



Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова

Химический факультет

Кафедра органической химии

Лаборатория Ядерного магнитного резонанса

Костин Андрей Алексеевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ
ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ
ЭКСТРАГЕНТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
И АКТИНИДОВ**

Дипломная работа

Научные руководители: к.х.н., с.н.с. Решетова М. Д.

к.х.н., с.н.с. Борисова Н. Е.

Москва, 2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	4
2.1 Введение.....	4
2.2 Экстракция актинидов и лантанидов N-донорными гетероциклическими лигандами	7
2.3 Экстракция актинидов и лантанидов бис-амидами пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты.....	11
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	14
3.1 Синтез и исследование лигандов ряда 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты..	14
3.2 Синтез лигандов ряда 4,7-дизамещенной 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.....	22
3.2.1 Получение 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролина.....	25
3.2.2 Введение заместителей в положения 4 и 7	28
3.2.3 Получение 4,7-дизамещенных-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот	29
3.2.4 Синтез бис-амидов 4,7-дизамещенной-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.....	33
3.3 Синтез и исследование координационных соединений бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с редкоземельными элементами	40
3.4 Экстракционные свойства бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.....	54
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	58
4.1 Синтез лигандов	59
4.1.1 Синтез бисамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты	59
4.1.2 Синтез бисамидов 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты	62
4.1.3 Синтез бисамидов 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.	65
4.2 Синтез комплексов с ионами редкоземельных металлов	65
4.3 Рентгеноструктурные исследования.....	66
4.4 Спектрофотометрическое титрование.....	66
4.5 Экстракционные эксперименты	67
5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	68
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	69

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема переработки высокоактивных отходов (ВАО) атомной промышленности стоит в настоящее время весьма актуально в связи с растущими год от года требованиями экологической безопасности при хранении таких отходов. В настоящее время ведутся разработки новых способов переработки ВАО, среди которых экстракционные методы представляются одними из наиболее перспективных.

Одним из вариантов переработки ядерных отходов является выделение короткоживущих актинидов и их разделение для последующей трансмутации. В этом направлении особенно сложной химической задачей является отделение минорных актинидов от очень близких к ним по химическим свойствам редкоземельных элементов. За последние годы было предложено множество экстракционных систем, однако в силу разных причин ни одна из них не может быть применена в промышленности. Поэтому задача поиска новых экстрагентов актинидов из смесей с лантанидами с целью выработки технологически приемлемых решений по-прежнему является очень актуальной.

Целью данной работы является синтез и исследование новых экстракционных систем на основе амидов гетероциклических карбоновых кислот.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1 Введение

Ионы лантанидов и актинидов согласно распространенной классификации относятся к жестким кислотам Льюиса и обладают выраженной оксофильностью. Поэтому изучение комплексообразования этих элементов вплоть до начала 80-х годов прошлого века касалось исключительно кислородсодержащих органических лигандов. Это, в частности, определило тот факт, что в современных промышленных процессах экстракционного разделения лантанидов используются фосфорорганические вещества, такие как карбамоил фосфонаты, карбамоилфосфиноксиды, дифосфин диоксиды и т. п [1, 2]. Другой хорошо изученной группой О-донорных лигандов являются различные амиды малоновой кислоты. Такие экстрагенты и их комплексы показывают высокую химическую устойчивость в различных средах и подчас высокие показатели коэффициентов распределения в органическую фазу. Например, в работе [3] изучалась зависимость коэффициентов распределения Tb(III), Eu(III), Am(III) и Cm(III) в органическую фазу от концентрации азотной кислоты в водной фазе при использовании бис-амидов малоновой кислоты (Рисунок 1).

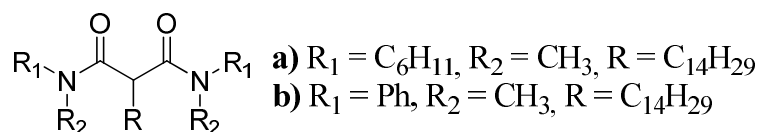


Рисунок 1. Амиды малоновой кислоты

Данные амиды извлекали указанные f-элементы с невысокими коэффициентами распределения $10^{-5} - 10^1$, но с другой стороны демонстрировали высокую химическую устойчивость при концентрации HNO_3 вплоть до 10 моль/л.

