформационное поведение макроциклов в условиях экстракции из азотнокислых сред.

Как было показано ранее, макроциклы **65-76** имеют три основных конформера. Квантово-химические расчеты показывают, что протонирование сдвигает конформационное равновесие макроциклов в сторону конформера *II*, который не способен образовывать комплексы  $L_2M_2$ . Относительные энергии конформеров протонированного макроцикла  $[68 \cdot H]^+$  составляют 2,8, 0,0 и 2,1 ккал/моль, для протонированного макроцикла  $[74 \cdot H]^+$  - 3,1, 0,0 и 1,8 ккал/моль для конформеров *I*, *II* и *III* соответственно.

Согласно этим данным, можно сделать вывод, что, поскольку хлорзамещенные макроциклы имеют более низкую основность, их растворы содержат более высокое равновесное соотношение конформера *I*, который способен связываться с катионом. Чтобы экспериментально убедиться в этом, мы записали  $^1H$  ЯМР-спектры макроциклов **68** и **74** в растворе  $CD_3CN$  до и после добавления азотной кислоты (рис. 63).



**Рис. 63.** Фрагменты спектров  $^1\text{H}$  ЯМР (а) **68** и (б) **74** до и после добавления азотной кислоты ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

В спектре макроцикла **68** наблюдается значительное уширение сигналов ароматических протонов после добавления азотной кислоты. Это указывает на протонирование макроцикла и усложнение его конформационного поведения. В спектре макроцикла **74**, напротив, таких изменений не наблюдается из-за его более низкой основности. Таким образом, атомы хлора оказывают косвенное, но решающее влияние на экстракционную способность, модулируя кислотно-основное и конформационное поведение макроцикла.

Таким образом, проведенное исследование охватило все поставленные задачи: от направленного синтеза широкого спектра новых линейных и макроциклических фенантролиндиамидов до всестороннего изучения их координационного поведения и экстракционных характеристик. Полученные экспериментальные и теоретические данные позволили не только установить ключевые корреляции «строение - свойство», но и выявить ранее неизученные эффекты, такие как влияние стереоизомерии, размера макроцикла и электронных эффектов заместителей на эффективность и селективность экстракции. Результаты работы создают основу для целенаправленного дизайна высокоэффективных лигандов для селективного разделения минорных актинидов в процессах переработки отработавшего ядерного топлива.

#### 4. Экспериментальная часть

##### Материалы, методы и оборудование

Все синтезы проводили в атмосфере аргона. Хлористый метилен был очищен путем перегонки над гидридом кальция. Триэтиламин и тетрагидрофуран были очищены путем выдерживания в течение 12 ч над гидроксидом натрия с последующей перегонкой. Нитраты лантаноидов и другие неорганические/органические реагенты и растворители были аналитического качества. Дейтерированные растворители  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{DMSO-}d_6$  и  $\text{CD}_3\text{CN}$  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.

Спектры поглощения УФ-видимой области регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 с термостатируемым держателем кювет ( $25,0 \pm 0,1$  °C). Растворы готовили в сухом ацетонитриле (марка ВЭЖХ, осушенном над молекулярными ситами 3 Å). Исходные растворы лигандов ( $\approx 10^{-4}$  моль/л) разбавляли до рабочих концентраций ( $\approx 10^{-5}$  моль/л) в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Титрование проводили добавлением аликвот по 2 мкл раствора нитрата лантаноида ( $10^{-3}$  моль/л в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). После каждого добавления аликвоты раствор выдерживали 10 мин для достижения координационного равновесия. Константы устойчивости рассчитывали с помощью программы HypSpec2014.

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектры были зарегистрированы на спектрометрах Agilent 400-MR (400.1, 100.6, и 376.0 МГц, соответственно) или Bruker Avance-600 (600.1 и 150.6 МГц, соответственно) с использованием стандартных 5 мм ампул. Регистрация спектров при повышенной температуре проводилась с использованием растворителей  $\text{C}_6\text{D}_6$  или  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ . Предварительные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  регистрировали на ЯМР-спектрометре Magritek Spinsolve 60 HF (идентификатор в системе ИСТИНА МГУ 545023931).

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS5 (thermo Scientific) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом (угол падения  $45^\circ$ , разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ , количество сканов 32). Для измерений в растворах использовали кювету с окнами из KBr толщиной 0,06 см.

Масс-спектры высокого разрешения (ESI-MS) регистрировали на приборах MicroTof Bruker Daltonics, Orbitrap Elite или LCMS-IT-TOF (Shimadzu). MALDI-TOF спектры получали на приборе Bruker AutoFlex II с использованием DCTB в качестве матрицы.

Для проведения экстракционных тестов готовили раствор лиганда (0,01–0,05 моль/л) в 3-нитробензотрифториде Ф-3. В качестве водной фазы использовали раствор  $\text{HNO}_3$  или  $\text{LiNO}_3$  (1–6 моль/л) с радионуклидными индикаторами  $^{241}\text{Am}$  и  $^{152}\text{Eu}$  (или  $^{244}\text{Cm}$ ), либо нитратами

лантаноидов (общая концентрация  $10^{-3}$  моль/л). Равные объемы (0,5 мл) обеих фаз встряхивали в полипропиленовых пробирках при температуре  $25 \pm 1$  °C в течение 5–30 мин, затем центрифугировали (5 мин, 6000 об/мин). Гамма-активность  $^{241}\text{Am}$  (59,5 кэВ) и  $^{152}\text{Eu}$  (121,8 кэВ) измеряли с помощью детектора из особо чистого германия (GR 3818, Canberra). Альфа-спектрометрию ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ) проводили с использованием спектрометра Model 7401 (Canberra). Концентрации лантаноидов определяли методами ICP-OES (Agilent 720) или ICP-MS (AnalytikJena PlasmaQuant MS Elite). Коэффициенты распределения (D) рассчитывали как отношение содержания металла в органической фазе к его содержанию в водной фазе; факторы разделения (SF) представляют собой отношения коэффициентов распределения. Все эксперименты повторяли три раза; погрешность для значений  $0,01 < D < 100$  не превышает 10%.

Эксперименты по динамическому рассеянию света проводили при 25 °C с концентрацией лигандов  $C = 3,2 \times 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> на приборе Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments, Великобритания). Для освещения образца использовали He-Ne лазер (4 мВт, 633 нм), интенсивность света, рассеянного под углом 173°, измеряли лавинным фотодиодом.

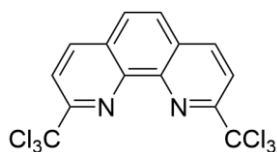
Квантово-химические расчеты проводили методами DFT с функционалами PBE и PBE0 в программах PRIRODA-19 и Gaussian16. Для всех атомов использовали релятивистские базисы TZ (L1 в PRIRODA, def2-TZVP в Gaussian). Для *f*-элементов применяли потенциалы ECP28MWB-SEG, ECP60MWB-SEG с учетом спина по правилу (2S+1). Влияние растворителя учитывали моделями CPCM и SMD, дисперсионные поправки (D3BJ) – в расчетах ORCA 6.0.1. Топологический анализ электронной плотности выполняли в AIMAll. Энергию преорганизации лиганда определяли как разницу между энергией лиганда в комплексе и его наиболее стабильным конформером. Поиск конформеров проводили в CREST 3.0 с последующей оптимизацией в PRIRODA-19. Значения LogP были рассчитаны в программе ACD/logP.

Дифракционные данные для монокристаллов собирали на дифрактометрах Bruker D8 Quest, Bruker APEXII DUO, Stoe STADIVARI или на синхротронной установке «Белок» (Курчатовский институт). Обработку данных и коррекцию на поглощение проводили с помощью программ SAINT, SADABS, SCALA или X-AREA. Структуры расшифрованы прямыми методами (SHELXT, SHELXS) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$  (SHELXL, Olex2). Неводородные атомы уточнялись в анизотропном приближении; положения атомов водорода либо задавались геометрически, либо локализовывались из разностных карт электронной плотности и уточнялись по модели наездника или в изотропном приближении.

Номера депонирования CCDC: 2214516 (**29**), 2465953 (**33**), 1988714 (**34**), 1983770 (**35**), 1938799 (**39**), 2076146 (**42**), 2072998 (**43**), 2072997 (**44**), 2330940 (**47rac**), 2330944 (**48rac**), 2330945 (**48meso**), 2247968 (**55**), 2170206 (**56**), 2486246 (**57**), 2486245 (**58**), 2489076 (**70**), 2495924 (**71**), 2489075 (**74**), 2294783 (**15•La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2296478 (**15•Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)**), 2296470 (**15•Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2296471 (**15•Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2296472 (**15•Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2296473 (**15•Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2296474 (**15•Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2296475 (**15•Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2296476 (**15•Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2296477 (**15•Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2164120 (**43•Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2164121 (**44•Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2341469 (**48rac•Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**), 2341470 (**[(48rac)<sub>2</sub>YbNO<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>**), 2341475 (**[(48rac)<sub>2</sub>Lu]<sub>2</sub><sup>3+</sup>[Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>3</sub><sup>2-</sup>**).

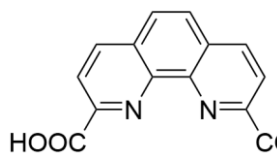
### Синтез исходных реагентов

#### 2,9-Бис(трихлорметил)-1,10-фенантролин (**2**)



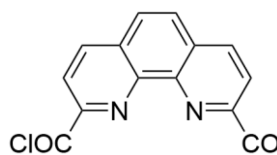
К суспензии 2,9-диметил-1,10-фенантролина (100 ммоль, 20,8 г) и N-хлорсукцинимиды (660 ммоль, 88 г) в 200 мл CCl<sub>4</sub> добавили 50 мг 2,2'-азобисизобутиронитрила (50 мг). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов, затем фильтровали, промывали на фильтре CCl<sub>4</sub> (2×200 мл), фильтрат концентрировали в вакууме водоструйного насоса, остаток обрабатывали ацетоном, получая продукт в виде желтоватого порошка. Выход 32,8 г (79%). T<sub>пл</sub> = 208-210 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) 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. [39]

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



К 10 мл 90%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 10 ммоль 2,9-бис(трихлорметил)-1,10-фенантролина (1). Смесь перемешивали при 90 °С 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 pH ~ 6, сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 2,60 г (97%), бежевый порошок; <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>) 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. [39]

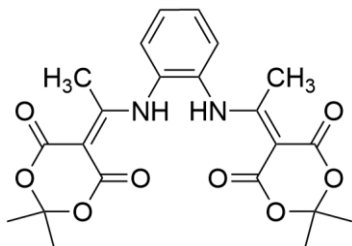
#### Дихлорангидрид 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (**4**)



0,35 Моль (93,9 г) дикарбоновой кислоты (3) добавили при перемешивании к 1,4 л SOCl<sub>2</sub>. Далее к реакционной смеси добавили 100 мкл диметилформаида и перемешивали 4 часа при 50 °С. Затем отогнали SOCl<sub>2</sub> 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, T<sub>разл</sub> > 200 °С,

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  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. [161]

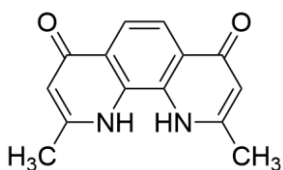
**5,5'-(1,1'-(1,2-Фенилен-бис(азадил))бис(этан-1-ил-1-илиден))бис(2,2-диметил-1,3-диоксан 4,6-дион) (7)**



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  $60^\circ\text{C}$  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  $80^\circ\text{C}$  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%).  $T_{\text{пл.}} = 175-177^\circ\text{C}$  (разл.).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , 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. [162]

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

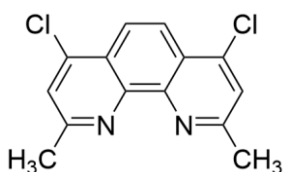


Синтез проводили в круглодонной колбе объемом 2 л, снабженной верхнеприводной мешалкой и дефлегматором. К 1 л дифенилового эфира при  $50^\circ\text{C}$  и перемешивании добавили 252 г (0,57 моль) соединения 7. Далее нагрели реакционную смесь до  $150^\circ\text{C}$  и перемешивали в течении 1 часа. Наблюдается практически полное растворение исходной

суспензии, затем выпадает осадок желтоватого цвета. Далее смесь нагрели до  $175^\circ\text{C}$ , 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%).

$^1\text{H}$  ЯМР (10% NaOH в  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ , м. д.: 7,45 (с, 2H), 6,09 (с, 2H), 2,08 (с, 6H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [163]

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

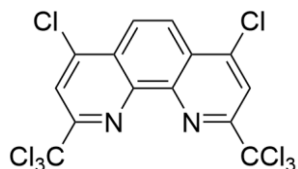


Синтез проводили в круглодонной колбе объемом 4 л, снабженной верхнеприводной мешалкой и обратным холодильником. При перемешивании к 2,5 л  $\text{POCl}_3$  осторожно (наблюдается разогрев реакционной смеси) добавили 300 г (1,25 моль) соединения 8. Далее

нагрели реакционную смесь до  $80^\circ\text{C}$  и перемешивали при этой температуре 4 часа. Далее  $\text{POCl}_3$  максимально полно отогнали при пониженном давлении, к остатку добавили 500 мл сухого толуола, отогнали в вакууме толуол с остатками  $\text{POCl}_3$ . Затем остаток перенесли в

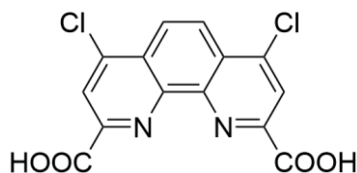
емкость со смесью льда и воды, нейтрализовали концентрированным раствором NaOH, разбавили водой до объема 2 л и фильтровали мелкодисперсный осадок. Промывали на фильтре водой, затем холодным спиртом, сушили до постоянной массы. Выход желтоватого порошка 319 г (92%).  $T_{пл} = 201-202\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H ЯМР (CDCl}_3)$   $\delta$ , м. д.: 8,25 (с, 2H), 7,64 (с, 2H), 2,93 (с, 6H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [163]

#### 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.  $T_{пл} = 172-174\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H ЯМР (CDCl}_3)$   $\delta$ , м. д.: 8,48 (с, 2H), 8,43 (с, 2H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [39]

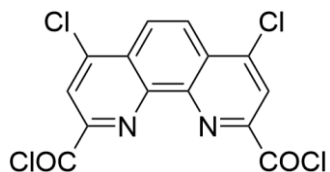
#### 4,7-Дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота (11)



Получали в соответствии с методикой синтеза 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (3). Выход 3,30 г (98%), желтоватый порошок.  $T_{пл} > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H ЯМР (DMSO-}d_6)$   $\delta$ , м. д.: 8,48 (с, 2H), 8,44 (с, 2H), 3,44 (уш. с., 2H). Аналитические данные находятся в

хорошем соответствии с литературными. [164]

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

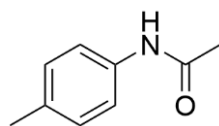


Получали в соответствии с методикой синтеза дихлорангидрида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (4). Выход 124,3 г (95%), желтоватый порошок,  $T_{разл} > 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $^1\text{H ЯМР (CDCl}_3)$   $\delta$  8,58 (с, 2H), 8,52 (с, 2H).

#### Общая методика ацилирования 4-алкиланилинов (16a-h):

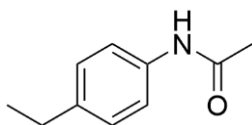
К раствору 35 ммоль соответствующего 4-алкиланилина в хлористом метиле (50 мл) при комнатной температуре добавляли по каплям при перемешивании раствор 38,5 ммоль уксусного ангидрида в хлористом метиле (50 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов, затем нейтрализовали  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до pH  $\sim 8$ . Органическую фазу промыли дистиллированной водой, отделяли, сушили над сульфатом натрия, удаляли растворитель в вакууме водоструйного насоса.

#### 4-Метилацетанилид (16a)



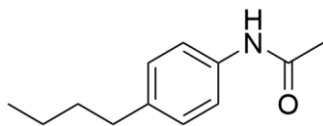
Выход 84% (4,39 г), белый порошок,  $T_{пл} 148-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H ЯМР (CDCl}_3)$   $\delta$ , м. д.: 7,81 (с, 1H), 7,38 (AA'BB', J = 8,4 Гц, 2H), 7,10 (AA'BB', J = 8,4 Гц, 2H), 2,30 (с, 3H), 2,13 (с, 3H). Аналитические данные находятся в хорошем

соответствии с литературными. [165]

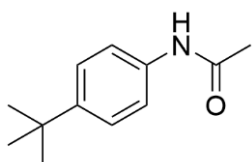
**4-Этилацетанилид (16b)**

Выход 96% (5,48 г), белый порошок,  $T_{пл}$  90-91 °С.  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ )  $\delta$ , 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 (кв,  $J = 7,6$  Гц, 2H), 2,16 (с, 3H), 1,20 (т,  $J = 7,6$  Гц, 3H).

Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [166]

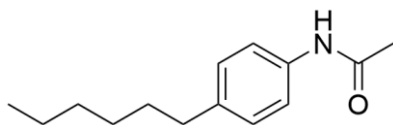
**4-н-Бутилацетанилид (16с)**

Выход 98% (6,56 г), белый порошок,  $T_{пл}$  105-107 °С.  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ )  $\delta$ , 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. [166]

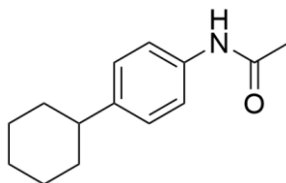
**4-трет-Бутилацетанилид (16d)**

Выход 89% (5,9г), слегка окрашенный порошок,  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ )  $\delta$  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. [167]

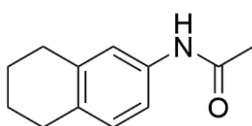
**4-н-Гексилацетанилид (16е)**

Выход 83% (6,37 г), белый порошок.  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ )  $\delta$ , 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. [166]

**4-Циклогексилацетанилид (16f)**

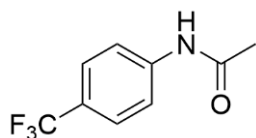
Выход 87% (6,62 г), белый порошок,  $T_{пл}$  126-128 °С.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,03 (уш. с., 1H), 7,41 (д,  $J = 8,5$  Гц, 2H), 7,12 (д,  $J = 8,5$  Гц, 2H), 2,50 – 2,40 (м, 1H), 2,12 (с, 3H), 1,91 – 1,78 (м, 4H), 1,78 – 1,71 (м, 1H), 1,46 – 1,30 (м, 4H), 1,29 – 1,17 (м, 1H). Аналитические данные

находятся в хорошем соответствии с литературными. [168]

**N-(5,6,7,8-Тетрагидронафталин-2-ил)ацетамид (16g)**

Выход 70% (4,6г), слегка окрашенный порошок.  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ )  $\delta$  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

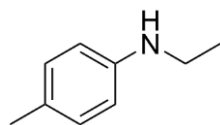
находятся в хорошем соответствии с литературными. [169]

**4-Трифторметилацетанилид (16h)**

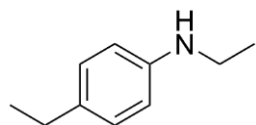
Выход 92% (3,46 г), белый порошок,  $R_f = 0,42$  (EtOAc : гексан 1:1). ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  7,63 (д,  $J = 8,6$  Гц, 2H, Ar); 7,57 (д,  $J = 8,6$  Гц, 2H, Ar); 7,42 (с, 1H, NH); 2,21 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ); ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  -61,18.

**Общая процедура получения N-этил-4-алкиламинов (17a-h):**

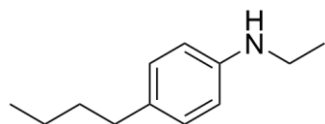
В атмосфере аргона раствор 5,08 г йода 5,08 г (0,02 моль) в 15 мл ТГФ при охлаждении до 0–5 °С прикапывали к суспензии 3,78 г (0,1 моль) боргидрида натрия и 0,03 моль 4-алкилацетанилида в 85 мл ТГФ. После завершения добавления реакционную смесь нагревали до кипения и перемешивали 6 часов с обратным холодильником. Далее реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, затем осторожно выливали в 10%-ную соляную кислоту со льдом. Далее рН доводили до ~8 насыщенным водным раствором поташа. Целевое соединение экстрагировали этилацетатом (три порции по 50 мл), объединённые органические фазы дважды промывали водой (по 100 мл) и сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли под вакуумом водоструйного насоса, а остаток подвергали флеш-хроматографии на силикагеле.

**N-Этил-4-метиланилин (17a).**

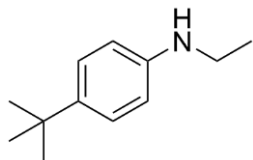
Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [170]

**N-Этил-4-этиланилин (17b).**

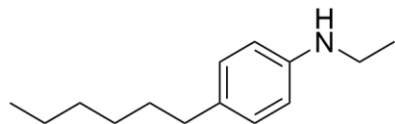
Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [171]

**N-Этил-4-н-бутиланилин (17c).**

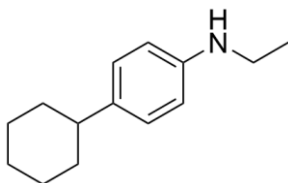
Выход 92% (4,89 г), бесцветное масло.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,05 (AA'BB', 2H,  $J = 8,4$  Гц), 6,60 (AA'BB', 2H,  $J = 8,4$  Гц), 3,41 (с, 1H), 3,23 – 3,14 (м, 2H), 2,60 – 2,51 (м, 2H), 1,66 – 1,54 (м, 1H), 1,47 – 1,35 (м, 2H), 1,28 (т,  $J = 7,2$ , 3H), 0,97 (т,  $J = 7,4$ , 3H);  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  146,4, 131,9, 129,2, 113,0, 39,0, 34,8, 34,2, 22,5, 15,1, 14,1; ИК спектр  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3398 (N-H); 3015, 2958, 2926, 2871, 2856 (C-H); 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-трет-бутиланилин (17d).**

Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [172]

***N*-Этил-4-н-гексиланилин (17e).**

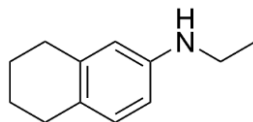
Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [173]

***N*-Этил-4-циклогексиланилин (17f)**

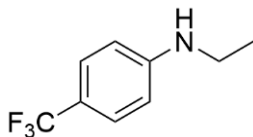
Выход 79% (4,82 г), коричневое масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 7,06 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H), 6,59 (д,  $J = 8,5$  Гц, 2H), 3,16 (к,  $J = 7,1$  Гц, 2H), 2,47 – 2,34 (м, 1H), 1,93 – 1,69 (м, 5H), 1,48 – 1,32 (м, 5H), 1,27 (м, 4H).

HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}^+$  204,1747,

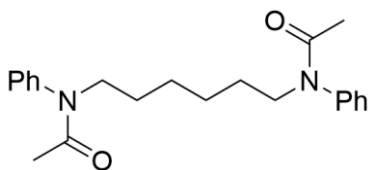
найдено 204,1745.

***N*-Этил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-амин (17g).**

Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [174]

***N*-Этил-4-трифторметил-анилин (17h)**

Выход 85% (2,75 г), желтоватая маслянистая жидкость,  $R_f = 0,36$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : гексан 1:3). ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °С)  $\delta$  7,40 (д,  $J = 8,6$  Гц, 2H, Ar); 6,59 (д,  $J = 8,6$  Гц, 2H, Ar); 3,90 (с, 1H, NH); 3,19 (к,  $J = 7,2$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1,27 (т,  $J = 7,2$  Гц, 3H,  $\text{CH}_3$ ); ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °С)  $\delta$  -62,75.

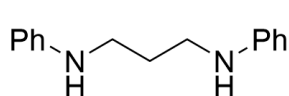
***N,N'*-(Гексан-1,6-диил)бис(*N*-фенилацетамид) (63d)**

К раствору 6,76 г (50 ммоль) ацетанилида в 30 мл диметилформамида осторожно добавляли 1,2 г (50 ммоль) гидроксида натрия при перемешивании при 0°С. Полученную суспензию перешивали полчаса, затем добавляли к ней по каплям

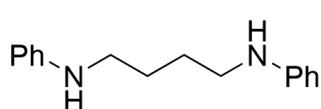
раствор 6,1 г (25 ммоль) 1,6-дибромгексана в 20 мл диметилформамида. Затем перемешивали реакционную смесь в течение ночи при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавили водой до 100 мл, экстрагировали продукт этилацетатом (2 x 100 мл). Органическую фазу промыли водой (2 x 150 мл), сушили над сульфатом натрия, растворитель упарили. Выход 65% (5,73 г), белый порошок,  $T_{\text{пл}}$  178-180 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 7,45 – 7,37 (м, 4H), 7,37 – 7,29 (м, 2H), 7,18 – 7,09 (м, 4H), 3,68 – 3,60 (м, 4H), 1,80 (с, 6H), 1,49 – 1,39 (м, 4H), 1,29 – 1,19 (м, 4H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [175]

**Общая процедура получения *N,N'*-дифенил- $\alpha,\omega$ -алкандиаминов (64a-f)**

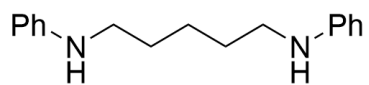
А) 15 ммоль бис-ацилированного *N,N'*-дифенил- $\alpha,\omega$ -алкандиамина растворили в 10 мл 10% соляной кислоты. Реакционную смесь кипятили 2 часа. После остывания довели рН до 8-9 раствором  $K_2CO_3$ , экстрагировали продукт этилацетатом (3x50 мл), органическую фазу промыли водой (2x100 мл), сушили над сульфатом натрия. Растворитель упарили, продукт очищали при помощи флеш-хроматографии. Б) Приготовили суспензию 5.53 г (40 ммоль)  $K_2CO_3$  и 0.664 г (4 ммоль) KI в 14.58 мл (160 ммоль) анилина. Добавили 6.15 мл (40 ммоль) соответствующего  $\alpha,\omega$ -дибромалкана. Перемешивали реакционную смесь при 80°C в течение 12 ч. После остывания реакционную смесь разбавили хлористым метиленом, твердый остаток отфильтровали. Упарили растворитель, остаток перекристаллизовывали из смеси этилацетат:гексан 1:9. В) В 20 мл сухого диметилформаида приготовили суспензию 2,76 г  $K_2CO_3$  (20 ммоль) и 190 мг CuI (1 ммоль). Добавили к реакционной смеси 5 ммоль алкандиамина, 1,11 мл йодбензола (10 ммоль) и 230 мг пролина (2 ммоль). Реакционную смесь перемишавли при нагревании до 90°C в течение 12 часов. После реакционную смесь выливали в воду, экстрагировали продукт этилацетатом, органическую фазу сушили над сульфатом натрия, растворитель упаривали и очищали продукт при помощи флеш-хроматографии.

***N,N'*-Дифенилпропандиамин (64a)**

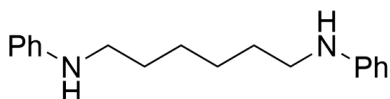
Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [176]

***N,N'*-Дифенилбутандиамин (64b)**

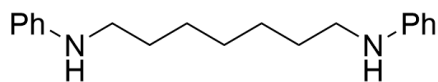
Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [176]

***N,N'*-Дифенилпентандиамин (64c)**

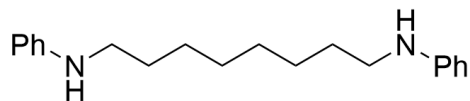
Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [177]

***N,N'*-Дифенилгександиамин (64d)**

Выход А) 69% (4,03 г), Б) 32% (3,43 г), В) 80% (1,07 г) белый порошок,  $T_{пл}$  178-180 °С.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7,25 – 7,14 (м, 4H), 6,76 – 6,67 (м, 2H), 6,67 – 6,56 (м, 4H), 3,74 – 3,47 (м, 2H), 3,13 (т,  $J = 7,1$  Гц, 4H), 1,72 – 1,58 (м, 4H), 1,55 – 1,43 (м, 4H). Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [176]

***N,N'*-Дифенилгептандиамин (64e)**

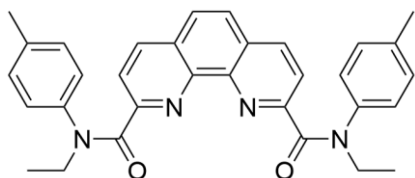
Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [178]

***N,N'*-Дифенилоктандиамин (64f)**

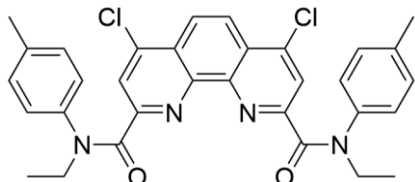
Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [179]

**Синтез линейных 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов***Общая методика синтеза линейных диамидов*

Раствор соответствующего амина (25 ммоль) и 3,5 мл триэтиламина (25 ммоль) в 10 мл дихлорметана добавляли при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  при перемешивании к суспензии 10 ммоль соответствующего дихлорангидрида в 25 мл дихлорметана. Затем реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Далее реакционную смесь разбавляли 50 мл дихлорметана, промывали водой ( $2 \times 50$  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.

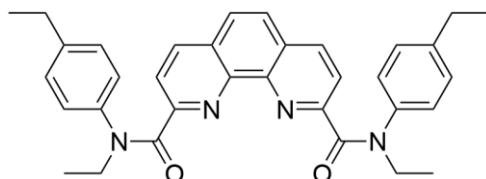
***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-Диэтил-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-ди-*n*-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (18)**

Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [57]

**4,7-Дихлор-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-ди-*n*-толил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (19).**

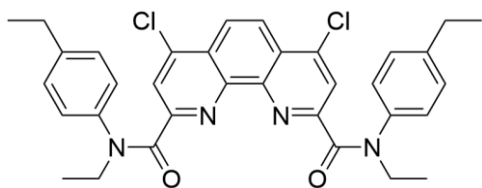
Выход 70% (4,00 г), желтый порошок,  $T_{\text{пл}} 209\text{-}211^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 1,11-1,31 (м, 6 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,75 (с, 6 H,  $\text{CH}_3$ ); 3,90-4,09 (м, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 6,72-6,85 (м, 4 H,  $\text{CHPh}$ ); 7,09-7,14 (м, 4 H,  $\text{CHPh}$ ); 7,40 (с, 2 H,  $\text{CHPhen}$ ); 7,71 (с, 2 H,  $\text{CHPhen}$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 13,3 ( $\text{CH}_3$ ), 21,0 ( $\text{CH}_3$ ), 45,4 ( $\text{CH}_2$ ), 123,4 ( $\text{CHPhen}$ ), 123,5 ( $\text{CHPhen}$ ), 126,6 ( $\text{CPhen}$ ), 129,5 ( $\text{CHAr}$ ), 130,0 ( $\text{CHAr}$ ), 137,3 ( $\text{CAr}$ ), 140,2 ( $\text{CAr}$ ), 142,3 ( $\text{CPhen}$ ), 146,0 ( $\text{CPhen}$ ), 155,8 ( $\text{CPhen}$ ), 167,6 ( $\text{C=O}$ ). ИК-спектр,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3046, 3030, 2982, 2931, 2871 ( $\text{C-H}$ ); 1651, 1647 ( $\text{C=O}$ ); 1587, 1574, 1534, 1514, 1452, 1444 ( $\text{C=C}$ ,  $\text{C=N}$ ). Масс-спектр: найдено  $m/z$  571,1662  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2^+$  571,1662.

***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-Диэтил-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-бис(4-этилфенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (20)**

Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [47]

**4,7-Дихлор-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-бис(4-этилфенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (21).**



Выход 69% (4,14 г), белый порошок,  $T_{пл}$  193-194 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 0,68-0,85 (м, 6 H,  $\text{CH}_3$ );

1,14-1,37 (м, 6 H,  $\text{CH}_3$ ); 2,04-2,20 (м, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 3,87-4,08

(м, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 6,72-6,94 (м, 4 H,  $\text{CHAr}$ ); 7,10-7,24 (м, 4 H,

$\text{CHAr}$ ); 7,34 (с, 2 H,  $\text{CHPhen}$ ); 7,75 (с, 2 H,  $\text{CHPhen}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 13,1 ( $\text{CH}_3$ ),

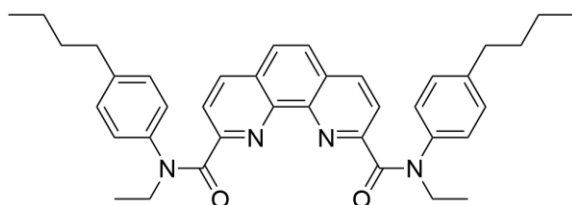
15,2 ( $\text{CH}_3$ ), 28,4 ( $\text{CH}_2$ ), 45,2 ( $\text{CH}_2$ ), 123,1 ( $\text{CHPhen}$ ), 123,3 ( $\text{CHPhen}$ ), 126,3 ( $\text{CPhen}$ ), 128,6 ( $\text{CHAr}$ ),

129,4 ( $\text{CHAr}$ ), 140,3 ( $\text{CAr}$ ), 142,3 ( $\text{CPhen}$ ), 143,3 ( $\text{CAr}$ ), 145,8 ( $\text{CPhen}$ ), 155,5 ( $\text{CPhen}$ ), 167,3

( $\text{C=O}$ ). ИК-спектр,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2967, 2932, 2871 ( $\text{C-H}$ ); 1653 ( $\text{C=O}$ ); 1574, 1533, 1510 ( $\text{C=C}$ ,  $\text{C=N}$ ).

Масс спектр: найдено  $m/z$  599,1983 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ ; вычислено для  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2^+$  599,1975.

***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-Бис(4-бутилфенил)-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (22).**



Выход 72% (4,22 г), порошок белого цвета,  $T_{пл}$  88-

90 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 0,34-0,78 (м,

6 H,  $\text{CH}_3$ ); 0,78-1,01 (м, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 1,02-1,74 (м, 10

H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$ ); 1,91-2,59 (м, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 3,77-4,28

(м, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 6,54-7,09 (м, 6 H,  $\text{CHPhen}$ ); 7,18-8,11 (м, 8 H,  $\text{CHAr}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ,

м.д.): 12,6 ( $\text{CH}_3$ ), 13,3 ( $\text{CH}_3$ ), 21,7 ( $\text{CH}_2$ ), 32,7 ( $\text{CH}_2$ ), 34,5 ( $\text{CH}_2$ ), 44,4 ( $\text{CH}_2$ ), 121,8 ( $\text{CHPhen}$ ),

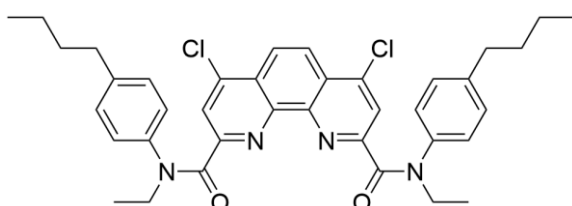
125,9 ( $\text{CHPhen}$ ), 128,4 ( $\text{CHAr}$ ), 128,6 ( $\text{CPhen}$ ), 135,1 ( $\text{CAr}$ ), 140,0 ( $\text{CAr}$ ), 140,8 ( $\text{CHPhen}$ ), 144,4

( $\text{CPhen}$ ), 154,6 ( $\text{CPhen}$ ), 168,0 ( $\text{C=O}$ ). ИК-спектр,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2957, 2931, 2859 ( $\text{C-H}$ ); 1652 ( $\text{C=O}$ );

1550, 1510, 1455 ( $\text{C=C}$ ,  $\text{C=N}$ ). Масс спектр: найдено  $m/z$  587,3368 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ ; вычислено для

$\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_2^+$  587,3381.

***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-Бис(4-бутилфенил)-4,7-дихлор-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (23).**



Выход 67% (4,39 г), белый порошок,  $T_{пл}$  118-

120 °С,  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 60°C)  $\delta$  7,84 (с, 2H,  $\text{Phen-}$

$\text{H}^{3,8}$ ), 7,62 (с, 2H,  $\text{Phen-H}^{5,6}$ ), 7,21 (д,  $J = 7,8$  Гц, 4H,

$\text{Ar-H}^{2,6}$ ), 6,89 (д,  $J = 7,8$  Гц, 4H,  $\text{Ar-H}^{3,5}$ ), 4,04 (к,  $J =$

7,1 Гц, 4H,  $\text{N-CH}_2$ ), 2,22 (т,  $J = 7,7$  Гц, 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1,31 (т,  $J = 7,1$  Гц, 6H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1,28 -

1,12 (м, 4H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1,09 - 0,81 (м, 4H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 0,65 (т,  $J = 7,3$  Гц, 6H,  $\gamma\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР

( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 60°C)  $\delta$  167,3 ( $\text{C=O}$ ), 155,7 ( $\text{Phen-C}^{1,10}$ ), 145,9 ( $\text{Phen-C}^{2,9}$ ), 142,6 ( $\text{Phen-C}^{4,7}$ ), 142,0 ( $\text{Ar-}$

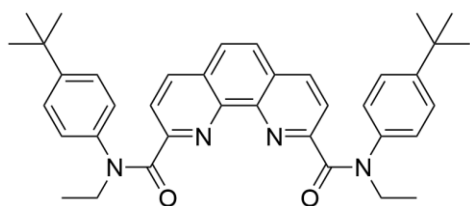
$\text{C}^4$ ), 140,6 ( $\text{Ar-C}^1$ ), 129,1 ( $\text{Ar-C}^{2,3,5,6}$ ), 126,6 ( $\text{Phen-C}^{4,6}$ ), 123,6 ( $\text{Phen-C}^{3,8}$ ), 123,3 ( $\text{Phen-C}^{5,6}$ ), 45,5

( $\text{N-CH}_2$ ), 35,2 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 33,3 ( $\beta\text{-CH}_2$ ), 22,3 ( $\gamma\text{-CH}_2$ ), 13,8 ( $\gamma\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 13,5 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ); ИК-

спектр,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3082, 3038, 2952, 2930, 2868 ( $\text{C-H}$ ), 1660, 1638 ( $\text{C=O}$ ); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )

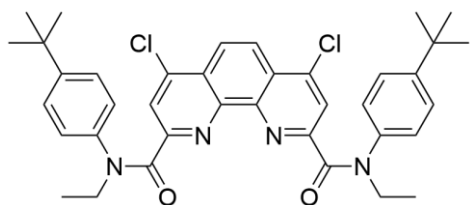
[ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  рассчитано для [ $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$ ] $^+$  655,2601, найдено 655,2598.

***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-Бис(4-(*трет*-бутил)фенил)-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (24).**



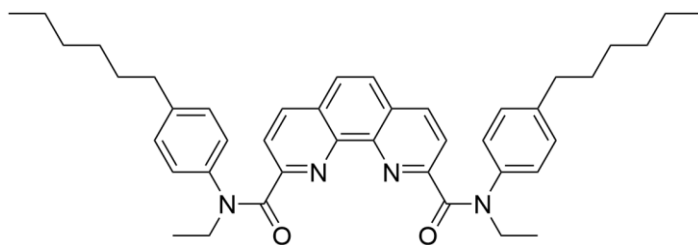
Выход 77% (4,51 г), белый порошок,  $T_{пл}$  191-192 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м. д.): 1,53 – 0,73 (м, 24H), 4,23 – 3,88 (м, 4H), 7,16 – 6,55 (м, 6H), 7,68 – 7,19 (м, 8H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м. д.): 13,3, 31,1, 34,3, 45,2, 122,5, 126,0, 126,6, 129,0, 135,8, 140,6, 145,1, 149,5, 155,2, 168,6 (C=O). ИК-спектр  $\nu(\text{см}^{-1})$ : 3061, 2962, 2904, 2869 (C-H); 1667, 1637 (C=O); 1547, 1511, 1450 (C=C, C=N). Масс-спектр: найдено  $m/z$  587,3381 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>38</sub>H<sub>43</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 587,3372.

***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-Бис(4-(*трет*-бутил)фенил)-4,7-дихлор-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (25).**



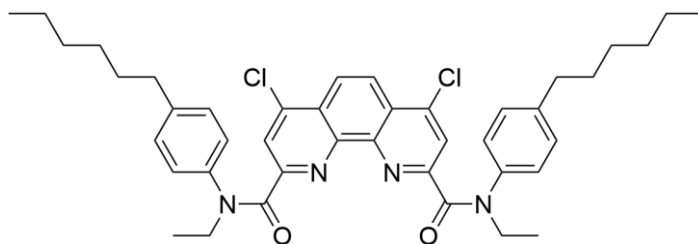
Выход 88% (5,77 г), белый порошок.  $T_{пл}$  202-203 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м. д.): 1,38 – 0,71 (м, 25H), 4,21 – 3,93 (м, 4H), 7,16 – 7,04 (м, 4H), 7,30 – 7,17 (м, 4H), 7,38 (с, 2H), 7,75 (с, 2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м. д.): 13,2, 31,1, 34,4, 45,3, 123,1, 123,3, 126,2, 129,0, 140,1, 142,3, 145,8, 150,1, 155,4, 167,2 (C=O). ИК-спектр  $\nu(\text{см}^{-1})$ : 3042, 2967, 2904, 2869 (C-H); 1661, 1645 (C=O); 1573, 1510, 1445 (C=C, C=N). Масс-спектр: найдено  $m/z$  655,2602 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>38</sub>H<sub>41</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 655,2597.

***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-Диэтил-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-бис(4-гексилфенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (26).**

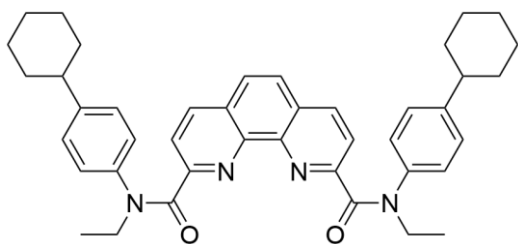
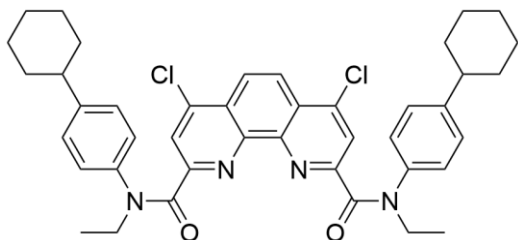
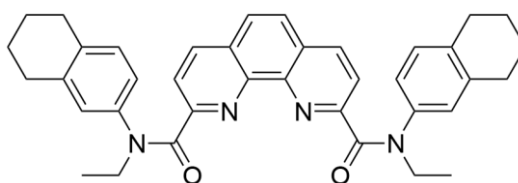


Выход 83% (5,34 г), бесцветное масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м. д.): 0,85 – 0,51 (м, 6H), 1,15 – 0,85 (м, 10H), 1,77 – 1,15 (м, 12H), 2,64 – 1,88 (м, 4H), 4,27 – 3,86 (м, 4H), 7,03 – 6,62 (м, 5H), 7,38 – 7,20 (м, 6H), 7,52 (с, 3H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6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

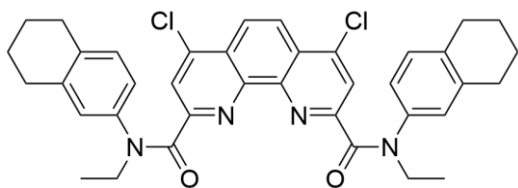
**4,7-Дихлор-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-бис(4-гексилфенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (27).**



Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [153]

***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-Бис(4-циклогексилфенил)-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксимид****(28).**Выход 75% (4,79 г), белый порошок,  $T_{пл}$  110-112 °С.Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м. д.): 1,19 – 0,79 (м, 9H), 1,86 – 1,36 (м, 11H), 2,47 – 1,92 (м, 2H), 4,29 – 3,83 (м, 4H), 7,08 – 6,64 (м, 5H), 7,43 – 7,20 (м, 6H), 8,17 – 7,43 (м, 3H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м. д.): 12,6, 25,6, 26,3,33,7, 34,7, 43,3, 44,5, 53,0, 121,8, 126,0, 126,8, 128,6, 135,1, 140,1, 144,5, 145,9, 154,7, 168,0 (C=O). ИК-спектр  $\nu(\text{см}^{-1})$ : 3063, 3040, 2926, 2850 (C-H); 1652, 1646 (C=O); 1549, 1509, 1450 (C=C, C=N). Масс-спектр: найдено  $m/z$  639,3706 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>42</sub>H<sub>47</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 639,3694.**4,7-Дихлор-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-бис(4-циклогексилфенил)-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксимид (29).**Выход 78% (5,52 г), белый порошок,  $T_{пл}$  211-213 °С.Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м. д.): 1,14 – 0,84 (м, 9H), 1,37 – 1,14 (м, 6H), 1,94 – 1,35 (м, 11H), 2,51 – 1,97 (м, 2H), 4,22 – 3,76 (м, 4H), 7,07 – 6,72 (м, 4H), 7,36 – 7,16 (м, 4H), 7,41 (с, 2H), 7,74 (с, 2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,δ, м. д.): 13,2, 26,2, 26,9, 34,3, 44,0, 45,3, 123,2, 123,4, 126,3, 127,6, 129,4, 140,4, 145,8, 147,1, 155,5, 167,3 (C=O). ИК-спектр  $\nu(\text{см}^{-1})$ : 3052, 3034, 2925 (C-H); 1668, 1645 (C=O); 1575, 1529, 1510, 1446 (C=C, C=N). Масс-спектр: найдено  $m/z$  707,2923 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>42</sub>H<sub>45</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 707,2914.***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-Диэтил-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-бис(5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксимид (30).**Выход 83% (4,83 г), желтоватый порошок,  $T_{пл}$  204-205°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м. д.): 1,70 – 1,16 (м, 14H), 2,80 – 2,15 (м, 8H), 4,31 – 4,01 (м, 4H), 6,82 – 6,68 (м, 3H), 7,21 – 7,05 (м, 2H), 7,41 – 7,24 (м, 6H), 7,77 – 7,60(м, 2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м. д.): 12,6, 22,4, 28,3, 28,8, 31,3, 44,5, 121,8, 125,8, 126,2, 128,9, 129,3, 135,1, 135,2, 137,2, 139,7, 144,4, 154,8, 168,2 (C=O). ИК-спектр  $\nu(\text{см}^{-1})$ : 3043, 2930, 2857, 2835 (C-H); 1648 (C=O); 1548, 1500, 1450 (C=C, C=N). Масс-спектр: найдено  $m/z$  583,3068 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>38</sub>H<sub>39</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 583,3066.

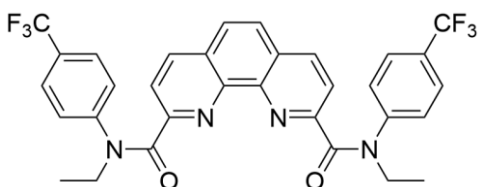
**4,7-Дихлор-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-бис(5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (31).**



Выход 86% (5,60 г), желтоватый порошок,  $T_{пл}$  226-227 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 1,62 – 1,03 (м, 14H), 2,33 – 1,96 (м, 4H), 2,72 – 2,39 (м, 4H), 4,15 – 3,84 (м, 4H), 6,71 (д, 2H,  $J = 8,0$ ), 6,99 (д, 2H,  $J = 8,0$ ), 7,20 (д,

4H,  $J = 9,7$ ), 7,81 (с, 2H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 13,2, 23,0, 28,9, 29,5, 45,3, 122,9, 123,3, 126,3, 126,9, 129,7, 130,0, 136,4, 138,1, 139,9, 142,4, 145,7, 155,7, 167,5 (C=O). ИК-спектр  $\nu$ ( $cm^{-1}$ ): 2972, 2931, 2859, 2836 (C-H); 1652, 1645 (C=O); 1575, 1533, 1500, 1446 (C=C, C=N). Масс-спектр: найдено  $m/z$  651,2289  $[M+H]^+$ ; вычислено для  $C_{38}H_{37}Cl_2N_4O_2^+$  651,2292.

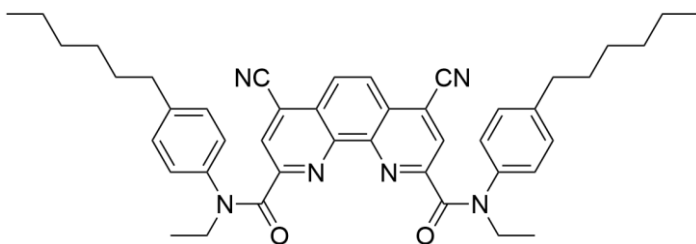
***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-Бис(4-трифторметилфенил)-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (32)**



Выход 73% (4,46 г), желтоватый порошок,  $T_{пл} = 199$ -201 °С,  $R_f = 0,31$  (EtOAc : гексан 2:1). ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ , 25°C)  $\delta$  8,14 (с, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 7,92 – 7,63 (м, 4H, Phen<sup>4,7</sup>+Phen<sup>5,6</sup>), 7,61 – 7,29 (м, 8H, Ar), 4,14 (к,  $J = 7,1$  Гц,

4H, CH<sub>2</sub>), 1,34 (т,  $J = 7,1$  Гц, 6H, CH<sub>3</sub>); ЯМР  $^{13}C$  (101 МГц,  $CDCl_3$ , 25°C)  $\delta$  168,2 (C=O), 153,5 (Phen<sup>2,9</sup>), 145,7 (Ar<sup>1</sup>), 144,7 (Phen<sup>1,10'</sup>), 136,5 (Phen<sup>3,8</sup>), 128,8 (Phen<sup>4,6</sup>), 128,6 (к,  $J = 30,4$  Гц, Ar<sup>4</sup>), 128,3 (Ar<sup>2,2'</sup>), 127,3 (Phen<sup>5,6</sup>), 123,8 (к,  $J = 272,1$  Гц, CF<sub>3</sub>), 122,9 (Phen<sup>4,7</sup>), 121,1 (к,  $J = 3,8$  Гц, Ar<sup>3,3'</sup>), 45,7 (CH<sub>2</sub>), 13,4 (CH<sub>3</sub>); ЯМР  $^{19}F$  (376 МГц,  $CDCl_3$ , 25°C)  $\delta$  -62,45. ИК ( $cm^{-1}$ ) 3075, 2966, 2937, 2874 (C-H), 1640, 1611 (C=O), 1549, 1518, 1448, 1394 (C=C, C=N). Масс-спектр: найдено  $m/z$  611,1887  $[M+H]^+$ ; вычислено для  $C_{32}H_{25}F_6N_4O_2^+$  611,1877.