Однако устойчивость хоть и является определяющим фактором, но сама по себе не имеет практического смысла, если экстрагент не демонстрирует селективность по отношению к конкретным металлами или их группам. Сходные заряды и близкие радиусы превращают разделение ионов лантанидов и актинидов в достаточно сложную задачу, а их сильнейшее сродство к кислороду делают О-донорные лиганды малоперспективными с точки зрения селективности экстракции. Известно, тем не менее, что характер связывания различных лигандов с актинидами имеет немногим более выраженный ковалентный характер по сравнению с лантанидами [4]. Это обстоятельство позволяет все же отделять лантаниды от актинидов, используя при этом более мягкие, по сравнению с кислородом, донорные атомы, такие как азот, сера, галогены и другие. Однако и не здесь все так просто. Любые исследования в области новых экстрагентов всегда предполагают в более

или менее близкой перспективе их практическое использование, поэтому с позиций экологии и охраны окружающей среды использование серосодержащих лигандов совершенно неприемлемо. Так что современные поиски новых экстрагентов f-элементов развиваются, в основном, в направлении поиска N-донорных лигандов.

Очевидно также, что применение в качестве экстрагентов алифатических аминов невозможно по причине их достаточно высокой основности. А в процессах жидкостной экстракции с кислой водной фазой такие соединения подвергаются протонированию, успешно конкурирующему с комплексообразованием. Кроме того, протонированные формы аминов зачастую растворимы в воде, что негативно отражается на извлечении ионов металлов в органическую фазу.

Значительно меньшей основностью обладают ароматические амины, однако наиболее перспективными соединениями для селективной экстракции лантанидов и актинидов все-таки являются гетероциклические N-донорные лиганды, в которых азот включен в ароматическую систему. Интенсивные исследования в этой области начались в начале 80-х годов, когда было показано, что 2,4,6-три(2-пиридил)-1,3,5-триазин способен извлекать Am(III) в углеводородную фазу из смеси с Eu(III) в 0,053 М HNO₃ с коэффициентом селективности 11,3 при использовании 2-бромдекановой кислоты в качестве источника липофильного аниона [5]. С тех пор было синтезировано и изучено великое множество N-донорных гетероциклических экстрагентов. Наиболее обсуждаемыми в литературе типами лигандов стали производные 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-пиридина (1), 2,4,6-трис(4-алкилпиридин-2-ил)-1,3,5-триазина (2), терпиридина (3), 2,6-бис(2-бензоимидазол)пиридина (4), 2,6-бис(оксадиазолил)пиридинов (5), 6,6'-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'-бипиридила (6), 2-амино-4,6-бис(пиридин-2-ил)-1,3,5-триазина (7), 2,6-бис(2-бензоксазолил)пиридина (8) (Рисунок 2).