**4,7-Дициано-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-диэтил-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>9</sup>-бис(4-гексилфенил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (33)**

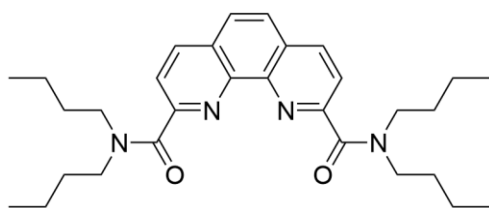


Синтез проводили в атмосфере аргона. Смесь dppf (0,68 ммоль, 0,378 г) и  $Pd_2(dba)_3$  (0,39 ммоль, 0,354 г) в 35 мл диметилацетамида перемешивали при комнатной температуре в течение 15

минут до получения гомогенного оранжевого раствора. Затем к этому раствору добавили **23** (0,01 моль, 11,23 г),  $Zn(CN)_2$  (0,02 моль, 2,41 г) и  $Zn$  (0,0035 моль, 0,227 г). Полученную суспензию разбавили диметилацетамидом (100 мл). Реакционную смесь нагревали до 135°C и перемешивали при этой температуре в течение 3 часов. После этого реакционной смеси дали остыть до комнатной температуры и добавили по каплям раствор ЭДТА (8,55 г) в дистиллированной воде (350 мл). Выпавший осадок отфильтровали, промыли на фильтре

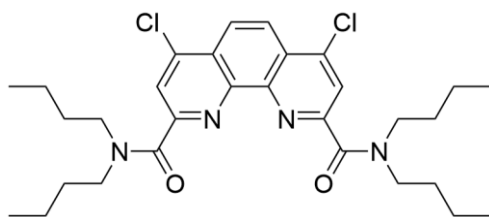
дистиллированной водой (2×250 мл) и высушили до постоянной массы. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии, элюент гексан:EtOAc 4:1, R<sub>f</sub> = 0,4 (гексан:EtOAc 3:2). Выход 80% (9,47г), желтый порошок, T<sub>пл.</sub> 160-162°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, 70°C) δ 7,68 (с, 2H, Phen), 7,48 (с, 2H, Phen), 7,11 (д, J = 6,78 Гц, 4H, Ar), 6,88 (д, J = 6,78 Гц, 4H, Ar), 3,97 (к, J = 6,6 Гц, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 2,23 (м, 4H), 1,35-1,18 (м, 10H), 1,17- 0,92 (м, 12H), 0,77 (т, J = 6,97 Гц, 6H); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, 70°C) δ 166,5, 155,8, 144,6, 142,6, 140,4, 129,3, 126,9, 126,6, 125,7, 119,6, 114,8, 45,1, 35,4, 31,8, 31,2, 28,9, 19,8, 14,1, 13,4; ИК (см<sup>-1</sup>): 2234 (C≡N), 1651, 1646 (C=O).

### **N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>,N<sup>9</sup>,N<sup>9</sup>-Тетрабутил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (13)**



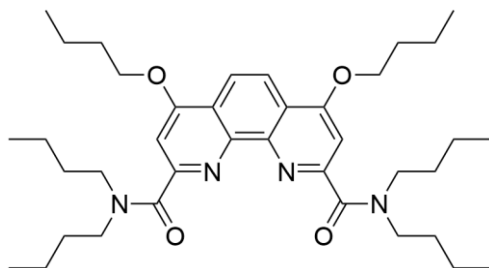
Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [47]

### **N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>,N<sup>9</sup>,N<sup>9</sup>-Тетрабутил-4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (14)**



Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [153]

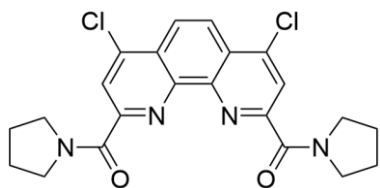
### **4,7-Дибутокси-N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>,N<sup>9</sup>,N<sup>9</sup>-тетрабутил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамид (15)**



К раствору 400 мг (0,72 ммоль) лиганда **(14)** в 4 мл *n*-бутанола добавили 494 мг (3,57 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и перемешивали реакционную смесь при нагревании до 95°C в течение 24 часов. После проведения реакции растворитель упаривали досуха, к твердому остатку добавляли хлористый метилен (10 мл) и промывали водой. Органическую фазу сушили над сульфатом натрия, растворитель упаривали и очищали продукт при помощи колоночной хроматографии. Выход 60% (272 мг), бледно-желтый порошок, T<sub>пл</sub> = 76–80 °C, R<sub>f</sub> = 0.63 (гексан:EtOAc 2:1). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 8,21 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,37 (с, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 4,27 (т, J=6,4 Гц, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 3,76 – 3,67 (м, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 3,59 – 3,50 (м, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 2,01 – 1,88 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,80 – 1,53 (м, 12H, CH<sub>2</sub>), 1,52 – 1,38 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,09 – 0,95 (м, 16H, CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>), 0,65 (т, J=7,3 Гц, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 169,0 (C=O), 162,4, 155,7, 145,4, 121,6, 119,8, 103,6, 68,8 (O-CH<sub>2</sub>), 49,2 (N-CH<sub>2</sub>), 46,9 (N-CH<sub>2</sub>), 31,4 (CH<sub>2</sub>), 31,1 (CH<sub>2</sub>), 30,0 (CH<sub>2</sub>), 20,6 (CH<sub>2</sub>), 20,1 (CH<sub>2</sub>), 19,5 (CH<sub>2</sub>), 14,1 (CH<sub>3</sub>), 14,0 (CH<sub>3</sub>), 13,8 (CH<sub>3</sub>); ИК (см<sup>-1</sup>) 3058, 2958, 2930,

2871 (C-H), 1634 (C=O), 1538, 1552, 1478 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>38</sub>H<sub>59</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> 635,4531, найдено 635,4492.

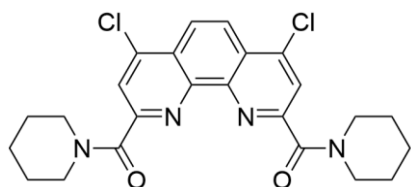
**(4,7-Дихлор-9-(пирролидин-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(пирролидин-1-ил)-метанон (34)**



Выход 82% (3,63 г), желтоватый порошок, T<sub>пл</sub> = 245–247 °С, R<sub>f</sub> = 0,78 (ацетон); ИК (см<sup>-1</sup>) 3095, 3073, 2968, 2878 (C–H), 1634, 1622, 1615 (C=O), 1573, 1522, 1449, 1437, 1416 (C=C, C=N); <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,36 (с, 2H), 8,31 (с, 2H), 4,09 (т, J 6,5 Гц, 4H),

3,74 (т, J 6.5 Гц, 4H), 2,01–1,91 (м, 8H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 164,9, 154,3, 145,2, 143,8, 127,5, 124,4, 124,2, 49,2, 47,3, 26,9, 24,2; HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 443.1037, найдено 443,1034.

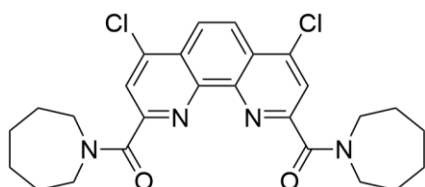
**(4,7-Дихлор-9-(пиперидин-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)-(пиперидин-1-ил)-метанон (35).**



Выход 81% (3,82 г), белый порошок, T<sub>пл</sub> 249–251 °С, R<sub>f</sub> = 0,58 (ацетон : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:4); ИК (см<sup>-1</sup>) 3084, 3043, 2938, 2914, 2843 (C–H), 1634, 1626 (C=O), 1571, 1532, 1456, 1446, 1425 (C=C, C=N); <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,36 (с, 2H), 8,10 (с, 2H), 3,79

(т, J 5,3 Гц, 4H), 3,72 (т, J 5,3 Гц, 4H), 1,82–1,59 (м, 12H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 166,0, 154,5, 145,3, 143,9, 127,3, 124,3, 124,0, 48,7, 43,9, 26,7, 25,7, 24,7; HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 471,1350, найдено 471,1335.

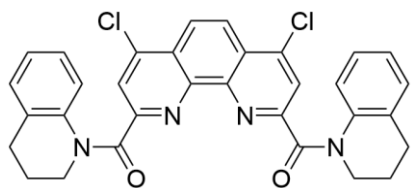
**Азепан-1-ил(9-(азепан-1-илкарбонил)-4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2-ил)метанон (36).**



Выход 82% (4,10 г), белый порошок, T<sub>пл</sub> 238–241 °С, R<sub>f</sub> = 0,53 (ацетон : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:5); ИК (см<sup>-1</sup>) 3037, 2926, 2853 (C–H), 1634, 1631, 1626 (C=O), 1590, 1530, 1456, 1427 (C=C, C=N); <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,38 (с, 2H), 8,11 (с, 2H), 3,82–3,72 (м, 8H),

1,90 (п, J 5,9 Гц, 4H), 1,78 (п, J 5,9 Гц, 4H), 1,71–1,57 (м, 8H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 167,6, 154,9, 145,4, 143,8, 127,3, 124,1, 124,0, 49,9, 47,4, 29,6, 27,6, 27,3, 27,0; HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 499,1663, найдено 499,1662.

**(4,7-Дихлор-9-(1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)-(1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-ил)-метанон (37).**

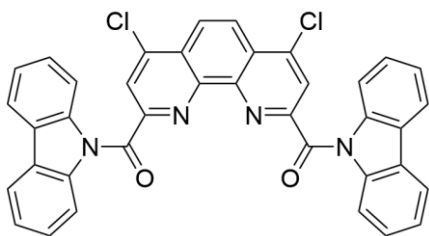


Выход 90% (5,10 г), желтоватый порошок, T<sub>пл</sub> 238–241 °С, R<sub>f</sub> = 0,59 (EtOAc : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 2); ИК (см<sup>-1</sup>) 3061, 3042, 2946, 2885, 2843 (C–H), 1651, 1644, 1640, 1637 (C=O), 1602, 1581, 1571, 1530, 1491, 1450, 1439, 1400 (C=C, C=N); <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц,

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 7,96 (с, 2H), 7,84 (с, 2H), 7,62 (уш.с., 2H), 6,93–6,79 (м, 6H), 3,86–3,78 (м, 4H), 2,49 (т, J

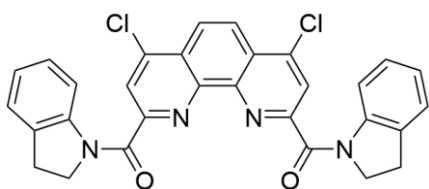
6,8 Гц, 4H), 1,70–1,62 (м, 4H);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  166,9, 155,5, 145,9, 143,3, 139,7, 131,4, 128,9, 127,2, 126,1, 125,3, 124,9, 124,2, 123,8, 46,2, 27,2, 24,1; HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2^+$  567,1350, найдено 567,1349.

**9H-Карбазол-9-ил(9-(9H-карбазол-9-илкарбонил)-4,7-дихлоро-1,10-фенантролин-2-ил)метанон (38).**



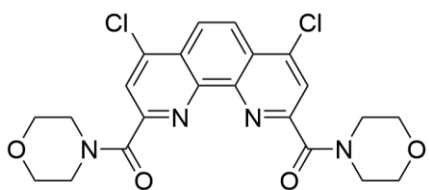
Выход 63% (4,00 г), белый порошок,  $T_{\text{пл}}$  389–393 °С; ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3097, 3061 (C–H), 1674 (C=O), 1527, 1491, 1480, 1444, 1381 (C=C, C=N);  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.:  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,61 (с, 2H), 8,22 (с, 2H), 7,80–7,73 (м, 4H), 7,31 (д, J 8.5 Гц, 4H), 7,16 (тд, J 7,4, 1,1 Гц, 4H), 7,05 (ддд, J 8,5, 7,4, 1,1 Гц, 4H); HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{38}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2^+$  635,1035, найдено 635,1029.

**(4,7-Дихлор-9-(2,3-дигидро-1-H-индол-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(2,3-дигидро-1-H-индол-1-ил)метанон (39).**



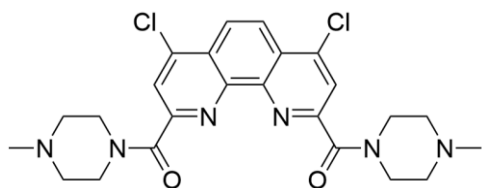
Выход 76% (4,10 г), желтоватый порошок,  $T_{\text{пл}}$  289–290 °С,  $R_f$  = 0.74 (EtOAc :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:10); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3109, 3070, 3053, 2971, 2936, 2862 (C–H), 1634 (C=O), 1597, 1569, 1533, 1481, 1463, 1437, 1403 (C=C, C=N);  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ , 65°C)  $\delta$  8,56 (с, 2H), 8,39 (с, 2H), 8,20 (уш.с., 2H), 7,30 (д, J 7,8 Гц, 2H), 7,22 (уш.с., 2H), 7,08 (т, J 7,8 Гц, 2H), 4,52 (уш.с., 4H), 3,17–3,05 (м, 4H); HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2^+$  539,1045, найдено 539,1045.

**(4,7-Дихлор-9-(морфолин-4-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(морфолин-4-ил)метанон (40).**



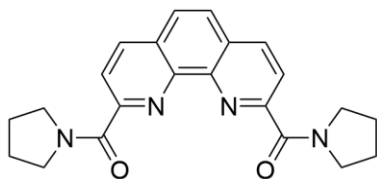
Выход 71% (3,37 г), белый порошок,  $T_{\text{пл}}$  236–238 °С,  $R_f$  = 0,75 (ацетон :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3093, 3026, 2966, 2912, 2852 (C–H), 1644, 1640, 1634, 1634, 1628, (C=O), 1570, 1528, 1475, 1462, 1444, 1427 (C=C, C=N);  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  8,41 (с, 2H), 8,21 (с, 2H), 3,98 (т, J 4,8 Гц, 4H), 3,95 3,83 (м, 8H), 3,75 (т, J 4,8 Гц, 4H);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165,8, 153,5, 145,1, 144,3, 127,6, 124,9, 124,3, 67,3, 67,0, 48,2, 43,3; HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$  475,0935, найдено 475,0928.

**(4,7-Дихлор-9-((4-метилпиперазин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(4-метилпиперазин-1-ил)метанон (41).**



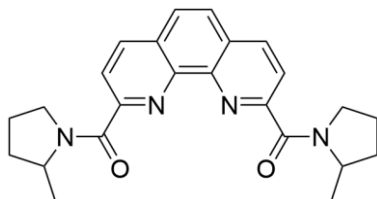
Выход 79% (3,96 г), белый порошок,  $T_{пл}$  235-238 °С; ИК ( $cm^{-1}$ ) 3041, 2973, 2937, 2894, 2860, 2794, 2749 (C-H), 1635 (C=O), 1531, 1460, 1446, 1425 (C=C, C=N);  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,39 (с, 2H), 8,17 (с, 2H), 3,98–3,87 (м, 8H), 2,55 (т, J 5,0 Гц, 4H), 2,42 (т, J 5,0 Гц, 4H), 2,32 (с, 6H);  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  165,8, 153,9, 145,1, 144,1, 127,5, 124,7, 124,2, 55,7, 54,8, 47,5, 46,2, 42,8; HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{24}H_{27}Cl_2N_6O_2^+$  501,1568, найдено 501,1562.

**9-(Пирролидин-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ил(пирролидин-1-ил)-метанон (42)**



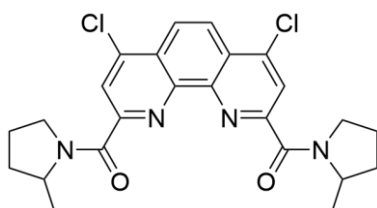
Аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными. [42]

**(2-Метилпирролидин-1-ил)(9-((2-метилпирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)метанон (43)**



Выход 57% (2,29 г), желтоватый порошок,  $T_{пл}$  211-214 °С,  $R_f = 0,24$  (ацетон:гексан 1:2);  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,39-7,80 (м, 6H, CHPhen), 5,68-5,17 (м, 1H, CH), 4,55-3,65 (м, 4H,  $CH_2 + 1H$ , CH), 2,33-1,60 (м, 8H,  $CH_2$ ), 1,47-0,81 (м, 6H,  $CH_3$ );  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  166,4-165,9 (CO), 154,7-154,0, 144,8-144,4, 137,2-136,9, 129,4-129,2, 127,5-127,4, 123,7-123,2 (Phen), 54,6-53,9 (CH), 49,6-49,3, 47,3-46,9, 34,2-33,8, 32,3-32,1, 25,2-24,8, 22,0-21,7 ( $CH_2$  и  $CH_3$ ), 19,7 19,5 ( $CH_3$ ); ИК ( $cm^{-1}$ ) 3066, 3037, 2965, 2896, 2868 (C-H), 1616 (C=O), 1546, 1505, 1455, 1418, 1398 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{24}H_{27}N_4O_2^+$  403,2129, найдено 403,2130.

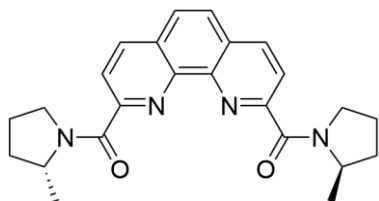
**(4,7-Дихлор-9-((2-метилпирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(2-метилпирролидин-1-ил)метанон (44).**



Выход 60% (2,83 г), желтоватый порошок,  $T_{пл}$  225-227 °С,  $R_f = 0,67$  (ацетон:гексан 1:2);  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,43-8,22 (м, 4H, CH), 5,65-5,20 (м, 2H, CH), 4,55-1,60 (м, 12H,  $CH_2$ ), 1,46-0,87 (м, 6H,  $CH_3$ );  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  165,2-164,4 (CO), 154,9-154,1, 144,8-144,3, 145,4-145,3, 143,9-143,7, 127,6-127,4, 124,5-124,1 (Phen), 54,8-54,1 (CH), 49,6 49,4, 47,5-47,2, 34,1-33,8, 32,3-32,1, 25,1-24,9 ( $CH_2$ ), 22,0-21,7 ( $CH_3$  и  $CH_2$ ), 19,7-19,5 ( $CH_3$ ); ИК ( $cm^{-1}$ ) 3071, 3042, 2966, 2880 (C-H), 1622 (C=O), 1570, 1529, 1455, 1448, 1415 (C=C,

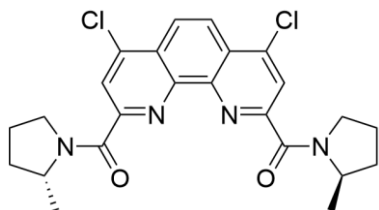
C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 471,1349, найдено 471,1343.

**(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис((R)-2-метилпирролидин-1-ил)метанон (53)**



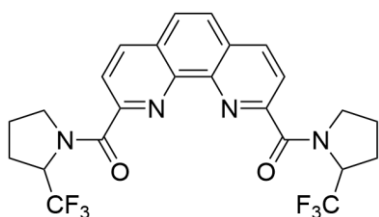
Выход 81% (3,25 г), желтоватый порошок, R<sub>f</sub> = 0,24 (ацетон:гексан 1:2); <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 8,37 – 8,29, 8,26 – 8,19, 8,18 – 8,09, 7,89 – 7,80 (м, 6H, Phen), 5,69 – 5,54, 5,26 – 5,18, 4,57 – 4,41 (м, 2H, CH), 4,34 – 4,23, 4,19 – 4,07, 4,05 – 3,95, 3,90 – 3,70 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,27 – 1,81, 1,79 – 1,61 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,44 – 1,37, 1,07 – 0,97 (м, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 166,4, 166,1, 165,8, 165,8 (C=O), 154,6, 154,3, 154,2, 153,9 (Phen), 144,7, 144,5, 144,4, 144,3 (Phen), 136,9, 136,9, 136,8, 136,8 (Phen), 129,2, 129,2, 129,2, 129,1 (Phen), 127,4, 127,4, 127,3, 127,3 (Phen), 123,5, 123,3, 123,2 (Phen), 54,4, 54,3, 54,2, 54,2 (CH), 49,4, 49,3, 47,1, 46,8 (CH<sub>2</sub>), 33,8, 33,8, 32,0, 32,0 (CH<sub>2</sub>), 24,9, 24,7, 21,8, 21,7 (CH<sub>2</sub>), 21,7, 21,6, 19,5, 19,4 (CH<sub>3</sub>); ИК (см<sup>-1</sup>) 3065, 3036, 2963 (C-H), 1616 (C=O), 1544, 1503, 1453, 1416 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 403,2129, найдено 403,2132.

**(4,7-Дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис((R)-2-метилпирролидин-1-ил)метанон (54)**



Выход 70% (3,30 г), желтоватый порошок, R<sub>f</sub> = 0,67 (ацетон:гексан 1:2); <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 8,45 – 8,30 (м, 4H, Phen), 5,69 – 5,62, 5,38 – 5,33, 4,59 – 4,46 (м, 2H, CH), 4,36 – 4,29, 4,15 – 4,02, 3,92 – 3,78 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,26 – 1,99, 1,98 – 1,89, 1,84 – 1,69 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,46 – 1,41, 1,11 – 1,05 (м, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 165,0, 164,9, 164,6, 164,4 (C=O), 154,8, 154,5, 154,3, 154,0 (Phen), 145,4, 145,2, 143,7, 143,7 (Phen), 127,5, 127,4, 124,4, 124,4 (Phen), 124,2, 124,2, 124,1, 124,1 (Phen), 54,6, 54,4, 54,4 (CH), 49,5, 49,3, 47,4, 47,2 (CH<sub>2</sub>), 33,9, 33,9, 32,1, 32,0 (CH<sub>2</sub>), 24,9, 24,8, 21,8, 21,8 (CH<sub>2</sub>), 21,7, 21,7, 19,5, 19,5 (CH<sub>3</sub>); ИК (см<sup>-1</sup>) 3069, 3040, 2968 (C-H), 1622 (C=O), 1568, 1527, 1453, 1446 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 471,1349, найдено 471,1346.

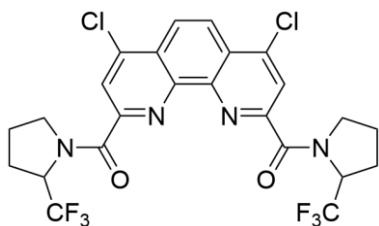
**(2-(Трифторметил)пирролидин-1-ил)(9-((2-(трифторметил)пирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)метанон (45).**



Выход 75% (3,83 г), белый порошок, T<sub>пл.</sub> 190–195 °C, R<sub>f</sub> 0,35 (гексан:ацетон 2:1); <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,46–8,32 (м, 2H, PhenCH), 8,32–8,11 (м, 2H, PhenCH), 7,92–7,77 (м, 2H, PhenCH), 7,22–5,11 (м, 2H, CH), 4,85–3,00 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,62–1,87 (м, 8H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 168,2–165,5 (CO), 152,8–151,9, 143,9–143,2, 137,3–136,4, 129,3–129,0, 127,4–127,2, 123,8–123,2 (Phen), 57,7–56,7 (CH), 50,2–47,1, 27,1–26,3, 24,3–24,0,

21,0–20,8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2986, 2898 (C–H), 1646 (C=O), 1583, 1552, 1502, 1446 (C=C, C=N); HRMS(ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_2^+$  511,1563, найдено 511,1558.

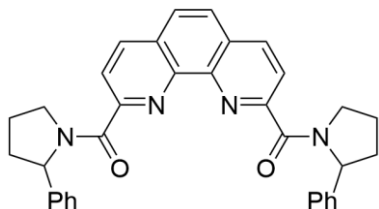
**(4,7-Дихлор-9-((2-(трифторметил)пирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)(2-(трифторметил)пирролидин-1-ил)метанон (46).**



Выход 67% (3,88 г), белый порошок,  $T_{\text{пл.}}$  239–248 °C,  $R_f$  0,39 (гексан:ацетон 7:3);  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,54–8,20 (м, 4H, PhenCH), 7,13–5,08 (м, 2H, CH), 4,82–2,96 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,70–1,88 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167,1–164,1 (CO), 153,1–152,2, 144,9–143,2, 127,5–127,3, 124,6–123,9 (Phen), 57,7–

56,8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 50,2–47,3, 27,1–26,4, 24,3–23,9, 21,0–20,7 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2989, 2893 (C–H), 1651, 1608 (C=O), 1572, 1533, 1445, 1408 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_2^+$  579,0784, найдено 579,0791.

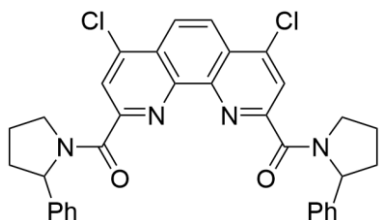
**(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис((2-фенилпирролидин-1-ил)метанон (47)**



Выход 73% (3,85 г), желтоватый порошок,  $T_{\text{пл.}}$  185–195°C; ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3056, 3028, 2974, 2961, 2885 (C–H), 1634, 1621 (C=O), 1586, 1548, 1494, 1452, 1422 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2^+$  527,2442, найдено 527,2434.

Данные спектроскопии ЯМР приведены для индивидуальных диастереомерных форм **47rac** и **47meso**.