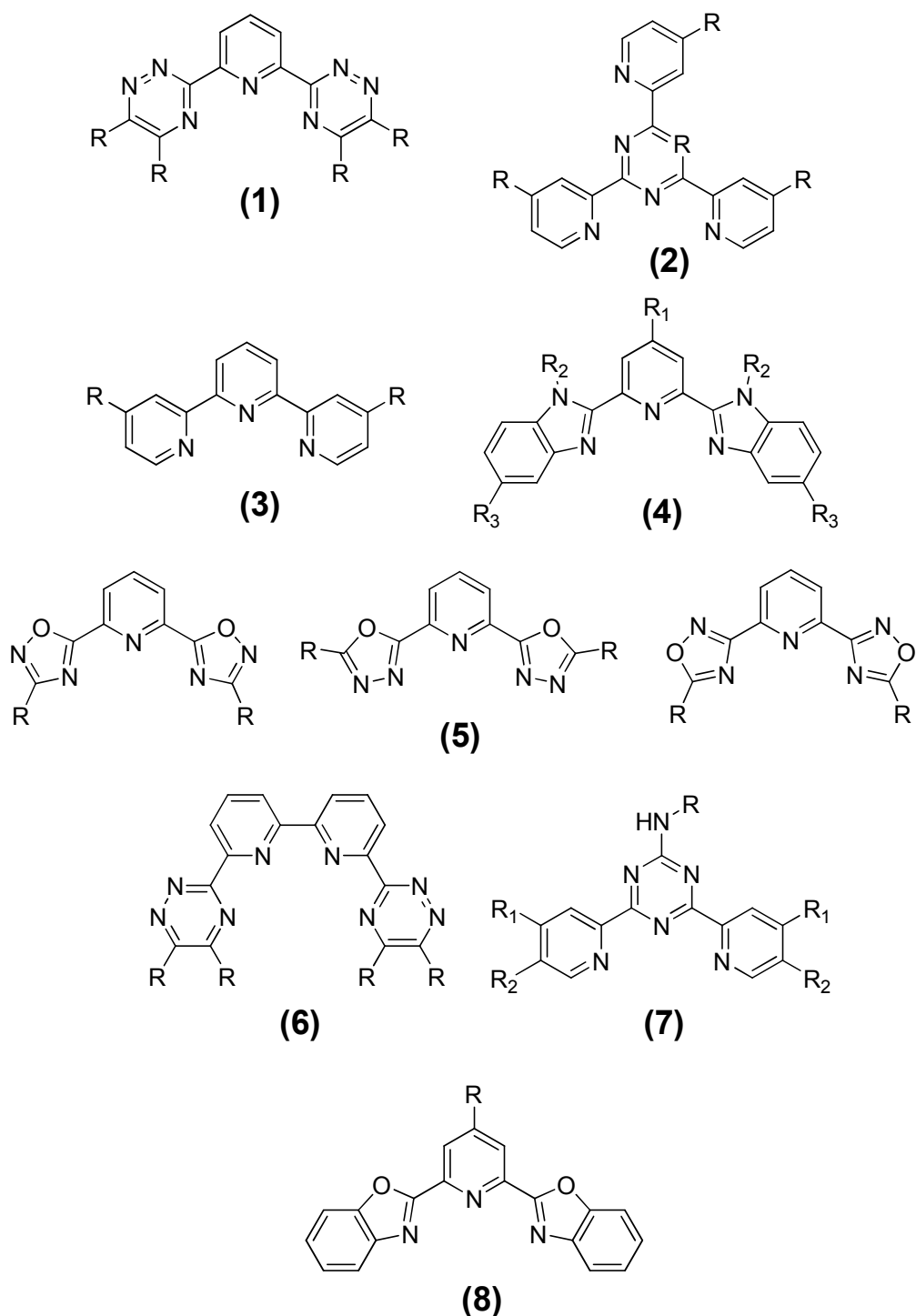


Рисунок 2. Наиболее изученные N-донорный гетероциклические экстрагенты РЗЭ и актинидов

Логарифмы констант протонирования этих соединений варьируются от 1,8 в случае 2,6-бис(5,6-диметил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридина (система метанол – HCl) до 5,46 в случае терпиридина в водном ДМСО [6], что зачастую (но не всегда) допускает их применение в двухфазной жидкостной экстракции f-элементов без существенных ограничений по pH.

2.2 Экстракция актинидов и лантанидов N-донорными гетероциклическими лигандами

Задачу обобщения обширного литературного материала по экстракционному отделению актинидов от лантанидов облегчает тот факт, что почти все исследователи выбирают в качестве модели пару Am(III) и Eu(III), поскольку, с одной стороны, это удобно с практической точки зрения (концентрация ионов определяется радиометрическими методами), а с другой – данная пара является одной из наиболее трудноразделимых в ряду f-элементов.