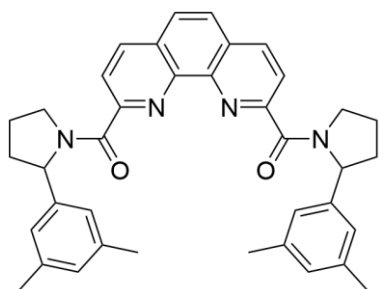
**(4,7-Дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис((2-фенилпирролидин-1-ил)метанон (48)**



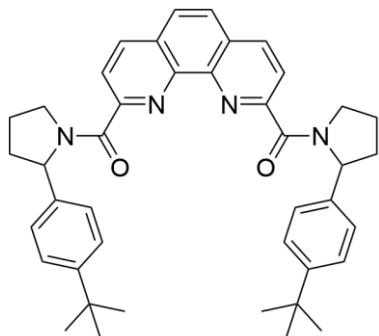
Выход 70% (4,17 г), желтоватый порошок,  $T_{\text{пл.}}$  232–238°C; ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3063, 3024, 2962, 2953, 2889 (C–H), 1637, 1624 (C=O), 1571, 1531, 1495, 1449, 1413 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{O}_2^+$  595,1662, найдено 595,1678. Данные спектроскопии ЯМР приведены для

индивидуальных диастереомерных форм **48rac** и **48meso**.

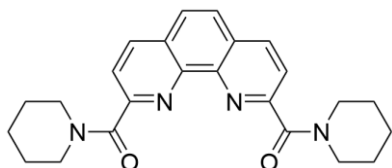
**(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис(2-(3,5-диметилфенил)пирролидин-1-ил)метанон (49)**



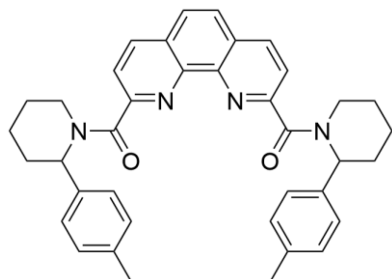
Выход 75% (4,37 г), белый порошок,  $T_{\text{пл.}}$  182–191°C; ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3006, 2963, 2919 (C–H), 1634, 1627 (C=O), 1550, 1456, 1424, 1400 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_2^+$  583,3068, найдено 583,3063. Данные спектроскопии ЯМР приведены для индивидуальных диастереомерных форм **50rac** и **50meso**.

**(1,10-Фенантроин-2,9-диил)бис(2-(4-(*трет*-бутил)фенил)пирролидин-1-ил)метанон (50)**

Выход 83% (5,30 г), белый порошок,  $T_{пл.}$  179-187°C; ИК ( $cm^{-1}$ ) 2962, 2903, 2869 (C-H), 1633 (C=O), 1549, 1451, 1418, 1398 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[M+Na]^+$  рассчитано для  $C_{42}H_{46}NaN_4O_2^+$  661,3513, найдено 661,3523. Данные спектроскопии ЯМР приведены для индивидуальных диастереомерных форм **51rac** и **51meso**.

**(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис(пиперидин-1-илметанон) (51)**

Выход 68% (1,09 г), белый порошок,  $T_{пл.}$  256-258°C;  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,32 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H), 7,98 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H), 7,82 (с, 2H), 3,84 – 3,78 (м, 4H), 3,77 – 3,71 (м, 4H), 1,79 – 1,67 (м, 8H), 1,67 – 1,58 (м, 4H);  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 166,9 (C=O), 153,8 (Phen), 144,0 (Phen), 136,7 (Phen), 128,6 (Phen), 126,8 (Phen), 123,0 (Phen), 48,2 ( $CH_2$ ), 43,2 ( $CH_2$ ), 26,2 ( $CH_2$ ), 25,2 ( $CH_2$ ), 24,3 ( $CH_2$ ); ИК ( $cm^{-1}$ ) 2938, 2918, 2852 (C-H), 1622 (C=O), 1469, 1444 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{24}H_{27}O_2N_4^+$  403,2129, найдено 403,2107.

**(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис(2-(*n*-толил)пиперидин-1-ил)метанон (52)**

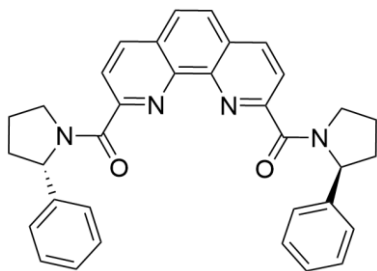
Выход 79% (1,84 г), белый порошок,  $T_{пл.}$  175-185°C;  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,51 – 7,61 (м, 6H, Phen), 7,53 – 6,97 (м, 8H, Tol), 6,35 – 5,49 (м, 2H,  $CH_2$ ), 4,65 – 4,85 (м, 1H, CH), 4,53 – 3,06 (м, 2H,  $CH_2$ ), 3,03 – 2,76 (м, 1H, CH), 2,70 – 1,42 (м, 18H,  $CH_2 + CH_3$ );  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 169,2 – 168,2 (C=O), 154,6 – 153,3 (Phen), 144,8 – 144,6 (tol), 137,0 – 135,9 (Phen), 129,4 (Phen), 129,0 – 128,9 (tol), 127,2 – 127,0 (Phen), 126,8 (tol), 126,5 – 126,2 (tol), 123,4 – 122,6 (Phen), 56,7 – 56,3 (CH), 51,5-51,4 (CH), 44,1-43,7 ( $CH_2$ ), 38,8-38,6 ( $CH_2$ ), 28,6 – 25,3 ( $CH_2$ ), 21,1 – 20,7 ( $CH_3$ ), 20,0 – 19,5 ( $CH_2$ ); ИК ( $cm^{-1}$ ) 2935, 2860 (C-H), 1618 (C=O), 1546, 1513, 1446, 1423 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[M+Na]^+$  рассчитано для  $C_{38}H_{38}N_4NaO_2^+$  605,2887, найдено 605,2887;  $[2M+Na]^+$  рассчитано для  $C_{76}H_{76}N_8NaO_4^+$  1187,5882, найдено 1187,5881.

**Методика разделения диастереомеров**

Разделение диастереомеров **47-50** проводили с использованием препаративного хроматографа Serabean Machine T (Китай). Хроматографическую колонку, содержащую 25 г силикагеля (40-63 мкм, 60 Å), уравнивали смесью Гексан:ТГФ в объемном соотношении 97:3. Затем в колонку загружали 200 мг неразделенного лиганда. Элюирование проводили со

скоростью потока 10 мл/мин, с градиентом элюента Гексан:ТГФ 97:3 – 82:18 – 67:33. Анализ проводили с помощью УФ-детектора, работающего на длине волны 254 нм.

#### 47rac



$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 8,33 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen<sup>4,7</sup>), 8,28 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen<sup>3,8</sup>), 8,07 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen<sup>4,7</sup>), 7,89 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen<sup>3,8</sup>), 7,79 (д,  $J = 8,8$  Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,71 (д,  $J = 8,8$  Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,48 – 7,38 (м, 4H, Ph<sup>2</sup>), 7,34 – 7,27 (м, 4H, Ph<sup>3</sup>), 7,24 – 7,17 (м, 2H, Ph<sup>4</sup>), 5,59 – 5,52 (м, 2H, CH<sub>2</sub><sup>α</sup>), 5,08 – 5,00 (м, 1H, CH<sub>2</sub><sup>δ</sup>), 4,93 – 4,85 (м, 1H, CH<sub>2</sub><sup>δ</sup>), 4,54 – 4,45 (м, 1H, CH<sub>2</sub><sup>δ</sup>), 4,31 – 4,22 (м, 1H, CH<sub>2</sub><sup>δ</sup>), 2,58 – 2,37 (м, 2H, CH<sub>2</sub><sup>γ</sup>), 2,24 – 1,92 (м, 6H, CH<sub>2</sub><sup>β,γ</sup>);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 166,9 (C=O), 166,2 (C=O), 153,6 (Phen<sup>2,9</sup>), 144,1 (Phen<sup>1',10'</sup>), 143,9 (Phen<sup>1',10'</sup>), 143,3 (Ph<sup>1</sup>), 143,2 (Ph<sup>1</sup>), 137,0 (Phen<sup>4,7</sup>), 136,6 (Phen<sup>4,7</sup>), 129,4 (Phen<sup>4',6'</sup>), 128,9 (Phen<sup>4',6'</sup>), 128,5 (Ph<sup>3</sup>), 128,5 (Ph<sup>3</sup>), 127,5 (Phen<sup>5,6</sup>), 127,2 (Phen<sup>5,6</sup>), 126,8 (Ph<sup>4</sup>), 126,8 (Ph<sup>4</sup>), 125,5 (Ph<sup>2</sup>), 125,5 (Ph<sup>2</sup>), 123,8 (Phen<sup>3,8</sup>), 123,2 (Phen<sup>3,8</sup>), 62,2 (C<sup>α</sup>), 62,0 (C<sup>α</sup>), 51,0 (C<sup>δ</sup>), 50,9 (C<sup>δ</sup>), 34,4 (C<sup>γ</sup>), 34,3 (C<sup>γ</sup>), 25,1 (C<sup>β</sup>), 25,1 (C<sup>β</sup>);

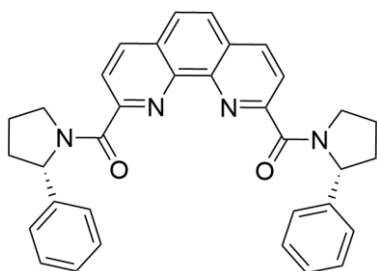
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **B**)  $\delta$ , м.д.: 8,36 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H, Phen<sup>4,7</sup>), 8,30 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 7,89 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 6,99 – 6,91 (м, 4H, Ph<sup>2</sup>), 6,91 – 6,84 (м, 8H, Ph<sup>3,4</sup> + CH<sub>2</sub><sup>α</sup>), 4,20 – 4,12 (м, 4H, CH<sub>2</sub><sup>δ</sup>), 2,58 – 2,48 (м, 2H, CH<sub>2</sub><sup>γ</sup>), 2,24 – 1,92 (м, 6H, CH<sub>2</sub><sup>β,γ</sup>);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **B**)  $\delta$ , м.д.: 166,3 (C=O), 153,5 (Phen<sup>2,9</sup>), 144,6 (Ph<sup>1</sup>), 144,4 (Phen<sup>1',10'</sup>), 136,8 (Phen<sup>4,7</sup>), 129,4 (Phen<sup>4',6'</sup>), 128,1 (Ph<sup>3</sup>), 127,6 (Phen<sup>5,6</sup>), 126,4 (Ph<sup>4</sup>), 125,7 (Ph<sup>2</sup>), 123,7 (Phen<sup>3,8</sup>), 62,6 (C<sup>α</sup>), 48,8 (C<sup>δ</sup>), 37,2 (C<sup>γ</sup>), 22,4 (C<sup>β</sup>);

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **C**)  $\delta$ , м.д.: 8,02 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H, Phen<sup>4,7</sup>), 7,83 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 7,61 (с, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 6,99 – 6,91 (м, 4H, Ph<sup>2</sup>), 6,91 – 6,84 (м, 6H, Ph<sup>3,4</sup>), 6,77 – 6,72 (м, 2H, CH<sub>2</sub><sup>α</sup>), 4,20 – 4,03 (м, 4H, CH<sub>2</sub><sup>δ</sup>), 2,68 – 2,58 (м, 2H, CH<sub>2</sub><sup>γ</sup>), 2,24 – 1,92 (м, 6H, CH<sub>2</sub><sup>β,γ</sup>);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **C**)  $\delta$ , м.д.: 166,7 (C=O), 153,4 (Phen<sup>2,9</sup>), 144,4 (Ph<sup>1</sup>), 143,5 (Phen<sup>1',10'</sup>), 136,6 (Phen<sup>4,7</sup>), 128,8 (Phen<sup>4',6'</sup>), 128,0 (Ph<sup>3</sup>), 127,5 (Phen<sup>5,6</sup>), 126,4 (Ph<sup>4</sup>), 125,9 (Ph<sup>2</sup>), 123,0 (Phen<sup>3,8</sup>), 62,9 (C<sup>α</sup>), 48,7 (C<sup>δ</sup>), 37,1 (C<sup>γ</sup>), 22,3 (C<sup>β</sup>).

#### 47meso



$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 8,33 (м, 2H, Phen<sup>4,7,3,8</sup>), 8,05 (д,  $J = 8,2$  Гц, 1H, Phen<sup>4,7</sup>), 7,80 (д,  $J = 8,8$  Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,79 (д, 1H,  $J = 8,2$  Гц, 1H, Phen<sup>3,8</sup>), 7,72 (д,  $J = 8,8$  Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,48 – 7,29 (м, 8H, Ph<sup>2,3</sup>), 7,28 – 7,18 (м, 2H, Ph<sup>4</sup>), 7,48 – 7,29 (м, 8H, Ph<sup>2,3</sup>), 5,61 – 5,52 (м, 2H, CH<sub>2</sub><sup>α</sup>), 4,93 – 4,81 (м, 2H, CH<sub>2</sub><sup>δ</sup>), 4,55 – 4,45 (м, 1H, CH<sub>2</sub><sup>δ</sup>), 4,41 – 4,32 (м, 1H, CH<sub>2</sub><sup>δ</sup>), 2,50 – 2,34 (м, 2H, CH<sub>2</sub><sup>γ</sup>), 2,25 – 1,92 (м, 6H, CH<sub>2</sub><sup>β,γ</sup>);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 167,2 (C=O), 165,9 (C=O), 154,1 ( $\text{Phen}^{2,9}$ ), 153,6 ( $\text{Phen}^{2,9}$ ), 144,2 ( $\text{Phen}^{1',10'}$ ), 143,9 ( $\text{Phen}^{1',10'}$ ), 143,1 ( $\text{Ph}^1$ ), 142,9 ( $\text{Ph}^1$ ), 137,0 ( $\text{Phen}^{4,7}$ ), 136,8 ( $\text{Phen}^{4,7}$ ), 129,4 ( $\text{Phen}^{4',6'}$ ), 129,0 ( $\text{Phen}^{4',6'}$ ), 128,5 ( $\text{Ph}^3$ ), 128,5 ( $\text{Ph}^3$ ), 127,6 ( $\text{Phen}^{5,6}$ ), 127,2 ( $\text{Phen}^{5,6}$ ), 126,9 ( $\text{Ph}^4$ ), 126,8 ( $\text{Ph}^4$ ), 125,8 ( $\text{Ph}^2$ ), 125,5 ( $\text{Ph}^2$ ), 123,9 ( $\text{Phen}^{3,8}$ ), 123,1 ( $\text{Phen}^{3,8}$ ), 62,5 ( $\text{C}^\alpha$ ), 62,1 ( $\text{C}^\alpha$ ), 50,9 ( $\text{C}^\delta$ ), 50,7 ( $\text{C}^\delta$ ), 34,2 ( $\text{C}^\gamma$ ), 34,1 ( $\text{C}^\gamma$ ), 25,2 ( $\text{C}^\beta$ ), 25,0 ( $\text{C}^\beta$ );

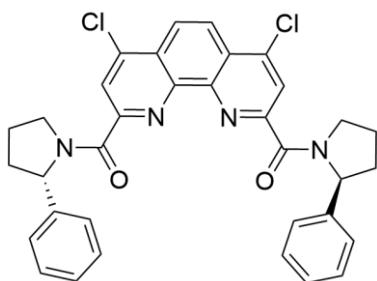
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **B**)  $\delta$ , м.д.: 8,36 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2H,  $\text{Phen}^{4,7}$ ), 8,30 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2H,  $\text{Phen}^{3,8}$ ), 7,89 (с, 2H,  $\text{Phen}^{5,6}$ ), 6,99 – 6,81 (м, 10H, Ph), 6,45 – 6,39 (м, 2H,  $\text{CH}_2^\alpha$ ), 4,20 – 4,00 (м, 4H,  $\text{CH}_2^\delta$ ), 2,79 – 2,65 (м, 2H,  $\text{CH}_2^\gamma$ ), 2,25 – 1,92 (м, 6H,  $\text{CH}_2^{\beta,\gamma}$ );

$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **B**)  $\delta$ , м.д.: 166,0 (C=O), 153,6 ( $\text{Phen}^{2,9}$ ), 144,5 ( $\text{Phen}^{1',10'}$ ), 144,0 ( $\text{Ph}^1$ ), 136,9 ( $\text{Phen}^{4,7}$ ), 129,4 ( $\text{Phen}^{4',6'}$ ), 128,2 ( $\text{Ph}^3$ ), 127,6 ( $\text{Phen}^{5,6}$ ), 126,8 ( $\text{Ph}^4$ ), 125,7 ( $\text{Ph}^2$ ), 123,7 ( $\text{Phen}^{3,8}$ ), 62,3 ( $\text{C}^\alpha$ ), 47,9 ( $\text{C}^\delta$ ), 36,7 ( $\text{C}^\gamma$ ), 22,5 ( $\text{C}^\beta$ );

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **C**)  $\delta$ , м.д.: 8,02 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H,  $\text{Phen}^{4,7}$ ), 7,67 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H,  $\text{Phen}^{3,8}$ ), 7,66 (с, 2H,  $\text{Phen}^{5,6}$ ), 6,99 – 6,81 (м, 10H, Ph), 6,63 – 6,57 (м, 2H,  $\text{CH}_2^\alpha$ ), 4,20 – 4,00 (м, 4H,  $\text{CH}_2^\delta$ ), 2,61 – 2,50 (м, 2H,  $\text{CH}_2^\gamma$ ), 2,25 – 1,92 (м, 6H,  $\text{CH}_2^{\beta,\gamma}$ );

$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **C**)  $\delta$ , м.д.: 167,8 (C=O), 154,6 ( $\text{Phen}^{2,9}$ ), 144,3 ( $\text{Ph}^1$ ), 143,5 ( $\text{Phen}^{1',10'}$ ), 137,0 ( $\text{Phen}^{4,7}$ ), 129,0 ( $\text{Phen}^{4',6'}$ ), 128,1 ( $\text{Ph}^3$ ), 127,1 ( $\text{Phen}^{5,6}$ ), 126,5 ( $\text{Ph}^4$ ), 125,7 ( $\text{Ph}^2$ ), 123,1 ( $\text{Phen}^{3,8}$ ), 62,3 ( $\text{C}^\alpha$ ), 48,4 ( $\text{C}^\delta$ ), 36,9 ( $\text{C}^\gamma$ ), 22,5 ( $\text{C}^\beta$ ).

#### 48rac



$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 8,41 (с, 1H,  $\text{Phen}^{3,8}$ ), 8,35 (д,  $J = 9,4$  Гц, 1H,  $\text{Phen}^{5,6}$ ), 8,27 (д,  $J = 9,4$  Гц, 1H,  $\text{Phen}^{5,6}$ ), 8,01 (с, 1H,  $\text{Phen}^{3,8}$ ), 7,47 – 7,41 (м, 2H,  $\text{Ph}^2$ ), 7,40 – 7,35 (м, 2H,  $\text{Ph}^2$ ), 7,33 – 7,27 (м, 4H,  $\text{Ph}^3$ ), 7,25 – 7,18 (м, 2H,  $\text{Ph}^4$ ), 5,58 – 5,50 (м, 2H,  $\text{CH}^\alpha$ ), 5,02 – 4,85 (м, 2H,  $\text{CH}_2^\delta$ ), 4,40 – 4,31 (м, 1H,  $\text{CH}_2^\delta$ ), 4,25 – 4,19 (м, 1H,  $\text{CH}_2^\delta$ ), 2,58 – 2,47 (м, 1H,  $\text{CH}_2^\gamma$ ), 2,47 – 2,38 (м, 1H,  $\text{CH}_2^\gamma$ ), 2,25 – 1,93 (м, 6H,  $\text{CH}_2^{\beta,\gamma}$ );

$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 165,6 (C=O), 165,1 (C=O), 153,9 ( $\text{Phen}^{2,9}$ ), 153,8 ( $\text{Phen}^{2,9}$ ), 145,1 ( $\text{Phen}^{1',10'}$ ), 144,9 ( $\text{Phen}^{1',10'}$ ), 143,7 ( $\text{Phen}^{4,7}$ ), 143,3 ( $\text{Phen}^{4,7}$ ), 142,9 ( $\text{Ph}^1$ ), 142,9 ( $\text{Ph}^1$ ), 128,6 ( $\text{Ph}^3$ ), 128,5 ( $\text{Ph}^3$ ), 127,6 ( $\text{Phen}^{4',6'}$ ), 127,1 ( $\text{Phen}^{4',6'}$ ), 126,9 ( $\text{Ph}^4$ ), 126,9 ( $\text{Ph}^4$ ), 125,5 ( $\text{Ph}^2$ ), 125,5 ( $\text{Ph}^2$ ), 124,4 ( $\text{Phen}^{3,8}$ ), 124,2 ( $\text{Phen}^{5,6}$ ), 124,0 ( $\text{Phen}^{5,6}$ ), 123,9 ( $\text{Phen}^{3,8}$ ), 62,3 ( $\text{C}^\alpha$ ), 62,1 ( $\text{C}^\alpha$ ), 51,0 ( $\text{C}^\delta$ ), 50,8 ( $\text{C}^\delta$ ), 34,3 ( $\text{C}^\gamma$ ), 34,2 ( $\text{C}^\gamma$ ), 25,2 ( $\text{C}^\beta$ ), 25,1 ( $\text{C}^\beta$ );

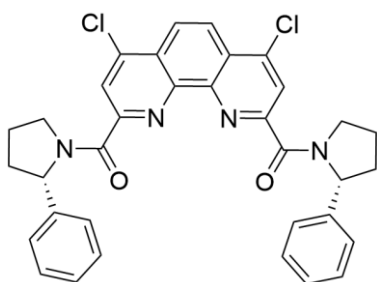
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **B**)  $\delta$ , м.д.: 8,44 (с, 2H,  $\text{Phen}^{5,6}$ ), 8,40 (с, 2H,  $\text{Phen}^{3,8}$ ), 6,97 – 6,89 (м, 10H, Ph), 6,89 – 6,82 (м, 2H,  $\text{CH}^\alpha$ ), 4,10 – 4,02 (м, 4H,  $\text{CH}_2^\delta$ ), 2,58 – 2,47 (м, 2H,  $\text{CH}_2^\gamma$ ), 2,25 – 1,93 (м, 6H,  $\text{CH}_2^{\beta,\gamma}$ );

$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **B**)  $\delta$ , м.д.: 165,1 (C=O), 153,9 (Phen $^{2,9}$ ), 145,3 (Phen $^{1',10'}$ ), 144,3 (Ph $^1$ ), 143,6 (Phen $^{4,7}$ ), 128,2 (Ph $^3$ ), 127,6 (Phen $^{4',6'}$ ), 126,6 (Ph $^4$ ), 125,6 (Ph $^2$ ), 124,6 (Phen $^{3,8}$ ), 124,3 (Phen $^{5,6}$ ), 62,7 (C $^\alpha$ ), 48,9 (C $^\delta$ ), 37,2 (C $^\gamma$ ), 22,3 (C $^\beta$ );

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **C**)  $\delta$ , м.д.: 8,16 (с, 2H, Phen $^{5,6}$ ), 7,97 (с, 2H, Phen $^{3,8}$ ), 6,97 – 6,89 (м, 10H, Ph), 6,79 – 6,69 (м, 2H, CH $^\alpha$ ), 4,19 – 4,10 (м, 4H, CH $_2^\delta$ ), 2,67 – 2,58 (м, 2H, CH $_2^\gamma$ ), 2,25 – 1,93 (м, 6H, CH $_2^{\beta,\gamma}$ );

$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **C**)  $\delta$ , м.д.: 165,7 (C=O), 153,7 (Phen $^{2,9}$ ), 144,9 (Phen $^{1',10'}$ ), 144,1 (Ph $^1$ ), 143,0 (Phen $^{4,7}$ ), 128,1 (Ph $^3$ ), 126,9 (Phen $^{4',6'}$ ), 126,7 (Ph $^4$ ), 125,7 (Ph $^2$ ), 123,8 (Phen $^{5,6}$ ), 123,7 (Phen $^{3,8}$ ), 63,0 (C $^\alpha$ ), 49,0 (C $^\delta$ ), 37,2 (C $^\gamma$ ), 22,2 (C $^\beta$ ).

#### 48meso



$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 8,44 (с, 1H, Phen $^{3,8}$ ), 8,36 (д, J = 9,4 Гц, 1H, Phen $^{5,6}$ ), 8,28 (д, J = 9,4 Гц, 1H, Phen $^{5,6}$ ), 7,87 (с, 1H, Phen $^{3,8}$ ), 7,46 – 7,19 (м, 10H, Ph), 5,61 – 5,50 (м, 2H, CH $^\alpha$ ), 4,82 – 4,71 (м, 2H, CH $_2^\delta$ ), 4,62 – 4,52 (м, 1H, CH $_2^\delta$ ), 4,40 – 4,29 (м, 1H, CH $_2^\delta$ ), 2,46 – 2,36 (м, 1H, CH $_2^\gamma$ ), 2,25 – 1,93 (м, 7H, CH $_2^\gamma$ );

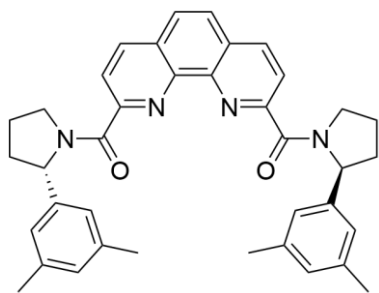
$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 166,0 (C=O), 164,6 (C=O), 154,4 (Phen $^{2,9}$ ), 153,9 (Phen $^{2,9}$ ), 145,2 (Phen $^{1',10'}$ ), 145,0 (Phen $^{1',10'}$ ), 143,7 (Phen $^{4,7}$ ), 143,3 (Phen $^{4,7}$ ), 142,7 (Ph $^1$ ), 142,6 (Ph $^1$ ), 128,6 (Ph $^3$ ), 128,6 (Ph $^3$ ), 127,5 (Phen $^{4',6'}$ ), 127,1 (Phen $^{4',6'}$ ), 127,0 (Ph $^4$ ), 126,9 (Ph $^4$ ), 125,7 (Ph $^2$ ), 125,5 (Ph $^2$ ), 124,6 (Phen $^{3,8}$ ), 124,2 (Phen $^{5,6}$ ), 123,9 (Phen $^{5,6}$ ), 123,8 (Phen $^{3,8}$ ), 62,6 (C $^\alpha$ ), 62,2 (C $^\alpha$ ), 50,8 (C $^\delta$ ), 50,6 (C $^\delta$ ), 34,1 (C $^\gamma$ ), 34,0 (C $^\gamma$ ), 25,0 (C $^\beta$ ), 24,9 (C $^\beta$ );

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **B**)  $\delta$ , м.д.: 8,44 (с, 2H, Phen $^{5,6}$ ), 8,41 (с, 2H, Phen $^{3,8}$ ), 7,06 – 6,78 (м, 10H, Ph), 6,34 – 6,29 (м, 2H, CH $^\alpha$ ), 4,18 – 4,00 (м, 4H, CH $_2^\delta$ ), 2,77 – 2,64 (м, 2H, CH $_2^\gamma$ ), 2,25 – 1,93 (м, 6H, CH $_2^{\beta,\gamma}$ );

$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **B**)  $\delta$ , м.д.: 164,9 (C=O), 153,9 (Phen $^{2,9}$ ), 145,4 (Phen $^{1',10'}$ ), 143,6 (Ph $^1$ ), 143,7 (Phen $^{4,7}$ ), 128,4 (Ph $^3$ ), 127,6 (Phen $^{4',6'}$ ), 126,8 (Ph $^4$ ), 125,6 (Ph $^2$ ), 124,5 (Phen $^{3,8}$ ), 124,3 (Phen $^{5,6}$ ), 62,4 (C $^\alpha$ ), 48,0 (C $^\delta$ ), 36,7 (C $^\gamma$ ), 22,5 (C $^\beta$ );

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **C**)  $\delta$ , м.д.: 8,23 (с, 2H, Phen $^{5,6}$ ), 7,76 (с, 2H, Phen $^{3,8}$ ), 7,06 – 6,78 (м, 10H, Ph), 6,51 – 6,45 (м, 2H, CH $^\alpha$ ), 4,18 – 4,00 (м, 4H, CH $_2^\delta$ ), 2,57 – 2,47 (м, 2H, CH $_2^\gamma$ ), 2,25 – 1,93 (м, 6H, CH $_2^{\beta,\gamma}$ );

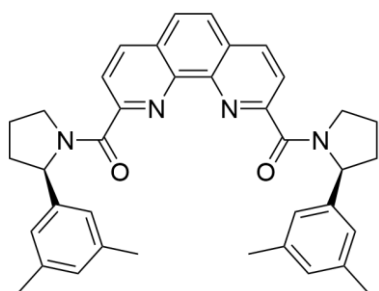
$^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **C**)  $\delta$ , м.д.: 166,6 (C=O), 154,9 (Phen $^{2,9}$ ), 144,6 (Phen $^{1',10'}$ ), 143,9 (Ph $^1$ ), 143,6 (Phen $^{4,7}$ ), 128,2 (Ph $^3$ ), 127,2 (Phen $^{4',6'}$ ), 127,0 (Ph $^4$ ), 125,6 (Ph $^2$ ), 123,9 (Phen $^{3,8}$ ), 123,8 (Phen $^{5,6}$ ), 62,5 (C $^\alpha$ ), 48,5 (C $^\delta$ ), 37,0 (C $^\gamma$ ), 22,5 (C $^\beta$ ).

**49rac**

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 8,05 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen), 8,01 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen), 7,84 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen), 7,81 (д,  $J = 8,8$  Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,79 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen), 7,74 (д,  $J = 8,8$  Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,01 (с, 2H, Ph), 6,67 – 6,62 (м, 1H, CH), 6,59 – 6,53 (м, 2H, Ph), 6,49 (с, 2H, Ph), 5,49 – 5,39 (м, 1H, CH), 4,86 – 4,76 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4,74 – 4,62 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4,21 – 4,03 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,64 – 2,33 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,21 – 1,89 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ );

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **B**)  $\delta$ , м.д.: 8,38-8,30 (м, 4H, Phen), 7,64 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 6,85 (с, 2H, Ph), 6,59 – 6,53 (м, 2H, CH), 6,47 (с, 2H, Ph), 6,44 (с, 2H, Ph), 4,21 – 4,03 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,21 – 1,89 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ );

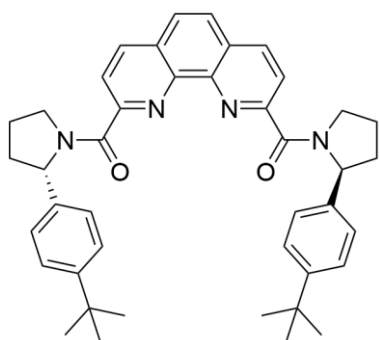
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **C**)  $\delta$ , м.д.: 8,38 – 8,30 (м, 4H, Phen), 7,89 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 6,98 (с, 4H, Ph), 6,85 (с, 2H, Ph), 5,49 – 5,39 (м, 2H, CH), 5,04 – 4,91 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,48 – 4,37 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,21 – 1,89 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ ).

**49meso**

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 8,42 – 8,33 (м, 2H, Phen), 8,05 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen), 7,83 (д,  $J = 8,8$  Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,76 (д,  $J = 8,8$  Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,71 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen), 7,06 (с, 2H, Ph), 6,99 (с, 2H, Ph), 6,39 (с, 2H, Ph), 6,36 – 6,30 (м, 1H, CH), 5,51 – 5,42 (м, 1H, CH), 4,96 – 4,87 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4,87 – 4,79 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4,65 – 4,51 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,25 – 1,91 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ );

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **B**)  $\delta$ , м.д.: 8,42-8,33 (м, 4H, Phen), 7,90 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 6,89 (с, 2H, Ph), 6,86 (с, 2H, Ph), 6,48 (с, 2H, Ph), 5,51 – 5,42 (м, 2H, CH), 4,18 – 3,98 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,25 – 1,91 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ );

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **C**)  $\delta$ , м.д.: 8,05 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H, Phen), 7,70 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,64 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H, Phen), 6,54 (с, 2H, Ph), 6,37 (с, 4H, Ph), 6,30 – 6,24 (м, 2H, CH), 4,18 – 3,98 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,74 – 2,62 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,55 – 2,36 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,25 – 1,91 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

**50rac**

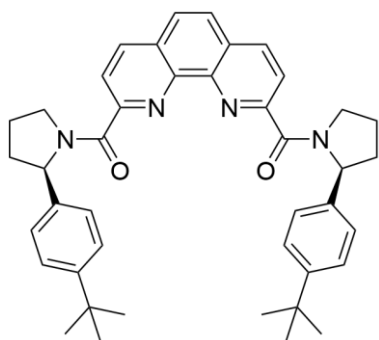
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , форма **A**)  $\delta$ , м.д.: 8,36 – 8,27 (м, 2H, Phen), 7,99 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen), 7,84 (д,  $J = 8,3$  Гц, 1H, Phen), 7,78 – 7,72 (м, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,65 (д,  $J = 8,8$  Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,38 – 7,27 (м, 4H, Ph), 6,90 – 6,80 (м, 4H, Ph + 1H, CH), 5,59 – 5,49 (м, 1H, CH), 5,07 – 4,96 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4,83 – 4,73 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4,62 –

4,52 (м, 1H, CH<sub>2</sub>), 4,29 – 4,19 (м, 1H, CH<sub>2</sub>), 2,25 – 1,88 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,27 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,07 (с, 3H, CH<sub>3</sub>);

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, форма **B**) δ, м.д.: 8,36-8,27 (м, 4H, Phen), 7,86 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,38 – 7,27 (м, 4H, Ph), 6,90 – 6,80 (м, 4H, Ph), 5,59 – 5,49 (м, 2H, CH), 4,17 – 4,04 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,62 – 2,34 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,25 – 1,88 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,26 (с, 3H, CH<sub>3</sub>);

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, форма **C**) δ, м.д.: 7,89 (д, *J* = 8,3 Гц, 2H, Phen), 7,78 – 7,72 (м, 2H, Phen), 7,48 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,38 – 7,27 (м, 4H, Ph), 6,90 – 6,80 (м, 4H, Ph), 6,66 – 6,60 (м, 2H, CH), 4,17 – 4,04 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,25 – 1,88 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,07 (с, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 50meso



<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, форма **A**) δ, м.д.: 8,38 – 8,29 (м, 2H, Phen), 8,02 (д, *J* = 8,3 Гц, 1H, Phen), 7,82 (д, *J* = 8,8 Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,73 (д, *J* = 8,8 Гц, 1H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,67 (д, *J* = 8,3 Гц, 1H, Phen), 7,40 – 7,33 (м, 4H, Ph), 6,92 – 6,69 (м, 4H, Ph), 6,44 (м, 1H, CH), 5,59 – 5,50 (м, 1H, CH), 4,95 – 4,80 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,48 – 4,39 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,77 – 2,62 (м, 1H, CH<sub>2</sub>), 2,58 – 2,31 (м, 3H, CH<sub>2</sub>), 2,23 – 1,88 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,31 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,08 (с, 3H, CH<sub>3</sub>);

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, форма **B**) δ, м.д.: 8,38-8,29 (м, 4H, Phen), 7,90 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,40 – 7,33 (м, 4H, Ph), 6,92 – 6,69 (м, 4H, Ph), 6,42 – 6,35 (м, 2H, CH), 4,16 – 3,98 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,23 – 1,88 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,26 (с, 6H, CH<sub>3</sub>);

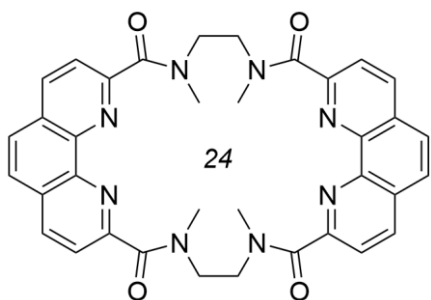
<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, форма **C**) δ, м.д.: 8,02 (д, *J* = 8,3 Гц, 2H, Phen), 7,73 (д, *J* = 8,3 Гц, 2H, Phen), 7,69 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,40 – 7,33 (м, 4H, Ph), 6,92 – 6,69 (м, 4H, Ph), 5,59 – 5,50 (м, 2H, CH), 4,16 – 3,98 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,23 – 1,88 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,13 (с, 6H, CH<sub>3</sub>).

### Синтез макроциклических диамидов

#### Общая методика синтеза макроциклов

Раствор 2 ммоль соответствующего диамина и 0,7 мл (5 ммоль) триэтиламина в 300 мл сухого хлористого метилена и раствор 2 ммоль соответствующего хлорангидрида в 300 мл сухого хлористого метилена медленно прибавляли по каплям при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в атмосфере аргона в круглодонную колбу объемом 1 л. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 72 ч. Далее реакционную смесь упаривали в вакууме, промывали водой, сушили над сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Остаток очищали с помощью флэш-хроматографии, получая целевой продукт в виде твердого вещества белого цвета.

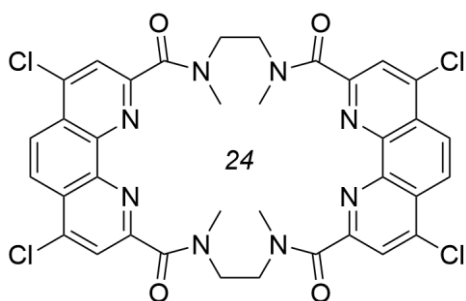
**3,6,10,13-Тетраметил-3,6,10,13-тетрааза-1,8(2,9)-дифенантролинациклотетрадекафан-2,7,9,14-тетраон (53)**



Выход 48% (307 мг), белый порошок,  $T_{\text{разл.}} > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7,94 (с, 8H, Phen- $\text{CH}^{3,8,4,7}$ ), 7,34 (с, 4H, Phen- $\text{CH}^{5,6}$ ), 5,00 – 4,35 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3,32 (м, 12H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 168,0 (C=O), 152,3 (Phen- $\text{C}^{2,9}$ ), 143,2 (Phen- $\text{C}^{1',10'}$ ), 136,4 (Phen- $\text{C}^{4,7}$ ), 128,1 (Phen- $\text{C}^{4',6'}$ ), 126,7 (Phen- $\text{C}^{5,6}$ ), 123,5 (Phen- $\text{C}^{3,8}$ ), 51,4 ( $\text{CH}_2$ ), 36,8 ( $\text{CH}_3$ ); ИК

( $\text{cm}^{-1}$ ) 3066, 2928 (C-H), 1627 (C=O), 1548, 1477, 1447 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_8\text{O}_4^+$  641,2619, найдено 641,2605.

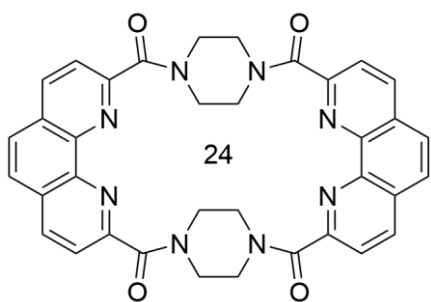
**1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,5<sup>4</sup>,5<sup>7</sup>-Тетрахлор-3,6,10,13-тетраметил-3,6,10,13-тетрааза-1,8(2,9)-дифенантролинациклотетрадекафан-2,7,9,14-тетраон (54)**



Выход 36% (280 мг), белый порошок,  $T_{\text{разл.}} > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,07 (с, 4H, Phen- $\text{CH}^{5,6}$ ), 7,90 (с, 4H, Phen- $\text{CH}^{3,8}$ ), 5,02 – 4,15 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3,35 (с, 12H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 166,4 (C=O), 152,4 (Phen- $\text{C}^{2,9}$ ), 143,6 (Phen- $\text{C}^{1',10'}$ ), 126,2 (Phen- $\text{C}^{5,6}$ ), 124,6 (Phen- $\text{C}^{4',6'}$ ), 123,4 (Phen- $\text{C}^{3,8}$ ), 51,2 ( $\text{CH}_2$ ), 37,4 ( $\text{CH}_3$ ); ИК

( $\text{cm}^{-1}$ ) 3089, 3061, 2931 (C-H), 1634, 1610 (C=O), 1532, 1463, 1447 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_4^+$  777,1060, найдено 777,1063.

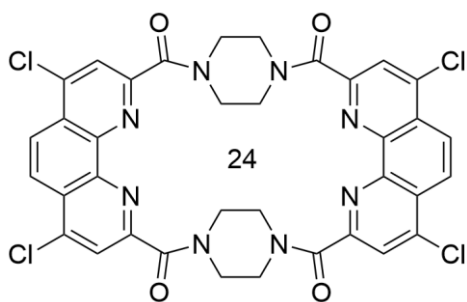
**1,5(2,9)-Дифенантролина-3,7(1,4)-дипиперазинациклооктафан-2,4,6,8-тетраон (55)**



Выход 43% (274 мг), белый порошок,  $T_{\text{разл.}} > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,39 (д,  $J = 8,3$  Гц, 4H), 8,09 (д,  $J = 8,3$  Гц, 4H), 7,88 (с, 4H), 4,41 – 4,23 (м, 4H), 4,19 – 4,04 (м, 8H), 3,93 – 3,77 (м, 4H);  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ , м.д.: 8,63 (д,  $J = 8,3$  Гц, 4H), 8,08 (с, 4H), 7,96 (д,  $J = 8,3$  Гц, 4H), 4,09 – 3,91 (м, 8H), 3,89 – 3,78 (м, 4H), 3,70 – 3,58 (м, 4H);  $^{13}\text{C}$

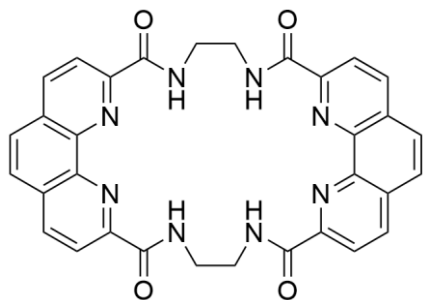
ЯМР (101 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ , м.д.: 167,4 (C=O), 153,1 (Phen- $\text{C}^{2,9}$ ), 143,3 (Phen- $\text{C}^{1',10'}$ ), 137,8 (Phen- $\text{C}^{4,7}$ ), 128,8 (Phen- $\text{C}^{4',6'}$ ), 127,4 (Phen- $\text{C}^{5,6}$ ), 123,3 (Phen- $\text{C}^{3,8}$ ), 46,9 ( $\text{CH}_2$ ), 41,5 ( $\text{CH}_2$ ); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3046, 3013, 2916 (C-H), 1633, 1622, 1617 (C=O), 1549, 1505, 1470, 1446, 1425 74 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_8\text{O}_4^+$  637,2306, найдено 637,2257.

**1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,5<sup>4</sup>,5<sup>7</sup>-Тетрахлор-1,5(2,9)-дифенантролина-3,7(1,4)-дипиперазинациклооктафан-2,4,6,8-тетраон (56)**



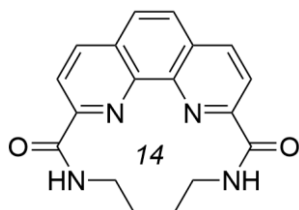
Выход 40% (310 мг), белый порошок,  $T_{\text{разл.}} > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,44 (с, 4H, Phen- $\text{CH}^{5,6}$ ), 8,21 (с, 4H, Phen- $\text{CH}^{3,8}$ ), 4,34 – 4,18 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4,16 – 4,00 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3,94 – 3,75 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ );  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ , м.д.: 8,43 (с, 4H), 8,22 (с, 4H), 4,11 – 3,85 (м, 8H), 3,86 – 3,70 (м, 4H), 3,69 – 3,54 (м, 4H);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ , м.д.: 166,5 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 154,3 (Phen- $\text{C}^{2,9}$ ), 144,8 (Phen- $\text{C}^{1',10'}$ ), 143,4 (Phen- $\text{C}^{4,7}$ ), 127,0 (Phen- $\text{C}^{4',6'}$ ), 124,6 (Phen- $\text{C}^{3,8}$ ), 124,5 (Phen- $\text{C}^{5,6}$ ), 55,3 ( $\text{CH}_2$ ), 47,2 ( $\text{CH}_2$ ); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3047, 2977, 2926 (C-H), 1641, 1635 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1573, 1533, 1463, 1447 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_9\text{O}_4^+$  790,1013, найдено 790,1012.

**3,6,10,13-Тетрааза-1,8(2,9)-дифенантролинациклотетрадекафан-2,7,9,14-тетраон (57)**

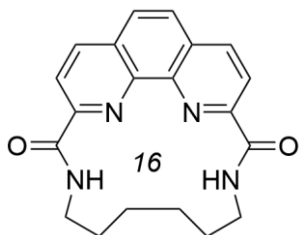


Выход 33% (145 мг), белый порошок,  $R_f = 0,64$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : EtOH 15:1),  $T_{\text{пл.}} = 294\text{--}296\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  м.д.: 9,45 (с, 4H, NH), 8,68 (д,  $J = 8,3$  Гц, 4H, Phen $^{3,8}$ ), 8,41 (д,  $J = 8,3$  Гц, 4H, Phen $^{4,7}$ ), 8,11 (с, 4H, Phen $^{5,6}$ ), 3,96 – 3,91 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ ); ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta$  м.д.: 164,7 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 149,5 (Phen $\text{C}^{2,9}$ ), 143,6 (Phen $\text{C}^{1',10'}$ ), 138,2 (Phen $\text{C}^{4,7}$ ), 130,3 (Phen $\text{C}^{4',6'}$ ), 127,9 (Phen $\text{C}^{5,6}$ ), 121,0 (Phen $\text{C}^{3,8}$ ); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3375, 3284 (N-H), 3067, 2933, 2873 (C-H), 1657, 1651, 1645 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1537, 1493, 1431 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) m/z: для  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_8\text{O}_4^+$ ) вычислено 585,1993, найдено 585,1990, для  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ( $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{NaN}_8\text{O}_4^+$ ) вычислено 607,1813, найдено 607,1810.

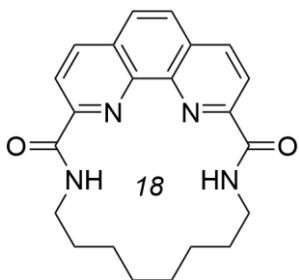
**3,8-Диаза-1(2,9)-фенантролинациклононафан-2,9-дион (58)**



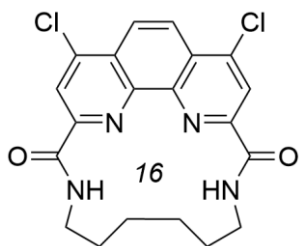
Выход 21% (101 мг), белый порошок,  $R_f = 0,45$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : EtOH 15:1),  $T_{\text{пл.}} = 289\text{--}291\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  м.д.: 9,51 – 9,28 (м, 1H, NH), 8,75 – 7,97 (м, 6H, Phen), 3,95 – 3,35 (м, 4H), 2,41 – 1,40 (м, 4H); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3364, 3288, 3192 (N-H), 3063, 2952, 2912, 2857 (C-H), 1656 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1548, 1483, 1458 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) m/z: для  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2^+$ ) вычислено 321,1346, найдено 321,1351.

**3,10-Диаза-1(2,9)-фенантролинациклоундекафан-2,11-дион (59)**

Выход 35% (183 мг), белый порошок,  $R_f = 0,64$  (ацетон:гексан 3:1),  $T_{пл.} = 273-275^\circ\text{C}$ , ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  м.д.: 9,09 – 8,98 (м, 2H, NH), 8,44 (д,  $J = 8,2$  Гц, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 8,35 (д,  $J = 8,2$  Гц, 2H, Phen<sup>4,7</sup>), 7,81 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 3,72 – 3,58 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,94 – 1,77 (м, 8H, CH<sub>2</sub>); ЯМР <sup>13</sup>C ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta$  м.д.: 163,4 (C=O), 149,1 (Phen<sup>2,9</sup>), 143,0 (Phen<sup>1,10'</sup>), 137,1 (Phen<sup>4,7</sup>), 129,6 (Phen<sup>4',6'</sup>), 126,9 (Phen<sup>5,6</sup>), 120,4 (Phen<sup>3,8</sup>), 39,3 (NH-CH<sub>2</sub>), 28,5 (CH<sub>2</sub>), 27,9 (CH<sub>2</sub>); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3391, 3347 (N-H), 2928, 2852 (C-H), 1683, 1665 (C=O), 1538, 1492 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ : для  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2^+$ ) вычислено 349,1660, найдено 349,1657.

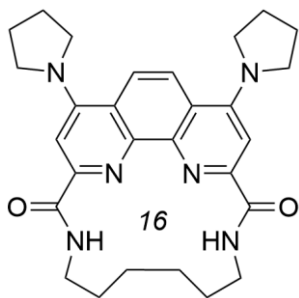
**3,12-Диаза-1(2,9)-фенантролинациклотридекафан-2,13-дион (60)**

Выход 33% (186 мг), белый порошок,  $R_f = 0,83$  (ацетон:гексан 3:1),  $T_{пл.} = 286-288^\circ\text{C}$ , ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  м.д.: 8,55 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 8,53 – 8,46 (м, 2H, NH), 8,38 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H, Phen<sup>4,7</sup>), 7,86 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 3,74 – 3,53 (м, 4H, NH-CH<sub>2</sub>), 1,79 – 1,68 (м, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,68 – 1,58 (м, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,58 – 1,49 (м, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); ЯМР <sup>13</sup>C ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta$  м.д.: 164,4 (C=O), 150,0 (Phen<sup>2,9</sup>), 144,2 (Phen<sup>1,10'</sup>), 137,8 (Phen<sup>4,7</sup>), 130,5 (Phen<sup>4',6'</sup>), 127,7 (Phen<sup>5,6</sup>), 121,7 (Phen<sup>3,8</sup>), 39,3 (NH-CH<sub>2</sub>), 28,1 (CH<sub>2</sub>), 26,9 (CH<sub>2</sub>), 24,8 (CH<sub>2</sub>); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3442, 3380, 3258 (N-H), 3053, 2927, 2858 (C-H), 1652 (C=O), 1537, 1494, 1470 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ : для  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2^+$ ) вычислено 377,1973, найдено 377,1972.