N-Донорные гетероциклические лиганды, в целом, показывают высокую селективность по отношению к Am(III). Наилучшие показатели селективности принадлежат три- и тетрадентным лигандам, в которых 5,6-дизамещенные фрагменты 1,2,4-триазина присоединены в положения 2 и 6 пиридина или положения 6 и 6' 2,2'-бипиридила. Так, 2,6-бис(5,6-дипропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин (0,011 моль/л) в системе додекан-бутанол 3,7:1 извлекает Am(III) из 0,3 М HNO₃ с коэффициентом селективности 116 по отношению к Eu(III) [7]. Однако замена пропильных групп на этильные приводит к понижению селективности: 2,6-бис(5,6-диэтил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин (0,004 моль/л) в системе ксилолы – бутанол 7:3 показывает коэффициент селективности при извлечении Am(III) из 0,3 М HNO₃ на уровне 60 [8]. В целом, для экстрагентов ряда 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридина характерны показатели селективности больше 100. То же касается и производных 6,6'-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'-бипиридила. Так 6,6'-бис(5,6-дипентил-1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'-бипиридил (0,0015 моль/л) в системе керосин – октанол-1 7:3 извлекает Am(III) из 1 М HNO₃ с селективностью 175 [9]. Тот же лиганд в трибромбензоле извлекает актинид из децимолярной азотной кислоты с селективностью 155 и очень высоким коэффициентом распределения 620 [10].

Промежуточное положение по селективности экстракции актинидов занимают лиганды ряда 2,6-бис(2-бензоксазолил)пиридина с коэффициентами разделения Am(III)/Eu(III) 30-70. В таблице 1 представлены результаты экспериментов по извлечению Am(III) из растворов в азотной кислоте с переменной концентрацией 2,6-бис(2-бензоксазолил)-4-(2-децил-2-додецилэтокси)пиридина в трихлорэтаноле с использованием 1 М 2-бромдекановой кислоты.

Таблица 1. Экстракционные свойства 2,6-бис(2-бензоксазолил)-4-(2-децил-2-додецилэтокси)пиридина

L, моль/л	HNO ₃ , моль/л	D _{Am}	D _{Eu}	SF _{Am/Eu}
0,04	0,021	9	0,16	55
0,04	0,042	0,7	0,017	40
0,04	0,061	0,3	0,0054	50
0,04	0,081	0,2	0,0031	60
0,04	0,1	0,08	0,0012	70
0,02	0,02	0,15	0,0059	25
0,02	0,059	0,36	0,014	30
0,02	0,09	0,15	0,0059	30
0,1	0,059	0,51	0,017	30
0,1	0,083	0,2	0,007	30
0,1	0,117	0,07	0,002	35

Можно отметить, что с ростом концентрации кислоты при одинаковой концентрации лиганда растет селективность, но падает коэффициент распределения Am(III). Двукратное уменьшение концентрации лиганда ухудшает показатели селективности, а 25-кратное увеличение делает селективность независимой от концентрации азотной кислоты [11].

И наконец самые невысокие показатели среди N-донорных гетероциклических лигандов принадлежат терпиридинам, производным 1,3,5-триазина и 2,6-бис(оксадиазолил)пиридинам. Незамещенный терпиридин (0,02 моль/л) в додекане с 2-бромдекановой кислотой (1 моль/л) извлекает Am(III) из 0,03, 0,05 и 0,08 М азотной кислоты с селективностью соответственно 9,5, 9 и 10. При этом с ростом концентрации кислоты коэффициент распределения актинида в органическую фазу падает почти в 30 раз [12]. 4,4',4''-тритрет-бутил-терпиридин (0,1 моль/л) в додекане с 2-бромдекановой кислотой (1 моль/л) извлекает Am(III) из 0,061 М HNO₃ с селективностью 11 при и высоким коэффициентом распределения 220 [13].

Сопоставимую селективность показывают лиганды ряда 2,6-бис(оксадиазолил)пиридина [14] (Рисунок 3).

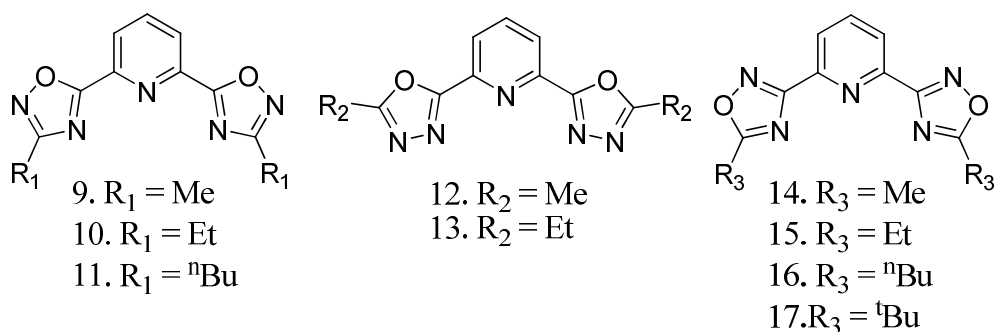


Рисунок 3. Лиганды ряда 2,6-бис(оксадиазолил)пиридина

Экстракционные эксперименты осуществлялись из водной фазы, содержащей азотную кислоту концентрации 0,001 моль/л при равновесном pH 1,90±0,03. Органическая фаза – трет-бутилбензол – содержала лиганд и 2-бромгексановую кислоту (В):