**1<sup>4,17</sup>-Дихлор-3,10-диаза-1(2,9)-фенантролинациклоундекафан-2,11-дион (61)**

Выход 36% (225 мг), белый порошок,  $R_f = 0,55$  (элюент ацетон:гексан 2:1),  $T_{пл.} = 279-281^\circ\text{C}$ , ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  м.д.: 8,67 – 8,55 (м, 2H, NH), 8,43 (с, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 8,02 (с, 2H, Phen<sup>4,7</sup>), 3,71 – 3,55 (м, 4H, NH-CH<sub>2</sub>), 1,91 – 1,72 (м, 8H, CH<sub>2</sub>); ЯМР <sup>13</sup>C ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta$  м.д.: 162,0 (C=O), 149,4 (PhenC<sup>2,9</sup>), 144,1 (PhenC<sup>1,10'</sup>), 143,3 (PhenC<sup>4,7</sup>), 127,2 (PhenC<sup>4',6'</sup>), 123,4 (PhenC<sup>5,6</sup>), 121,0 (PhenC<sup>3,8</sup>), 39,4 (NH-CH<sub>2</sub>), 28,3 (CH<sub>2</sub>), 27,7 (CH<sub>2</sub>); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3351 (N-H), 2928, 2861 (C-H), 1686, 1663, 1653 (C=O), 1531, 1476, 1463 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ : для  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2^+$ ) вычислено 417,0880, найдено 417,0886.

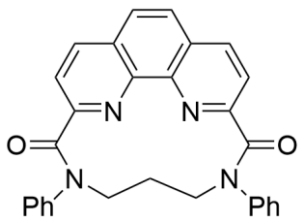
**1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>-Ди(пирролидин-1-ил)-3,10-диаза-1(2,9)-фенантролинациклоундекафан-2,11-дион (62)**



К 100 мг (0,24 ммоль) макроцикла **5** добавляли 1 мл пирролидина и перемешивали при 70°C в течение 1 часа. Затем дали реакционной смеси остыть, разбавляли эфиром, выпавший осадок фильтровали, промывали на фильтре эфиром и сушили на воздухе. Выход 81% (94 мг), коричневый порошок,  $T_{пл.} = 253-255\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  м.д.: 9,29 – 9,11 (м, 2H, NH), 7,98 (с, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 7,57 (с, 2H, Phen<sup>4,7</sup>),

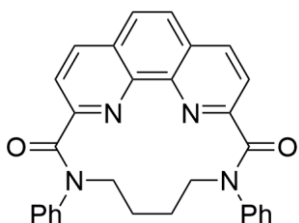
3,89 – 3,70 (м, 8H, Пирролидин-N-CH<sub>2</sub>), 3,70 – 3,57 (м, 4H, NH-CH<sub>2</sub>), 2,16 – 2,02 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,90 – 1,74 (м, 8H, CH<sub>2</sub>); ЯМР <sup>13</sup>C ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta$  м.д.: 164,8 (C=O), 153,6 (PhenC<sup>2,9</sup>), 148,2 (PhenC<sup>1',10'</sup>), 146,0 (PhenC<sup>4,7</sup>), 119,8 (PhenC<sup>4',6'</sup>), 119,6 (PhenC<sup>5,6</sup>), 102,5 (PhenC<sup>3,8</sup>), 52,1 (CH<sub>2</sub>), 38,8 (CH<sub>2</sub>), 27,9 (CH<sub>2</sub>), 25,7 (CH<sub>2</sub>); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3329 (N-H), 2930, 2861 (C-H), 1668 (C=O), 1526, 1497, 1433 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) m/z: для  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{O}_2^+$ ) вычислено 487,2816, найдено 487,2806.

**3,7-Дифенил-3,7-диаза-1(2,9)-фенантролинациклооктафан-2,8-дион (65)**



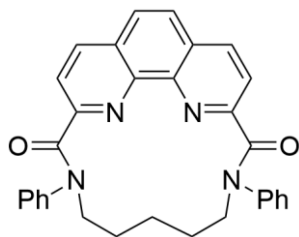
Выход 24% (165 мг), белый порошок,  $T_{пл.} 253-254\text{ }^{\circ}\text{C}$ . <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,43 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 8,37 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2H, Phen<sup>4,7</sup>), 7,99 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,51 – 7,41 (м, 4H, Ph), 7,40 – 7,30 (м, 6H, Ph), 4,63 – 4,48 (м, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 4,43 – 4,24 (м, 1H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3,46 – 3,29 (м, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 2,44 – 2,23 (м, 1H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 168,0 (C=O), 151,2 (Phen<sup>2,9</sup>), 144,1 (Phen<sup>1',10'</sup>), 143,7 (Ph), 136,5 (Phen<sup>5,6</sup>), 129,6 (Phen<sup>3,8</sup>), 128,8 (Ph), 127,9 (Phen<sup>4,6'</sup>), 127,5 (Ph), 127,5 (Ph), 123,8 (Phen<sup>4,7</sup>), 53,3 (N-CH<sub>2</sub>), 29,8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3058, 3039, 2921 (C-H), 1632 (C=O), 1591, 1557, 1490 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{NaO}_2^+$  481,1635, найдено 481,1637;  $[\text{2M}+\text{Na}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{NaO}_4^+$  939,3378, найдено 939,3374.

**3,8-Дифенил-3,8-диаза-1(2,9)-фенантролинациклононафан-2,9-дион (66)**

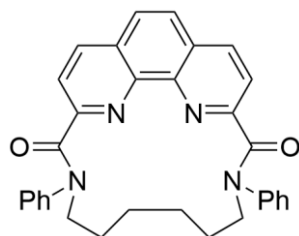


Выход 49% (347 мг), белый порошок,  $T_{пл.} 289-291\text{ }^{\circ}\text{C}$ . <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,46 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 8,39 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2H, Phen<sup>4,7</sup>), 7,91 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,50 – 7,42 (м, 4H, Ph), 7,39 – 7,29 (м, 6H, Ph), 4,37 – 4,24 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,23 – 2,10 (м, 4H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 167,5 (C=O), 153,0 (Phen<sup>2,9</sup>), 144,2 (Phen<sup>1',10'</sup>), 143,0

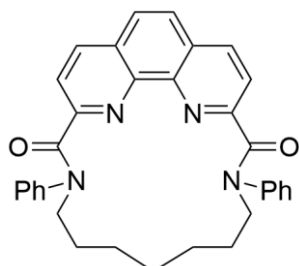
(Ph), 137,0 (Phen<sup>5,6</sup>), 129,5 (Phen<sup>3,8</sup>), 129,5 (Ph), 127,8 (Phen<sup>4',6'</sup>), 127,6 (Ph), 127,3 (Ph), 125,1 (Phen<sup>4,7</sup>), 53,7 (N-CH<sub>2</sub>), 25,4 (CH<sub>2</sub>); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3059, 3006, 2946, 2861 (C-H), 1627 (C=O), 1591, 1540, 1491, 1454 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2^+$  473,1972, найдено 473,1945.

**3,9-Дифенил-3,9-диаза-1(2,9)-фенантролинациклодекафан-2,10-дион (67)**

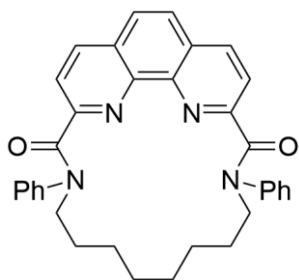
Выход 33% (241 мг), белый порошок,  $T_{\text{разл.}}$  298-300 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,40 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2H,  $\text{Phen}^{3,8}$ ), 8,32 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2H,  $\text{Phen}^{4,7}$ ), 7,92 (с, 2H,  $\text{Phen}^{5,6}$ ), 7,54 – 7,44 (м, 4H, Ph), 7,44 – 7,38 (м, 4H, Ph), 7,38 – 7,29 (м, 2H, Ph), 4,55 – 4,09 (м, 4H, N- $\text{CH}_2$ ), 2,12 – 1,91 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 167,6 (C=O), 153,8 ( $\text{Phen}^{2,9}$ ), 144,0 ( $\text{Phen}^{1',10'}$ ), 141,8 (Ph), 136,8 ( $\text{Phen}^{5,6}$ ), 129,1 ( $\text{Phen}^{3,8}$ ), 128,9 (Ph), 127,3 ( $\text{Phen}^{4',6'}$ ), 127,1 (Ph), 126,7 (Ph), 124,5 ( $\text{Phen}^{4,7}$ ), 50,8 (N- $\text{CH}_2$ ), 27,3 ( $\text{CH}_2$ ), 22,2 ( $\text{CH}_2$ ); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3069, 3010, 2936, 2869 (C-H), 1641, 1634 (C=O), 1594, 1586, 1494, 1456, 1448 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2^+$  487,2129, найдено 487,2126.

**3,10-Дифенил-3,10-диаза-1(2,9)-фенантролинациклоундекафан-2,11-дион (68)**

Выход 38% (285 мг), белый порошок,  $T_{\text{пл.}}$  256-258 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,38 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H,  $\text{Phen}^{3,8}$ ), 8,04 (д,  $J = 8,3$  Гц, 2H,  $\text{Phen}^{4,7}$ ), 7,87 (с, 2H,  $\text{Phen}^{5,6}$ ), 7,55 – 7,29 (м, 10H, Ph), 4,02 – 3,84 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ ), 1,85 – 1,70 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,40 – 1,25 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 168,4 (C=O), 155,0 ( $\text{Phen}^{2,9}$ ), 144,1 ( $\text{Phen}^{1',10'}$ ), 140,4 (Ph), 137,2 ( $\text{Phen}^{5,6}$ ), 129,1 ( $\text{Phen}^{3,8}$ ), 128,8 (Ph), 127,1 ( $\text{Phen}^{4',6'}$ ), 127,0 (Ph), 126,7 (Ph), 123,6 ( $\text{Phen}^{4,7}$ ), 50,0 (N- $\text{CH}_2$ ), 27,2 ( $\text{CH}_2$ ), 23,9 ( $\text{CH}_2$ ); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3061, 3010, 2929, 2857 (C-H), 1636 (C=O), 1593, 1545, 1493, 1446 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2$  501,2285, найдено 501,2284.

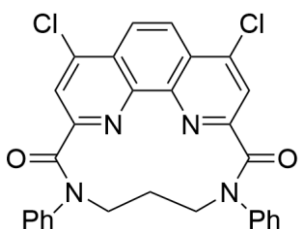
**3,11-Дифенил-3,11-диаза-1(2,9)-фенантролинациклодекафан-2,12-дион (69)**

Выход 75% (579 мг), белый порошок,  $T_{\text{пл.}}$  258-260°С.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,47 – 7,59 (м, 4H,  $\text{Phen}^{3,4,7,8}$ ), 7,58 – 6,82 (м, 12H,  $\text{Phen}^{5,6} + \text{Ph}$ ), 5,13 – 3,89 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3,78 – 2,49 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,38 – 1,04 (м, 10H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 169,9-169,2 (C=O), 155,4 – 153,9 ( $\text{Phen}^{2,9}$ ), 145,7 – 143,8 ( $\text{Phen}^{1',10'}$ ), 143,4 – 140,7 (Ph), 137,6 - 135,4 ( $\text{Phen}^{5,6}$ ), 131,2 – 126,3 ( $\text{Phen}^{3,8} + \text{Phen}^{4',6'} + \text{Ph}$ ), 124,7 – 120,5 ( $\text{Phen}^{4,7}$ ), 53,4 ( $\text{CH}_2$ ), 52,7 ( $\text{CH}_2$ ), 48,4 ( $\text{CH}_2$ ), 30,2-24,2 ( $\text{CH}_2$ ); ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2944, 2927, 2860, 2841 (C-H), 1636 (C=O), 1592, 1491, 1450 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) ( $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2^+$  515,2442, найдено 515,2427.

**3,12-Дифенил-3,12-диаза-1(2,9)-фенантролинациклотридекафан-2,13-дион (70)**

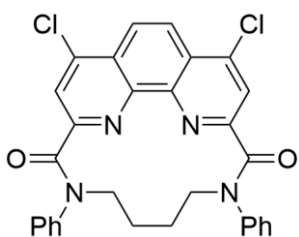
Выход 78% (618 мг), белый порошок,  $T_{пл}$ . 258-260°C.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,07 – 7,37 (м, 6H, Phen), 7,28 – 6,46 (м, 10H, Ph), 5,35 – 5,05 (м, 2H,  $CH_2$ ), 3,27 – 2,97 (м, 2H,  $CH_2$ ), 2,73 – 2,29 (м, 2H,  $CH_2$ ), 2,00 – 1,06 (м, 10H,  $CH_2$ );  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $C_6D_6$ )  $\delta$ , м.д.: 170,1 (C=O), 155,4 (Phen<sup>2,9</sup>), 144,5 (Phen<sup>1,10'</sup>), 142,2 (Ph), 135,8 (Phen<sup>5,6</sup>), 131,0 (Phen<sup>3,8</sup>), 128,7 (Ph), 127,4 (Ph), 126,4 (Ph), 121,3 (Phen<sup>4,7</sup>), 48,7 (N- $CH_2$ ), 29,6 ( $CH_2$ ), 28,3 ( $CH_2$ ), 25,9 ( $CH_2$ ); ИК ( $cm^{-1}$ ) 2969, 2920, 2860 (C-H), 1640 (C=O), 1592,

1493, 1446 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[M+Na]^+$  рассчитано для  $C_{34}H_{32}N_4NaO_2^+$  551,2417, найдено 551,2412;  $[2M+Na]^+$  рассчитано для  $C_{68}H_{64}N_8NaO_4^+$  1079,4943, найдено 1079,4933.

**1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>-Дихлор-3,7-дифенил-3,7-диаза-1(2,9)-фенантролинациклооктафан-2,8-дион (71)**

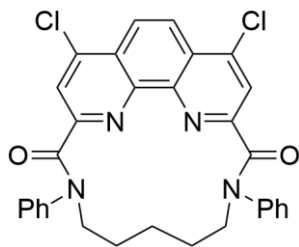
Выход 36% (284 мг), белый порошок,  $T_{разл}$ . 320 °C.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,44 (с, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 8,40 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,52 – 7,43 (м, 4H, Ph), 7,41 – 7,28 (м, 6H, Ph), 4,56 – 4,40 (м, 2H, N- $CH_2$ ), 4,25 – 4,11 (м, 1H,  $CH_2-CH_2-CH_2$ ), 3,46 – 3,25 (м, 2H, N- $CH_2$ ), 2,36 – 2,22 (м, 1H,  $CH_2-CH_2-CH_2$ );  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 166,6 (C=O), 151,7

(Phen<sup>2,9</sup>), 144,3 (Phen<sup>1,10'</sup>), 143,8 (Phen<sup>4,6'</sup>), 143,7 (Ph), 129,8 (Ph), 127,7 (Ph), 127,6 (Ph), 127,3 (Phen<sup>4,7</sup>), 124,5 (Phen<sup>5,6</sup>), 124,4 (Phen<sup>3,8</sup>), 53,3 (N- $CH_2$ ), 29,8 ( $CH_2-CH_2-CH_2$ ); ИК ( $cm^{-1}$ ) 3079, 3053, 3009, 2984, 2924, 2871 (C-H), 1646, 1634 (C=O), 1594, 1546, 1490, 1455 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{29}H_{21}Cl_2N_4O_2^+$  527,1036, найдено 527,1036.

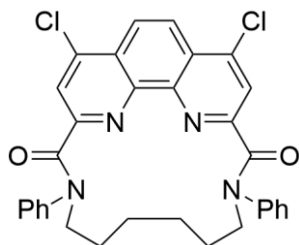
**1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>-Дихлор-3,8-дифенил-3,8-диаза-1(2,9)-фенантролинациклононафан-2,9-дион (72)**

Выход 28% (227 мг), белый порошок,  $T_{пл}$ . 223-226 °C.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,52 (с, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 8,43 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,55 – 7,43 (м, 4H, Ph), 7,43 – 7,30 (м, 6H, Ph), 4,36 – 4,14 (м, 4H, N- $CH_2$ ), 2,20 – 2,01 (м, 4H,  $CH_2$ );  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 166,5 (C=O), 153,4 (Phen<sup>2,9</sup>), 144,9 (Phen<sup>1,10'</sup>), 144,0 (Phen<sup>4,6'</sup>), 142,4 (Ph), 129,6 (Ph),

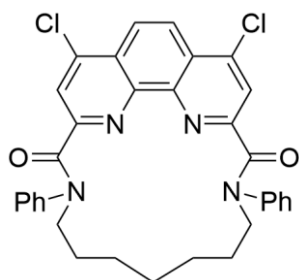
127,7 (Ph), 127,5 (Ph), 125,8 (Phen<sup>4,7</sup>), 125,8 (Phen<sup>3,8</sup>), 124,5 (Phen<sup>5,6</sup>), 53,5 (N- $CH_2$ ), 24,8 ( $CH_2$ ); ИК ( $cm^{-1}$ ) 3091, 3060, 2943, 2860 (C-H), 1635 (C=O), 1594, 1523, 1492, 1454 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{30}H_{23}Cl_2N_4O_2^+$  541,1193, найдено 541,1185.

**1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>-Дихлор-3,9-дифенил-3,9-диаза-1(2,9)-фенантролинациклодекафан-2,10-дион (73)**

Выход 36% (300 мг), белый порошок,  $T_{пл}$  200-203 °С.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,42 (м, 4H, Phen<sup>3,8</sup> + Phen<sup>5,6</sup>), 7,55 – 7,42 (м, 4H, Ph), 7,42 – 7,29 (м, 6H, Ph), 4,49 – 4,12 (м, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 1,99 – 1,85 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,63 – 1,42 (м, 2H, CH<sub>2</sub>);  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 166,9 (C=O), 154,6 (Phen<sup>2,9</sup>), 145,3 (Phen<sup>1,10</sup>), 144,0 (Phen<sup>4,6</sup>), 141,9 (Ph), 129,5 (Ph), 127,7 (Ph), 127,5 (Ph), 127,4 (Phen<sup>4,7</sup>), 125,7 (Phen<sup>3,8</sup>), 124,4 (Phen<sup>5,6</sup>), 51,4 (N-CH<sub>2</sub>), 27,5 (CH<sub>2</sub>), 22,8 (CH<sub>2</sub>); IR (cm<sup>-1</sup>) 3089, 3060, 3009, 2939, 2912, 2865 (C-H), 1632 (C=O), 1593, 1523, 1491, 1455 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 555,1349, найдено 555,1344.

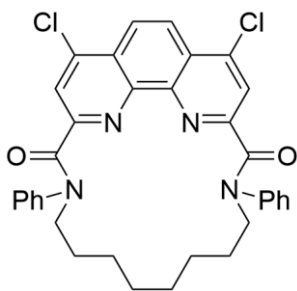
**1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>-Дихлор-3,10-дифенил-3,10-диаза-1(2,9)-фенантролинациклоундекафан-2,11-дион (74)**

Выход 43% (367 мг), белый порошок,  $T_{разл}$  270 °С.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,46 (с, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 8,17 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,55 – 7,31 (м, 10H, PhCH), 4,01 – 3,88 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,85 – 1,68 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,41 – 1,27 (м, 4H, CH<sub>2</sub>);  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 167,5 (C=O), 155,6 (Phen<sup>2,9</sup>), 145,5 (Phen<sup>1,10</sup>), 144,3 (Phen<sup>4,6</sup>), 140,4 (Ph), 129,4 (Ph), 127,6 (Ph), 127,4 (Ph), 127,3 (Phen<sup>4,7</sup>), 124,8 (Phen<sup>3,8</sup>), 124,2 (Phen<sup>5,6</sup>), 50,4 (N-CH<sub>2</sub>), 27,7 (CH<sub>2</sub>), 24,3 (CH<sub>2</sub>); ИК (cm<sup>-1</sup>) 3059, 2930, 2857 (C-H), 1640 (C=O), 1594, 1526, 1494, 1442 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 569,1506, найдено 569,1493.

**1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>-Дихлор-3,11-дифенил-3,11-диаза-1(2,9)-фенантролинациклодекафан-2,12-дион (75)**

Выход 35% (306 мг), белый порошок,  $T_{пл}$  311-313°С.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,53 – 7,59 (м, 4H, Phen), 7,59 – 6,88 (м, 10H, Ph), 5,07 – 4,80 (м, 1H, CH<sub>2</sub>), 4,20 – 3,61 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,33 – 3,14 (м, 1H, CH<sub>2</sub>), 2,73 – 1,35 (м, 10H, CH<sub>2</sub>);  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 169,1 – 167,5 (C=O), 155,8 – 154,0 (Phen<sup>2,9</sup>), 146,4 – 140,2 (Phen<sup>1,10</sup> + Phen<sup>4,6</sup> + Ph), 130,9 – 126,6 (Phen<sup>4,7</sup> + Ph), 125,1 – 121,7 (Phen<sup>3,8</sup> + Phen<sup>5,6</sup>), 53,8 – 52,0 (CH<sub>2</sub>), 49,3 – 47,7 (CH<sub>2</sub>), 30,7 – 23,5 (CH<sub>2</sub>); ИК (cm<sup>-1</sup>) 3087, 3062, 2932, 2850 (C-H), 1639 (C=O), 1593, 1492, 1443 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z) [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 583,1662, найдено 583,1657.

**1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>-Дихлор-3,12-дифенил-3,12-диаза-1(2,9)-фенантролинациклотридекафан-2,13-дион (76)**



Выход 42% (376 мг), белый порошок,  $T_{\text{разл.}}$  360°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8,05 (с, 2H, Phen<sup>3,8</sup>), 7,71 (с, 2H, Phen<sup>5,6</sup>), 7,58 – 7,49 (м, 4H, Ph), 7,13 – 7,05 (м, 4H, Ph), 7,00 – 6,91 (м, 2H, Ph), 5,02 – 4,90 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,34 – 3,24 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,33 – 2,20 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,76 – 1,44 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,32 – 1,19 (м, 2H, CH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 169,1 (C=O), 154,9 (Phen<sup>2,9</sup>), 145,0 (Phen<sup>1',10'</sup>), 142,8 (Phen<sup>4',6'</sup>), 140,8 (Ph), 130,5 (Ph), 128,7 (Ph), 127,7 (Ph), 126,3 (Phen<sup>4,7</sup>), 123,4 (Phen<sup>3,8</sup>), 121,9 (Phen<sup>5,6</sup>), 48,8 (CH<sub>2</sub>), 29,0 (CH<sub>2</sub>), 27,7 (CH<sub>2</sub>), 25,5 (CH<sub>2</sub>); ИК (см<sup>-1</sup>) 3057, 2925, 2853 (C-H), 1644, 1641 (C=O), 1591, 1493, 1442 (C=C, C=N); HRMS (ESI-TOF) (m/z)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NaO}_2^+$  619,1638, найдено 619,1643;  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{68}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{NaO}_4^+$  1217,3355, найдено 1217,3368.

**Синтез комплексных соединений**

*Методика получения кристаллов комплексов  $15 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$*

К раствору *N,N,N',N'*-тетрабутил-4,7-дибутоксид-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамида **15** (0,05 ммоль) в хлороформе (1 мл) прибавляли по каплям раствор нитрата лантаноида (0,05 ммоль) в ацетонитриле (1 мл). После перемешивания раствор оставляли для медленного испарения при комнатной температуре. Монокристаллы получали перекристаллизацией комплексов из смеси  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CHCl}_3$  (1:1) (в случае La, Tb, Dy, Ho, Er, Yb и Lu) или из смеси  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CHCl}_3:\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (1:1:1) (в случае Eu, Gd и Sm).

*Общий метод синтеза комплексов*

Раствор 0,1 ммоль нитрата лантаноида в 1 мл сухого ацетонитрила прибавляли по каплям к раствору 0,1 ммоль лиганда в 1 мл хлороформа. После этого реакционную смесь упаривали в вакууме (~20 Торр) до 1/5 первоначального объема и обрабатывали 2 мл диэтилового эфира. Полученный осадок комплекса отфильтровывали, промывали свежей порцией эфира и высушивали на воздухе.

**Комплекс  $43 \cdot \text{La}(\text{NO}_3)_3$ .**

Выход 67 мг (92%). Желтоватый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  193°C. ИК (см<sup>-1</sup>) 1597 (CO), 1456, 1313 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс  $43 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ .**

Выход 69 мг (94%). Серый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  199°C. ИК (см<sup>-1</sup>) 1595(CO), 1464, 1301 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс  $43 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ .**

Выход 72 мг (96%). Белый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  325°C. ИК (см<sup>-1</sup>) 1597 (CO), 1470, 1300 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс  $43 \cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ .**

Выход 72 мг (94%). Желтоватый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  184°C. ИК (см<sup>-1</sup>) 1600(CO), 1465, 1301 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 44•La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 74 мг (94%). Желтоватый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  227°C. ИК (см<sup>-1</sup>) 1601(CO), 1464, 1301 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 44•Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 78 мг (97%). Желтоватый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  235°C. ИК (см<sup>-1</sup>) 1599(CO), 1460, 1303 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 44•Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 78 мг (97%). Желтоватый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  238°C. ИК (см<sup>-1</sup>) 1603(CO), 1464, 1308 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 44•Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 81 мг (97%). Желтый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  197°C. ИК (см<sup>-1</sup>) 1606 (CO), 1463, 1296 (ONO<sub>2</sub>).Ф

**Комплекс 45•La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 53 мг (63%). Желтоватый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  231°C. <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN): δ 8,83 (д, 2H, Phen), 8,42 (д, 2H, Phen), 8,23 (д, 2H, Phen H<sup>5,6</sup>), 5,45 – 5,24 (м, 2H, пирролидин), 4,18 – 3,88 (м, 5H, пирролидин), 2,44 – 2,28 (м, 2H, пирролидин), 2,19 – 2,01 (м, 5H, пирролидин); <sup>19</sup>F ЯМР (CD<sub>3</sub>CN): δ -74,16 (д,  $J = 7,5$  Гц), -74,28 (д,  $J = 7,7$  Гц); ИК (см<sup>-1</sup>): 1604 (C=O), 1440, 1279 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 45•Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 54 мг (64%). Желтый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  235°C. <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN): δ 10,84 (ддд, 4H, Phen H<sup>3,4,7,8</sup>), 9,85 (д, 2H, Phen H<sup>5,6</sup>), 8,46 (д, 2H, N-CH), 4,86 (дт, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 4,49 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,67 (с, 7H, CH<sub>2</sub>), 1,96 (с, 1H, CH<sub>2</sub>).; <sup>13</sup>C ЯМР (CD<sub>3</sub>CN): δ 179,4, 177,7, 156,5, 147,8, 146,5 (Phen), 146,3 (Phen), 139,6 (Phen), 139,4 (Phen), 133,5 (PhenC<sup>5,6</sup>), 133,1 (PhenC<sup>5,6</sup>), 62,7 (N-CH), 55,1 (CH<sub>2</sub>), 54,9 (CH<sub>2</sub>), 26,7 (CH<sub>2</sub>), 25,6 (CH<sub>2</sub>), <sup>19</sup>F ЯМР (CD<sub>3</sub>CN): δ -72,66 (с,  $J = 7,5$  Гц), -73,13 (с,  $J = 7,5$  Гц); ИК (см<sup>-1</sup>) 1602 (C=O), 1463, 1293 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 45•Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 74 мг (87%). Желтый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  232°C. <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN): δ 6,54 (дд, 2H, Phen), 5,98 (д, 2H, Phen H<sup>5,6</sup>), 5,69 (д, 2H, Phen), 4,62 (т, 1H, пирролидин), 4,32 (м, 2H, пирролидин), 4,14-4,04 (м, 1H, пирролидин), 3,34 – 3,06 (м, 2H, N-CH), 2,39 – 2,28 (м, 2H, пирролидин), 2,17 (дд, 2H, пирролидин), 2,03 – 1,967 (м, 4H, пирролидин); <sup>13</sup>C ЯМР (CD<sub>3</sub>CN): 149,6 (Phen), 149,4 (Phen), 127,1, 123,5, 123,2, 103,8 (CO), 89,7 (Phen), 89,3 (Phen), 58,7 (N-CH), 48,6 (N-CH<sub>2</sub>), 23,5, 23,2, 23,1; <sup>19</sup>F ЯМР (CD<sub>3</sub>CN): δ -74,06 (д,  $J = 6,7$  Гц), -74,50 (д,  $J = 6,8$  Гц); ИК (см<sup>-1</sup>) 1601 (C=O), 1471, 1274 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 45•Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 45 мг (52%). Желтый порошок.  $T_{\text{разл.}}$  258°C. <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN): δ 8,98 (д,  $J = 8,6$  Гц, 2H, Phen), 8,66 (дд,  $J = 8,6, 2,5$  Гц, 2H, Phen), 8,33 (д,  $J = 1,1$  Гц, 2H, PhenH<sup>5,6</sup>), 5,37 (тд,  $J = 7,6, 3,4$  Гц, 2H, пирролидин), 4,32 (к,  $J = 11,6, 4H$ , пирролидин), 2,36-2,16 (8H, пирролидин); <sup>19</sup>F ЯМР (CD<sub>3</sub>CN): δ -73,32 (д,  $J = 7,4$  Гц), -73,46 (д,  $J = 7,5$  Гц); ИК(см<sup>-1</sup>) 1597 (C=O), 1480, 1306 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 13•La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 46 мг (75%). Желтоватый порошок, T<sub>разл.</sub> 233-234 °С. ИК (см<sup>-1</sup>) 1599(CO), 1480, 1293 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 13•Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 45 мг (72%). Бежевый порошок, T<sub>разл.</sub> 254-255 °С. ИК (см<sup>-1</sup>) 1604 (CO), 1486, 1287 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 13•Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 86 мг (91%). Желтоватый порошок. T<sub>разл.</sub> 232-233 °С. ИК (см<sup>-1</sup>) 1601 (CO), 1479, 1300 (ONO<sub>2</sub>).

**Комплекс 13•Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Выход 45 мг (47%). Желтоватый порошок, T<sub>разл.</sub> 249-250 °С. ИК (см<sup>-1</sup>) 1609 (CO), 1470, 1294 (ONO<sub>2</sub>).

## 5. Заключение

В настоящей диссертационной работе реализован комплексный подход, объединяющий направленный органический синтез, детальное физико-химическое исследование строения и координационной химии, а также оценку экстракционных свойств для широкого круга линейных и макроциклических 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов. В результате выполненного исследования выявлены ключевые закономерности «структура лиганда – координационные свойства – экстракционные свойства» по отношению к *f*-элементам, что позволило создать высокоэффективные и селективные экстрагенты для переработки отработавшего ядерного топлива.

Перспективы дальнейшей разработки темы включают расширение библиотеки 4,7-заместителей, синтез новых хиральных лигандов, а также углублённое изучение координационной химии в условиях, приближенных к реальным экстракционным системам. Наиболее перспективные лиганды требуют испытаний на радиационную и гидролитическую устойчивость, а также масштабирование и технологические испытания на динамических противоточных установках.

По итогам диссертационной работы сформулированы следующие выводы:

- 1) Разработаны общие, высокоэффективные подходы к синтезу фенантролиндиаминов с возможностью независимого варьирования заместителей как в положениях 4 и 7 фенантролинового ядра, так и в амидных фрагментах.
- 2) Разработаны методы синтеза макроциклических фенантролиндиаминов, 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 фенантролиндиамины, 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.

б) Разработаны диастереомерно чистые арилпирролидиновые фенантролиндиамидаы, обеспечивающие групповую селективность по отношению ко всем лантаноидам. Использование этих лигандов открывает возможность эффективно экстрагировать Am(III), полностью подавляя соэкстракцию всего ряда лантаноидов.

## 6. Список цитируемой литературы

1. Guo H. C., Zheng R. H., Jiang H. J. Improved Synthesis of 2,9-Dichloro-1,10-phenanthroline // *Organic Preparations and Procedures International*, 2012, 44 (4), pp. 392–396.
2. Yamada M., Nakamura Y., Kuroda S., Shimao I. Synthesis of 2,9-Dichloro-1,10-phenanthroline from *N, N'*-Annelated Phenanthroline-diones // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1990. Vol. 63, № 9. P. 2710–2712.
3. Chandler C. J., Deady L. W., Reiss J. A. Synthesis of some 2,9-disubstituted-1,10-phenanthrolines // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1981. Vol. 18, № 3. P. 599–601.
4. Newkome G. R., Theriot K. J., Gupta V. K., Fronczek F. R., Baker G. R. Chemistry of heterocyclic compounds. 124. Mono-.alpha.-functionalization of 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline // *J. Org. Chem.* American Chemical Society, 1989. Vol. 54, № 7. P. 1766–1769.
5. 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. Vol. 58, № 7. P. 1746–1747.
6. Zong, R.; Thummel, R. P. 2,9-Di-(2'-Pyridyl)-1,10-Phenanthroline: A Tetradentate Ligand for Ru(II). *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (35), 10800–10801.
7. Cockrell, G. M.; Zhang, G.; VanDerveer, D. G.; Thummel, R. P.; Hancock, R. D. Enhanced Metal Ion Selectivity of 2,9-Di-(Pyrid-2-Yl)-1,10-Phenanthroline and Its Use as a Fluorescent Sensor for Cadmium(II). *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130 (4), 1420–1430.
8. 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, 47 (3), 990–998.
9. Zong R., Wang D., Hammitt R., Thummel R. P. Synthetic Approaches to Polypyridyl Bridging Ligands with Proximal Multidentate Binding Sites. // *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 167-175. DOI: 10.1021/jo051937r.
10. Zong R., Thummel R. P. 2,2';9',2' '-Ter[1,10]phenanthroline // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44, № 17. P. 5984–5986.

11. Riesgo E. C., Hu Y.-Z., Thummel R. P. Cu(I) Complexes of 3,3'-Polymethylene Bridged Derivatives of 2,2'-Bi-1,10-Phenanthroline // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 21. P. 6648–6654.
12. Fu X., Liu Y., Zhou H.-Y., Wang C.-Z., Xiu T.-Y., Xiao Z., Tang H.-B., Huang Z.-W., Zhou Z.-H., Yuan L.-Y., Yan Z.-Y., Shi W.-Q. New clicked hydrophobic 2,9-bis-triazolyl-1,10-phenanthroline ligands used as extractants for actinide/lanthanide separation: Towards deep purification // *Journal of Hazardous Materials.* 2025. Vol. 495. P. 139085.
13. Edwards A. C., Mocilac P., Geist A., Harwood L. M., Sharrad C. A., Burton N. A., Whitehead R. C., Denecke M. A. Hydrophilic 2,9-bis-triazolyl-1,10-phenanthroline ligands enable selective Am(III) separation: a step further towards sustainable nuclear energy // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53, № 36. P. 5001–5004.
14. Wan Y. Q., Hao H., Yu L., Wang Z. P., Mocilac P. Novel hydrophilic bistriazolyl-phenanthroline ligands with improved solubility and performance in An/Ln separations // *RSC Adv.* 2023. Vol. 13, № 32. P. 21982–21990.
15. Troosters P., Opsomer T., Van Hecke K., Verguts K., Reniers F., Van Hoecke K., Zsabka P., Cardinaels T., Dehaen W. New synthetic pathway towards BTrzPhen-tetraol: a hydrophilic 2,9-bis-triazolyl-1,10-phenanthroline ligand for selective americium stripping // *Dalton Trans.* 2025. Vol. 54, № 11. P. 4697–4705.
16. Dey N., Bhattacharya S. Fluorescent Organic Nanoaggregates for Selective Recognition of d-(-)-Ribose in Biological Fluids and Oral Supplements // *Chemistry A European J.* 2017. Vol. 23, № 65. P. 16547–16554.
17. 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. Vol. 44, № 19. P. 8959–8970.
18. Liu Y., Yang X., Ding S., Wang Z., Zhang L., Song L., Chen Z., Wang X. Highly Efficient Trivalent Americium/Europium Separation by Phenanthroline-Derived Bis(pyrazole) Ligands // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 10. P. 5782–5790.
19. 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. Vol. 60, № 4. P. 2805–2815.
20. Matveev P. I., Huang P.-W., Kirsanova A. A., Ananyev I. V., Sumyanova T. B., Kharcheva A. V., Khvorostinin E. Yu., Petrov V. G., Shi W.-Q., Kalmykov S. N., Borisova N. E. Way to Enforce Selectivity via Steric Hindrance: Improvement of Am(III)/Eu(III) Solvent Extraction by Loaded Diphosphonic Acid Esters // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, № 19. P. 14563–14581.
21. Xu L., Pu N., Li Y., Wei P., Sun T., Xiao C., Chen J., 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. Vol. 58, № 7. P. 4420–4430.

22. Evsyunina M. V., Huang P.-W., Kalle P., Abel A. S., Korinskiy N. A., Konopkina E. A., Kirsanova A. A., Lanin L. O., Borisova N. E., Shi W.-Q., Matveev P. I. Coordination of Fluorine-Substituted 1,10-Phenanthroline Diphosphonates with Americium(III) and Lanthanides(III): Solvent Extraction, Complexation, XRD, and Theoretical Study // *Inorg. Chem.* 2024. Vol. 63, № 50. P. 23789–23801.

23. 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 // *Chemistry A European J.* 2021. Vol. 27, № 41. P. 10717–10730.

24. Yang X., Xu L., Wang S., Fang D., Zhang A., Xiao C. Substituent effects of Phenanthroline-Derived Phosphine-Oxide extractants on extraction and separation performance towards U(VI)/Th(IV) // *Separation and Purification Technology.* 2025. Vol. 354. P. 128802.

25. Yang X., Wang S., Xu L., Yan Q., Xu C., Matveev P., Lei L., 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. Vol. 9, № 18. P. 4671–4684.

26. Zakirova G., Mladentsev D., Borisova N. Palladium-Catalyzed C–P Cross-Coupling between (Het)aryl Halides and Secondary Phosphine Oxides // *Synthesis.* 2019. Vol. 51, № 11. P. 2379–2386.

27. Borisova N. E., Kharcheva A. V., Patsaeva S. V., Korotkov L. A., Bakaev S., Reshetova M. D., Lyssenko K. A., Belova E. V., Myasoedov B. F. Hard-and-soft phosphin oxide receptors for f-element binding: structure and photophysical properties of europium(III) complexes // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46, № 7. P. 2238–2248.

28. De Zwart M. A. H., Bastiaans H. M. M., Van Der Goot H., Timmerman H. Synthesis and copper-dependent antimycoplasmal activity of amides and amidines derived from 2-amino-1,10-phenanthroline // *J. Med. Chem.* 1991. Vol. 34, № 3. P. 1193–1201.

29. Junko M., Shinji T., Misa I., Makie K., Eriko A., Zhenxia Z. H. U., Keiko T., Shojiro O. THE EFFICIENT SEPARATION OF LITHIUM CHLORIDE BY ACYCLIC CARRIER MOLECULES // *Heterocycles.* 2006. Vol. 70. P. 389–421.

30. Wang Y., Hu B., Li Q., Wu Y., Shang X., Yang P., Cai Y., Yuan L., Feng W. Novel phenanthroline-derived pyrrolidone ligands for efficient uranium separation: Liquid-liquid extraction, spectroscopy, and molecular simulations // *Journal of Molecular Liquids.* 2022. Vol. 364. P. 119909.

31. Lewis F. W., Harwood L. M., Hudson M. J., Drew M. G. B., Desreux J. F., Vidick G., Bouslimani N., Modolo G., Wilden A., Sypula M., Vu T.-H., Simonin J.-P. Highly Efficient

Separation of Actinides from Lanthanides by a Phenanthroline-Derived Bis-triazine Ligand // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, № 33. P. 13093–13102.

32. Zaytsev A. V., Bulmer R., Kozhevnikov V. N., Sims M., Modolo G., Wilden A., Waddell P. G., Geist A., Panak P. J., Wessling P., Lewis F. W. Exploring the Subtle Effect of Aliphatic Ring Size on Minor Actinide-Extraction Properties and Metal Ion Speciation in Bis-1,2,4-Triazine Ligands // *Chemistry A European J.* 2020. Vol. 26, № 2. P. 428–437.

33. Higginson M. A., Kyle N. D., Marsden O. J., Thompson P., Livens F. R., Heath S. L. Synthesis of functionalised BTPPhen derivatives – effects on solubility and americium extraction // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 37. P. 16547–16552.

34. Afsar A., Distler P., Harwood L. M., John J., Westwood J. Extraction of minor actinides, lanthanides and other fission products by silica-immobilized BTBP/BTPPhen ligands // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53, № 28. P. 4010–4013.

35. M. Harwood L., M. Laventine D., Afsar A., J. Hudson M. Tuning the Solubilities of Bis-triazinylphenanthroline Ligands (BTPPhens) and Their Complexes // *HETEROCYCLES.* 2012. Vol. 86, № 2. P. 1419.

36. Coogan N. T., Chimes M. A., Raftery J., Mocilac P., Denecke M. A. Regioselective Synthesis of V-Shaped Bistriazinyl-phenanthrolines // *J. Org. Chem.* 2015. Vol. 80, № 17. P. 8684–8693.

37. Lewis F. W., Harwood L. M., Hudson M. J., Geist A., Kozhevnikov V. N., Distler P., John J. Hydrophilic sulfonated bis-1,2,4-triazine ligands are highly effective reagents for separating actinides(III) from lanthanides(III) via selective formation of aqueous actinide complexes // *Chem. Sci.* 2015. Vol. 6, № 8. P. 4812–4821.

38. 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. Vol. 60, № 21. P. 16409–16419.

39. 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 functionalised bis-triazinyl phenanthroline ligands // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, № 45. P. 18102–18112.

40. 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. Vol. 58, № 11. P. 7416–7425.

41. Wang H., Cui T., Sui J., Mocilac P., Wang Y., Guo Z. Efficient  $\text{UO}_2^{2+}$  extraction by DAPhens with asymmetric terminal groups: The molecular design, spectral titration, liquid-liquid extraction and mechanism study // *Separation and Purification Technology.* 2022. Vol. 282. P. 120046.

42. Paul Krapcho A., Ali A. Synthesis of 2,9-diacyl-1, 10-phenanthrolines // *Journal of Heterocyclic Chem.* 2004. Vol. 41, № 5. P. 795–798.
43. Yu Y., Zhang J., Guo Y., Liu Y., Li B., Chen J., Wang Y., Xu C., Wang Z. Selective extraction and complexation of trivalent actinide and lanthanide by tetradentate N,O-Hybrid phenanthroline derived ligands // *Separation and Purification Technology.* 2025. Vol. 363. P. 132134.
44. Yang X.-F., Li F.-F., Ren P., Yuan L.-Y., Liu K., Geng J.-S., Tang H.-B., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Selective separation between  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{Pu}^{4+}$  by novel tetradentate chelate phenanthroline diamide ligand in 1-octanol // *Separation and Purification Technology.* 2021. Vol. 277. P. 119521.
45. Wang L., Wen Y., Liu J., Zhou J., Li C., Wei C. Promoting the formation and stabilization of human telomeric G-quadruplex DNA, inhibition of telomerase and cytotoxicity by phenanthroline derivatives // *Org. Biomol. Chem.* 2011. Vol. 9, № 8. P. 2648.
46. Garas A. M. S., Vagg R. S. Synthesis of some novel derivatives of 1,10-phenanthroline // *Journal of Heterocyclic Chem.* 2000. Vol. 37, № 1. P. 151–158.
47. 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. Vol. 6, № 73. P. 68642–68652.
48. Kaur N., Alreja P. A novel 1,10-phenanthroline based chemosensor for differential metal ion sensing and constructing molecular logic gates // *Tetrahedron Letters.* 2015. Vol. 56, № 1. P. 182–186.
49. Dehaut J., Williams N. J., Shkrob I. A., Luo H., Dai S. Selective separation of trivalent f-ions using 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide ligands in ionic liquids // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, № 29. P. 11624–11627.
50. 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 // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 3. P. 1332–1340.
51. Qiao Y.-H., Lin H., Lin H.-K. The recognition and sensing of anions by a novel phenanthroline-bridged diamide // *Can. J. Chem.* 2006. Vol. 84, № 9. P. 1155–1158.
52. Shao J., Qiao Y.-H., Lin H., Lin H.-K. A turn-on fluorescent anion receptor based on N,N'-di- $\beta$ -naphthyl-1,10-phenanthroline-2,9-diamide // *Journal of Luminescence.* 2008. Vol. 128, № 12. P. 1985–1988.
53. Shao J., Qiao Y.-H., Lin H., Lin H.-K. A novel switch-on fluorescent receptor for bromide based on an amide group // *J Incl Phenom Macrocycl Chem.* 2008. Vol. 62, № 1–2. P. 99–103.
54. Alreja P., Saini D., Gautam S. S., Navneet, Kaur N. Novel 1,10-phenanthroline - di-2-picolylamine scaffold as a selective chemosensor for copper and cyanide ions // *Inorganic Chemistry Communications.* 2016. Vol. 70. P. 125–128.

55. Zhang X., Yuan L., Chai Z., Shi W. Towards understanding the correlation between  $\text{UO}_2^{2+}$  extraction and substitute groups in 2,9-diamide-1,10-phenanthroline // *Sci. China Chem.* 2018. Vol. 61, № 10. P. 1285–1292.
56. Simonnet M., Kobayashi T., Shimojo K., Yokoyama K., Yaita T. Study on Phenanthroline Carboxamide for Lanthanide Separation: Influence of Amide Substituents // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, № 17. P. 13409–13418.
57. Xiao C.-L., Wang C.-Z., Yuan L.-Y., Li B., He H., Wang S., Zhao Y.-L., Chai Z.-F., 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. Vol. 53, № 3. P. 1712–1720.
58. Loiseau F., Di Pietro C., 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. Vol. 40, № 27. P. 6901–6909.
59. Wu J.-L., He Y.-B., Wei L.-H., Meng L.-Z., Yang T.-X., Liu X. A New Two-Armed Colorimetric Chemosensor for Fluoride // *Australian Journal of Chemistry.* 2005. Vol. 58, № 1. P. 53–57.
60. Bianké G., Häner R. Hairpin Mimics with Phenanthroline- and Bipyridine-Derived Linkers // *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids.* 2007. Vol. 26, № 8–9. P. 949–952.
61. Johnson K. R., Driscoll D. M., Damron J. T., Ivanov A. S., Jansone-Popova S. Size Selective Ligand Tug of War Strategy to Separate Rare Earth Elements // *JACS Au.* 2023. Vol. 3, № 2. P. 584–591.
62. 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. Vol. 60, № 1. P. 357–365.
63. Wang W.-J., Zhang F., Liu J.-L., Qi X.-J., Wang Z.-Y., Hu B., Yang W.-J., Ren Z.-Y., Li X.-X., Wu Q., Yan Z.-Y. Water-Soluble Masking Agent with a Phenanthroline Skeleton for the Highly Selective Separation of Am(III) and Ln(III) by TODGA // *Inorg. Chem.* 2025. Vol. 64, № 25. P. 12527–12539.
64. Evsiunina M. V., Domnikov K. S., Matveev P. I., Kalle P., Matazova E. V., Gerasimov M. A., Lempfort P. S., Sonin I. V., Petrov V. G., Kostikova G. V., Ustynyuk Y. A., Nenajdenko V. G. Morpholine-derived hydrophilic 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide for americium–lanthanide separation in phosphine oxide extraction systems // *Dalton Trans.* 2025. Vol. 54, № 48. P. 18096–18108.

65. 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. Vol. 647. P. 129089.
66. Kang Y., Zhang Z., Li J., Wang L., Li H., Shi R., He Q., Li B., Wang L., Tang X., Liu Y., Chen J., Xu C. On the design of n-octanol soluble Am(III)/Eu(III) separation ligands // *Separation and Purification Technology*. 2025. Vol. 367. P. 132788.
67. 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. Vol. 51, № 35. P. 7466–7469.
68. 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. Vol. 2, № 4. P. 130–133.
69. 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 // *Inorganica Chimica Acta*. 2018. Vol. 478. P. 148–154.
70. 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. Vol. 86, № 23. P. 17282–17293.
71. Avagyan N. A., Lempert 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 // *Inorg. Chem.* 2023. Vol. 62, № 43. P. 17721–17735.
72. Avagyan N. A., Lempert P. S., Roznyatovsky V. A., Averin A. D., Yakushev A. A., Lyssenko K. A., Perfilyev P. D., Isakovskaya K. L., Aksenova S. A., Nelyubina Y. V., Vokuev M. F., Rodin I. A., 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 Trans.* 2024. Vol. 53, № 7. P. 3052–3064.

73. Zonov R. V., Avagyan N. A., Lempert P. S., Khrustalev V. N., Roznyatovsky V. A., Ustynyuk Y. A., Nenajdenko V. G. 4,7-Functionalization of Tetradentate Phenanthroline Ligands via Nucleophilic Substitution of Fluorine // *J. Org. Chem.* 2026. Vol. 91, № 1. P. 302–315.
74. Wang S., Yang X., Xu L., Miao Y., Yang X., Xiao C. Selective Extraction of Uranium(VI) from Thorium(IV) Using New Unsymmetrical Acidic Phenanthroline Carboxamide Ligands // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. Vol. 62, № 38. P. 15613–15624.
75. Wang S., Yang X., Liu Y., Xu L., Xu C., Xiao C. Enhancing the Selectivity of Trivalent Actinide over Lanthanide Using Asymmetrical Phenanthroline Diamide Ligands // *Inorg. Chem.* 2024. Vol. 63, № 6. P. 3063–3074.
76. Wang S., Yang X., Xu L., Xiao C. Separation and Complexation of Lanthanides with an Acidic Phenanthroline Carboxamide Ligand: Extraction, Spectroscopy, and Crystallography // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024. Vol. 63, № 24. P. 10773–10781.
77. Wang H., Gao P., Cui T., Wang D., Liu J., He H., Chen Z., Jin Q., Guo Z. New asymmetric tetradentate phenanthroline chelators with pyrazole and amide groups for complexation and solvent extraction of Ln(III)/Am(III) // *Dalton Trans.* 2024. Vol. 53, № 2. P. 601–611.
78. Yang X., Fang D., Chen L., Liu Y., Wang S., Xu L., Zhang A., Su J., Xu C., Xiao C. Computation-Aided Development of Next-Generation Extractants for Trivalent Actinide and Lanthanide Separation // *JACS Au.* 2024. Vol. 4, № 12. P. 4744–4756.
79. Yang X., Xu L., Fang D., Zhang A., Xiao C. Progress in phenanthroline-derived extractants for trivalent actinides and lanthanides separation: where to next? // *Chem. Commun.* 2024. Vol. 60, № 81. P. 11415–11433.
80. Fang D., Yang X., Chen L., Liu Y., Wang S., Xu L., Zhang A., Su J., Xu C., Xiao C. Novel unsymmetric phenanthroline-derived amide triazine (ATPhen) extractant for efficient extraction and separation of Am(III) over Ln(III) // *Separation and Purification Technology.* 2025. Vol. 364. P. 132451.
81. Wang S., Lou J., Yang X., Xu X., Xu L., Fang D., Xu C., Xiao C. Unsymmetrical Amide-lactam-phenanthroline (ALPhen) Extractant for Selective Separation of Actinides and Lanthanides // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2025. Vol. 64, № 32. P. 15830–15840.
82. Artz S. P., Cram D. J. Host-guest complexation. 28. Hemispherands with four self-organizing units // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106, № 7. P. 2160–2171.
83. Fang D., Yang X., Li J., Zhang Z., Gao Y., Xiao C. Preorganization Effects on Eu(III) Ion Coordination by Dipyriddy-Phenanthroline Ligands: A Combined Experimental and Theoretical Analysis // *Inorg. Chem.* 2024. Vol. 63, № 18. P. 8171–8179.
84. Jansone-Popova S., Ivanov A. S., Bryantsev V. S., Sloop F. V., Custelcean 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. Vol. 56, № 10. P. 5911–5917.