Таблица 2. Экстракционные свойства 2,6-бис(оксадиазолил)пиридинов

Лиганд	В, моль/л	D _{Am}	D _{Eu}	SF _{Am/Eu}
9	0,02	1,901	0,0825	23
10	0,0201	0,0765	0,0086	8,9
11	0,0207	0,0076	0,0023	3,3
12	0,0189	0,0586	0,0131	4,5
13	0,0207	0,0186	0,0044	4,2
14	0,0204	1,414	0,0808	17,5
15	0,0193	0,219	0,0154	14,2
16	0,0198	0,21	0,0161	13
17	0,0203	0,0045	0,0025	1,8

Селективность по отношению к Am(III) на уровне 10-15 демонстрируют также производные 2-пиридил-замещенных 1,3,5-триазинов. В работе [15] изучалась экстракция пары Am(III)-Eu(III) из азотнокислых растворов с использованием 6-амино-2,4-бис(пиридин-2-ил)-1,3,5-триазина и его N-ацилированного аналогу (Рисунок 4).

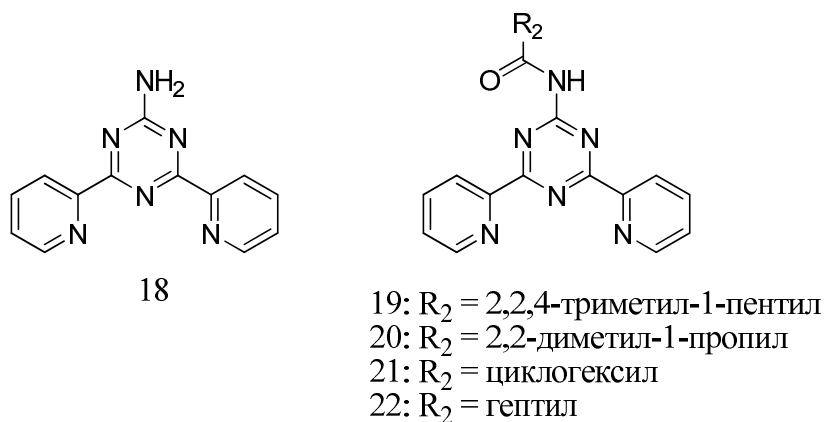


Рисунок 4. Лиганды ряда 2,4-бис(пиридин-2-ил)-1,3,5-триазина

В качестве органической фазы использовали додекан, начальная концентрация экстрагентов составляла 0,02моль/л. В качестве источника липофильного аниона использовали 2-бромдекановую кислоту с концентрацией 1 моль/л. Результаты измерений представлены в таблице 3.

Таблица 3. Экстракционные свойства 2,4-бис(пиридин-2-ил)-1,3,5-триазинов

Лиганд	[HNO ₃] _{равн} , моль/л	D _{Eu}	D _{Am}	SF _{Am/Eu}
18	0,03	4,6	45	9,5
	0,05	0,5	5,5	10

	0,08	0,08	0,7	9,5
	0,11	0,02	0,2	11,5
19	0,02	2,2	14	6,5
	0,04	0,5	4,8	9,5
	0,06	0,12	1,1	9
	0,09	0,04	0,39	9
	0,13	0,02	0,21	9
21	0,03	2,2	24	11
	0,05	0,24	2,8	12
	0,1	0,04	0,4	10
22	0,03	2,4	19	8
	0,06	0,3	3,5	12
	0,1	0,03	0,4	12

Можно заключить, что N-донорные гетероциклические экстрагенты способны извлекать Am(III) из водной фазы с коэффициентами селективности от нескольких единиц до нескольких десятков и даже сотен. Однако можно сделать вывод, что в литературе, посвященной подобным соединениям, редко приводятся данные экспериментов по экстракции из водной фазы с концентрацией азотной кислоты больше 0,5 М, а чаще всего – 0,1 М. В приведенных нами примерах только 6,6'-бис(5,6-дипентил-1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'-бипиридил демонстрировал хорошие показатели селективности экстракции из 1М HNO₃. Для подавляющего большинства гетероциклических лигандов рабочим диапазоном концентраций азотной кислоты остается 0,01-0,1 М.