85. Gao F., Xu X., Yang X., Cao H., Fang D., Xu L., Xu C., Xiao C. Completely preorganized bis-lactam-1,10-phenanthroline ligands with high stability for efficient separation of Am(III) over Eu(III) // *Dalton Trans.* 2025. Vol. 54, № 7. P. 2871–2876.

86. Asano T., Nakanishi Y., Sugita S., Okano K., Narita H., Kobayashi T., Yaita T., Mori A. A concise synthesis of multiply fused phenanthroline diamide (fused-PTDA) by palladium-catalyzed intramolecular C–H arylation. Highly efficient and selective extraction performance of fused-PTDA toward early lanthanides. 2024.

87. Bencini A., Lippolis V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes // *Coordination Chemistry Reviews.* 2010. Vol. 254, № 17–18. P. 2096–2180.

88. Chandler C. J., Deady L. W., Reiss J. A., Tzimos V. The synthesis of macrocyclic polyether-diester incorporating 1,10-phenanthroline and 1,8-naphthyridino subunits // *Journal of Heterocyclic Chem.* 1982. Vol. 19, № 5. P. 1017–1019.

89. Chandler C. J., Deady L. W., Reiss J. A. Macrocyclic polyether- and polythioether-diester and dithioesters from 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid // *Journal of Heterocyclic Chem.* 1986. Vol. 23, № 5. P. 1327–1330.

90. Routier S., Joanny V., Zaparucha A., Vezin H., Catteau J.-P., Bernier J.-L., Bailly C. Synthesis of metal complexes of 2,9-bis(2-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline and their DNA binding and cleaving activities // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1998. № 4. P. 863–868.

91. Saito S., Nakazono K., Takahashi E. Template Synthesis of [2]Rotaxanes with Large Ring Components and Tris(biphenyl)methyl Group as the Blocking Group. The Relationship between the Ring Size and the Stability of the Rotaxanes // *J. Org. Chem.* 2006. Vol. 71, № 19. P. 7477–7480.

92. Bazzicalupi C., Bencini A., Fusi V., Giorgi C., Paoletti P., Valtancoli B. Lead complexation by novel phenanthroline-containing macrocycles // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. № 3. P. 393–400.

93. Franz M., Januszewski J. A., Hampel F., Tykwinski R. R. [3]Rotaxanes with Mixed Axles: Polyynes and Cumulenes // *Eur J Org Chem.* 2019. Vol. 2019, № 21. P. 3503–3512.

94. Amini H., Baranová Z., Weisbach N., Gauthier S., Bhuvanesh N., Reibenspies J. H., Gladysz J. A. Syntheses, Structures, and Spectroscopic Properties of 1,10-Phenanthroline-Based Macrocycles Threaded by PtC<sub>8</sub> Pt, PtC<sub>12</sub> Pt, and PtC<sub>16</sub> Pt Axles: Metal-Capped Rotaxanes as Insulated Molecular Wires // *Chemistry A European J.* 2019. Vol. 25, № 69. P. 15896–15914.

95. Baranová Z., Amini H., Neupane M., Garrett S. C., Ehnbohm A., Bhuvanesh N., Reibenspies J. H., Gladysz J. A. Syntheses, Structural Studies, and Copper Iodide Complexes of Macrocycles

Derived from Williamson Ether Syntheses Involving 2,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline, a, $\beta$ -Dibromides, and Resorcinol or 2,7-Dihydroxynaphthalene // *Australian Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 70, № 4. P. 373–386.

96. Yamashita Y., Mutoh Y., Yamasaki R., Kasama T., Saito S. Synthesis of [3]Rotaxanes that Utilize the Catalytic Activity of a Macrocyclic Phenanthroline–Cu Complex: Remarkable Effect of the Length of the Axle Precursor // *Chemistry A European J*. 2015. Vol. 21, № 5. P. 2139–2145.

97. Franz M., Januszewski J. A., Wendinger D., Neiss C., Movsisyan L. D., Hampel F., Anderson H. L., Görling A., Tykwinski R. R. Cumulene Rotaxanes: Stabilization and Study of [9]Cumulenes // *Angew Chem Int Ed*. 2015. Vol. 54, № 22. P. 6645–6649.

98. Wang X.-Y., Ao Y.-F., Wang Q.-Q., Wang D.-X. Synthesis, Structure, Property, and Dinuclear Cu(II) Complexation of Tetraoxacalix[2]arene[2]phenanthrolines // *Inorg. Chem*. 2018. Vol. 57, № 21. P. 13461–13469.

99. Blake A. J., Demartin F., Devillanova F. A., Garau A., Isaia F., Lippolis V., Schröder M., Verani G. A new class of mixed aza–thioether crown containing a 1,10-phenanthroline sub-unit // *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. 1996. № 18. P. 3705–3712.

100. Arca M., Blake A. J., Casabò J., Demartin F., Devillanova F. A., Garau A., Isaia F., Lippolis V., Kivekas R., Muns V., Schröder M., Verani G. Conformationally locked pentadentate macrocycles containing the 1,10-phenanthroline unit. Synthesis and crystal structure of 5-oxa-2,8-dithia[9](2,9)-1,10-phenanthrolinephane (L) and its coordination properties to Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Rh<sup>III</sup> and Ru<sup>II</sup> // *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. 2001. № 8. P. 1180–1188.

101. Shamsipur M., Hosseini M., Alizadeh K., Mousavi M. F., Garau A., Lippolis V., Yari A. PVC Membrane Potentiometric Sensor Based on 5-Pyridino-2,8-dithia[9](2,9)-1,10-phenanthrolinephane for Selective Determination of Neodymium(III) // *Anal. Chem*. 2005. Vol. 77, № 1. P. 276–283.

102. Aragoni M. C., Arca M., Demartin F., Devillanova F. A., Isaia F., Garau A., Lippolis V., Jalali F., Papke U., Shamsipur M., Tei L., Yari A., Verani G. Fluorometric Chemosensors. Interaction of Toxic Heavy Metal Ions Pb<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>, and Hg<sup>II</sup> with Novel Mixed-Donor Phenanthroline-Containing Macrocycles: Spectrofluorometric, Conductometric, and Crystallographic Studies // *Inorg. Chem*. 2002. Vol. 41, № 25. P. 6623–6632.

103. Filippo G. D., Demartin F., Garau A., Lippolis V., Yari A., Shokrollahi A., Shamsipur M. Complexes of Ag<sup>+</sup> with mixed donor phenanthroline-containing macrocycles: spectrofluorimetric, spectrophotometric, conductometric and potentiometric studies // *Inorganica Chimica Acta*. 2005. Vol. 358, № 3. P. 801–807.

104. Aragoni M. C., Arca M., Bencini A., Biagini S., Blake A. J., Caltagirone C., Demartin F., De Filippo G., Devillanova F. A., Garau A., Gloe K., Isaia F., Lippolis V., Valtancoli B., Wenzel M.

Interaction of Mixed-Donor Macrocycles Containing the 1,10-Phenanthroline Subunit with Selected Transition and Post-Transition Metal Ions: Metal Ion Recognition in Competitive Liquid–Liquid Solvent Extraction of  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ , and  $\text{Hg}^{\text{II}}$  // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 18. P. 8391–8404.

105. Lippolis V., Shamsipur M. Synthesis, coordination properties, and analytical applications of mixed donor macrocycles containing the 1,10-phenanthroline sub-unit // *JICS.* 2006. Vol. 3, № 2. P. 105–127.

106. Bazzicalupi C., Bencini A., Ciattini S., Giorgi C., Masotti A., Paoletti P., Valtancoli B., Navon N., Meyerstein D. Copper-(II) and -(I) co-ordination by hexa-amine ligands of different rigidities. A thermodynamic, structural and electrochemical investigation // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. № 14. P. 2383–2391.

107. Bazzicalupi C., Bencini A., Fusi V., Giorgi C., Paoletti P., Valtancoli B. Polyamine Macrocycles Incorporating a Phenanthroline Unit: Their Synthesis, Basicity, and Cu(II) Coordination // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37, № 5. P. 941–948.

108. Chand D. K., Schneider H.-J., Bencini A., Bianchi A., Giorgi C., Ciattini S., Valtancoli B. Affinity and Nuclease Activity of Macrocyclic Polyamines and Their  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Complexes // *Chem. Eur. J.* 2000. Vol. 6, № 21. P. 4001–4008.

109. Keypour H., Goudarziafshar H., Brisdon A. K., Pritchard R. G. New macrocyclic Schiff base complexes incorporating a phenanthroline unit: Part 1; Template synthesis of three cadmium(II) complexes and crystal structure, NMR and ab initio studies // *Inorganica Chimica Acta.* 2007. Vol. 360, № 7. P. 2298–2306.

110. Keypour H., Goudarziafshar H., Brisdon A. K., Pritchard R. G., Rezaeivala M. New macrocyclic Schiff-base complexes incorporating a phenanthroline unit. Part 2: Template synthesis of some manganese(II) complexes and crystal structure studies // *Inorganica Chimica Acta.* 2008. Vol. 361, № 5. P. 1415–1420.

111. Figueiredo J., Carreira-Barral I., Quesada R., Mergny J.-L., Cruz C. Synthesis and evaluation of 2,9-disubstituted-1,10-phenanthroline derivatives as G-quadruplex binders // *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* 2022. Vol. 73. P. 116971.

112. Li B., Kang Y., Zhang Z., Wang L., Li H., Guo Y., Wang G., Wang L., Tang X., Xu C. On the Design of Effective Water-Soluble Actinide-Masking Ligands Through Ligand Structure Modulation // *Advanced Science.* 2025. Vol. 12, № 42. P. e12292.

113. Smith D. J., Blake A. J., Wilson C., Champness N. R. Inhibiting copper(i) iodide aggregate assembly in the solid state via macrocyclic encapsulation // *Dalton Trans.* 2011. Vol. 40, № 45. P. 12257.

114. Colombo F., Annunziata R., Raimondi L., Benaglia M. Synthesis of new enantiomerically pure macrocycles containing phenanthroline subunits // *Chirality*. 2006. Vol. 18, № 6. P. 446–456.
115. Kuzovkina E. V., Lavrinovich E. A., Novikov A. P., Stepanova E. S., Karavan M. D., Smirnov I. V. Kinetics of americium and europium extraction by tert-butylthiacalix[4]arene from alkaline media // *J Radioanal Nucl Chem*. 2017. Vol. 311, № 3. P. 1983–1989.
116. Smirnov I. V., Shirokova V. S., Yumaguen A. Z., Logunov M. V. Extraction of Strontium and Yttrium from Alkaline Carbonate Media with Functionalized Calix[8]arenes // *Radiochemistry*. 2018. Vol. 60, № 3. P. 248–254.
117. Mohapatra P. K., Verma P. K., Prabhu D. R., Raut D. R. Extraction of  $^{137}\text{Cs}$  from Acidic Feed by Centrifugal Contactors Using a Solution of Calix[4]arene-bis-1,2-benzo-crown-6 in Phenyltrifluoromethyl Sulphone // *Nuclear Technology*. 2019. Vol. 205, № 8. P. 1119–1125.
118. Smirnov I. V., Karavan M. D., Istomina N. M., Kozlov P. V., Voroshilov Y. A. Hydroxycalix[6]arenes with p-isononyl substituents for alkaline HLW processing // *J Radioanal Nucl Chem*. 2020. Vol. 326, № 1. P. 675–681.
119. Khan P. N., Bhattacharyya A., Sharma J. N., Manohar S. The recovery of strontium from acidic medium using novel strontium selective extractant: An experimental and DFT study // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 397. P. 122476.
120. McAlister D. R., Rush E., Silvestri D., Horwitz E. P. Extraction of Selected Metal Ions with Mixtures of N,N,N',N'-tetra-n-octyldiglycolamide and 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6 // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2021. Vol. 39, № 2. P. 184–203.
121. Cai Y., Ansari S. A., Fu K., Zhu B., Ma H., Chen L., Conradson S. D., Qin S., Fu H., Mohapatra P. K., Yuan L., Feng W. Highly efficient actinide(III)/lanthanide(III) separation by novel pillar[5]arene-based picolinamide ligands: A study on synthesis, solvent extraction and complexation // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 405. P. 124214.
122. Alyapyshev M. Yu., Babain V. A., Tkachenko L. I. Amides of heterocyclic carboxylic acids as novel extractants for high-level waste treatment // *Radiochemistry*. 2014. Vol. 56, № 6. P. 565–574.
123. Xu L., Yang X., Zhang A., Xu C., Xiao C. Separation and complexation of f-block elements using hard-soft donors combined phenanthroline extractants // *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. Vol. 496. P. 215404.
124. Hudson M. J., Lewis F. W., Harwood L. M. The Circuitous Journey from Malonamides to BTPHens // *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*. Elsevier, 2013. Vol. 9. P. 177–202..
125. 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. Vol. 41, № 6. P. 697–740.

126. 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, 15, 7380.
127. Herbst R. S., Baron P., Nilsson M. Standard and advanced separation: PUREX processes for nuclear fuel reprocessing // *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment*. Elsevier, 2011. P. 141–175.
128. Taylor R. The Chemical Basis for Separating Recycling Materials by Hydro-Processes // *Encyclopedia of Nuclear Energy*. Elsevier, 2021. P. 450–464.
129. Coddinng J. W., Haas W. O., Heumann F. K. Tributyl Phosphate–Hydrocarbon Systems. Organizing Equilibrium Data // *Ind. Eng. Chem.* 1958. Vol. 50, № 2. P. 145–152.
130. Bodansky D. Nuclear Energy: Principles, Practices, and Prospects // 217 ISBN 9780387269313
131. Salvatores M., Palmiotti G. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges // *Progress in Particle and Nuclear Physics*. 2011. Vol. 66, № 1. P. 144–166.
132. Taylor R. Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel. Elsevier, 2015. 685 p.
133. Alyapyshev M. Y., Babain V. A., Ustynyuk Y. A. Recovery of minor actinides from high-level wastes: modern trends // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85, № 9. P. 943–961.
134. Maher C. J. Current headend technologies and future developments in the reprocessing of spent nuclear fuels // *Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel*. Elsevier, 2015. P. 93–124.
135. Babain V., Alyapyshev M., Ekberg C., Todd T. Fluorinated Diluents- A Review // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2023. Vol. 41, № 3. P. 253–291.
136. Meng R., Xu L., Yang X., Sun M., Xu C., Borisova N. E., Zhang X., Lei L., 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. Vol. 60, № 12. P. 8754–8764.
137. 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. Vol. 42, № 48. P. 16930.
138. Yang X., Xu L., Zhang A., Xiao C. Organophosphorus Extractants: A Critical Choice for Actinides/Lanthanides Separation in Nuclear Fuel Cycle // *Chemistry A European J.* 2023. Vol. 29, № 33. P. e202300456.
139. Xu L., Pu N., Ye G., Xu C., Chen J., Zhang X., Lei L., Xiao C. Unraveling the complexation mechanism of actinide(III) and lanthanide(III) with a new tetradentate phenanthroline-derived phosphonate ligand // *Inorg. Chem. Front.* 2020. Vol. 7, № 8. P. 1726–1740.

140. Lei X.-P., Wu Q.-Y., Wang C.-Z., Lan J.-H., Chai Z.-F., Nie C.-M., Shi W.-Q. Theoretical insights into the separation of Am(III)/Eu(III): designing ligands based on a preorganization strategy // *Dalton Trans.* 2022. Vol. 51, № 43. P. 16659–16667.
141. Reddy Th. D. N., Ivanov A. S., Driscoll D. M., Jansone-Popova S., Jiang D. Atomistic Insights into Structure and Dynamics of Neodymium(III) Complexation with a Bis-lactam Phenanthroline Ligand in the Organic Phase // *ACS Omega.* 2022. Vol. 7, № 24. P. 21317–21324.
142. Reddy Th. D. N., Ivanov A. S., Driscoll D. M., Jansone-Popova S., Jiang D. Changes in nitrate binding with lanthanides in BLPhen complexes // *Journal of Molecular Liquids.* 2023. Vol. 387. P. 122573.
143. Xiao C., Yang X., Fang D., Chen L., Liu Y., Wang S., Xu L., Zhang A., Su J., Xu C. Computational-Aided Design of Next-Generation Extractants for Trivalent Actinide and Lanthanide Separation. In Review, 2024.
144. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. Ligands for *f*-element extraction used in the nuclear fuel cycle. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, pp. 7229–7273.
145. Ustynyuk Y.A., Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Ustynyuk N.A. Quantum chemical modelling of extraction separation of minor actinides and lanthanides: the state of the art. *Russ. Chem. Rev.*, 2016, 85(9), pp. 917–942.
146. Evsiunina M.V., Matveev P.I., Kalle P., Lempert P.S., Avagyan N.A., Lyssenko K.A., Belousov A.V., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Gloriov V.I.P., Nenajdenko V.G. Highly Efficient Removal of Americium(III) from High-Level Waste Using Novel Phenanthroline Diamide Ligands. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2024, 63(44), pp. 19234–19248.
147. Avagyan N.A., Zonov R.V., Lempert P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Roznyatovsky V.A., Averin A.I.D., Kalle P., Tafeenko V.A., Soloveva S.A., Nelyubina Y.V., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. Steric hindrance of phenanthroline diamides enables a hundredfold increase in Am(III) extraction efficiency. *Dalton Trans.*, 2025, 54, pp. 5425–5437.
148. 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, 60 (13), 9745–9756.
149. 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 Y. 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. Vol. 243. P. 116526.

150. Ustynyuk, Y. A.; Zhokhova, N. I.; Gloriozov, I. P.; Matveev, P. I.; Evsiunina, M. V.; Lempfort, 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. *IJMS* 2022, 23 (24), 15538.
151. 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. *IJMS* 2023, 24 (6), 5569.
152. Gutorova S. V., Matveev P. I., Lempfort 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. Vol. 61, № 1. P. 384–398.
153. Gutorova, S. V.; Matveev, P. I.; Lempfort, P. S.; Novichkov, D. A.; Gloriozov, I. P.; Avagyan, N. A.; Gudovanny, 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. *Inorg. Chem.* 2023, 62 (1), 487–496.
154. 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. Vol. 9, № 8. P. 1642–1649.
155. Kang, Y.; Zheng, Y.; Zhang, Z.-Y.; Li, B.; Liu, Y.-Y.; Xie, Y.-H.; Li, Z.-F.; Tang, X.-Y.; Chen, J.; Wang, L.; Xu, C. Carbon NMR Titration Could Be More Informative for In-Situ Lanthanide Coordination Chemistry Investigation. *Anal. Chem.* 2025, 97 (12), 6517–6527.
156. Liu F., Xiu T.-Y., Shehzad H., Jin W., Huang Z.-W., Yang C.-C., Fu X., Wang X.-P., Shi W.-Q., Yuan L.-Y. Selective Separation of U(VI) from Pu(IV) by 2,9-Diamide-1,10-phenanthroline Ligands at High Acidity: Extraction and Coordination Chemistry // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 2024. Vol. 63, № 8. P. 3859–3869.
157. Prasad A. S. B., Kanth J. V. B., Periasamy M. Convenient methods for the reduction of amides, nitriles, carboxylic esters, acids and hydroboration of alkenes using NaBH<sub>4</sub>/I<sub>2</sub> system // *Tetrahedron.* 1992. Vol. 48, № 22. P. 4623–4628.
158. Isele G. L., Lüttringhaus A. N-Alkylierung von Carbonsäure-amiden // *Synthesis.* 1971. Vol. 1971, № 05. P. 266–268.

159. Srivastava S. K., Chauhan P. M. S., Bhaduri A. P. A Novel Strategy for N-Alkylation of Primary Amines // *Synthetic Communications*. 1999. Vol. 29, № 12. P. 2085–2091.
160. Deldaele C., Evano G. Room-Temperature Practical Copper-Catalyzed Amination of Aryl Iodides // *ChemCatChem*. 2016. Vol. 8, № 7. P. 1319–1328.
161. Tsiamantas C., de 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 // *Angew Chem Int Ed*. 2016. Vol. 55, № 24. P. 6848–6852.
162. Larsen A. F., Ulven T. Efficient Synthesis of 4,7-Diamino Substituted 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamides // *Org. Lett*. 2011. Vol. 13, № 13. P. 3546–3548.
163. Nie Q., Yi F., Huang B., Cai M. Efficient Heterogeneous Gold(I)-Catalyzed Direct C(sp<sup>2</sup>)-C(sp) Bond Functionalization of Arylalkynes through a Nitrogenation Process to Amides // *Adv Synth Catal*. 2017. Vol. 359, № 22. P. 3968–3976.
164. Drommi M., Rulmont C., Esmieu C., Hureau C. Hybrid Bis-Histidine Phenanthroline-Based Ligands to Lessen Aβ-Bound Cu ROS Production: An Illustration of Cu(I) Significance // *Molecules*. 2021. Vol. 26, № 24. P. 7630.
165. Nie Q., Yi F., Huang B., Cai M. Efficient Heterogeneous Gold(I)-Catalyzed Direct C(sp<sup>2</sup>)-C(sp) Bond Functionalization of Arylalkynes through a Nitrogenation Process to Amides // *Adv Synth Catal*. 2017. Vol. 359, № 22. P. 3968–3976.
166. Guo R., Zhu C., Sheng Z., Li Y., Yin W., Chu C. Silica sulfuric acid mediated acylation of amines with 1,3-diketones via CC bond cleavage under solvent-free conditions // *Tetrahedron Letters*. 2015. Vol. 56, № 45. P. 6223–6226.
167. 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. Vol. 77, № 6. P. 2808–2818.
168. Chen Y., Liu B., Liu X., Yang Y., Ling Y., Jia Y. Schmidt Reaction of Ketones in DME Solution in a Continuous-Flow Microreactor // *Org. Process Res. Dev*. 2014. Vol. 18, № 11. P. 1589–1592.
169. 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. Vol. 51, № 21. P. 6853–6865.
170. 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. Vol. 7, № 3. P. 471–474.

171. 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. Vol. 21, № 8. P. 914–917.
172. Motloch P., Hunter C. A. Quantification of cooperativity in the self-assembly of H-bonded rosettes // *Org. Biomol. Chem.* 2020. Vol. 18, № 8. P. 1602–1606.
173. 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. Vol. 61, № 4. P. 881–890.
174. Melvin L.S., Tricyclic Oxindole Antiinflammatory Agents. US4695571A, September 22. – 1987
175. Billman J. H., Caswell L. R. Synthesis of Dissecondary Amines; N,N'-Diphenyl- $\alpha, \omega$ -Diaminoalkanes // *J. Org. Chem.* 1951. Vol. 16, № 7. P. 1041–1046.
176. Martin J. S., Zeng X., Chen X., Miller C., Han C., Lin Y., Yamamoto N., Wang X., Yazdi S., Yan Y., Beard M. C., Yan Y. A Nanocrystal Catalyst Incorporating a Surface Bound Transition Metal to Induce Photocatalytic Sequential Electron Transfer Events // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143, № 30. P. 11361–11369.
177. Panchenko S. P., Averin A. D., Anokhin M. V., Maloshitskaya O. A., Beletskaya I. P. Cu(I)-catalyzed *N, N'*-diarylation of natural diamines and polyamines with aryl iodides // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. Vol. 11. P. 2297–2305.
178. Wang L., He W., Wu K., He S., Sun C., Yu Z. Heterogeneous bimetallic Pt–Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed direct synthesis of diamines from N-alkylation of amines with diols through a borrowing hydrogen strategy // *Tetrahedron Letters.* 2011. Vol. 52, № 52. P. 7103–7107.
179. Shi Y., Kamer P. C. J., Cole-Hamilton D. J. A new route to  $\alpha, \omega$ -diamines from hydrogenation of dicarboxylic acids and their derivatives in the presence of amines // *Green Chem.* 2017. Vol. 19, № 22. P. 5460–5466.