Этот факт связан с невысокой химической устойчивостью N-донорных лигандов в кислых средах. В первую очередь это касается тех самых 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридинов, которые являются самыми селективными экстрагентами актинидов, но недостаточно устойчивы не только при контакте с азотной кислотой, но также и в радиационных полях [6]. Например, если 0,04 М 2,6-бис(5,6-дипропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин в системе додекан – октанол-1 (7:3) контактирует с 1М азотной кислотой, то уже спустя пять дней 31% лиганда окисляется. Спустя 26 дней доля продуктов окисления достигает 95%. Показано [6], что сначала окислению подвергается α-CH₂-группа заместителей в 5 и 6 положениях ядра 1,2,4-триазина с образованием спиртов или кетонов. В дальнейшем может происходить раскрытие цикла 1,2,4-триазина.

Природа заместителей в положениях 5 и 6 играет существенную роль. Так, 2,6-бис(5,6-диизопропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин заметно устойчивее к окислению, чем его аналог с заместителями нормального строения. В работе [16] изучена зависимость скорости окисления триазинилпиридинов от заместителей. Было показано, что скорость

окисления лигандов убывает в ряду 4-метил-2,6-бис(5,6-дициклогексил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин > 2,6-бис(5,6-диизопропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин > 2,6-бис(5,6-диизобутил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин > 2,6-бис(5,6-дипропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин > 2,6-бис(5,6-дибутил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин. На скорость процесса также влияет природа органической фазы: в полярных растворителях она выше (тетрахлорэтан, нитробензол), чем в неполярных (додекан).

Вероятно, вариацией заместителей в 5,6-положениях 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридинов можно добиться некой стабильности в концентрированных растворах азотной кислоты. Однако сам факт химической нестойкости N-донорных гетероциклических экстрагентов во многом лишает их привлекательности с промышленной точки зрения, несмотря на их очевидные преимущества по эффективности экстракции актинидов.

Если же вспомнить об очень высокой химической стабильности O-донорных фосфорорганических соединений и амидов малоновой кислоты, то можно предполагать, что комбинация гетероциклического атома азота с амидными атомами кислорода позволит сочетать как высокие экстракционные показатели, так и приемлемую химическую и радиационную стабильность. Одними из первых соединений такого рода стали амиды пиридин-2,6-дикарбоновой (дипиколиновой) кислоты (Рисунок 5).

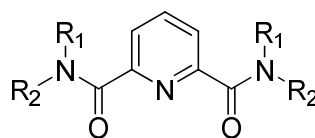


Рисунок 5. Бис-амиды пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты

2.3 Экстракция актинидов и лантанидов бис-амидами пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты

Экстракционная способность бис-амидов пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты существенным образом зависит от природы заместителей при амидном атоме азота. Если заместители алкильные ($R = \text{Bu}, {}^i\text{Bu}, \text{Et}$), то такие экстрагенты хорошо растворимы в промышленных растворителях, таких как м-трифторметилнитробензол (можно достичь концентрации 0,3 моль/л), однако характеризуются слабыми экстракционными свойствами и не извлекают РЗЭ из азотнокислых растворов. В работе [17] показано, что наилучшими экстракционными свойствами обладают амиды, содержащие как алкильные, так и арильные заместители при амидных атомах азота. Кроме того, существенно влияние

оказывает длина алкильного заместителя: переход от $R_1=Me$ к $R_1=Et$ усиливает экстракционные свойства, однако дальнейшее наращивание длины заместителя приводит к росту растворимости, но снижению экстракционных свойств. Наихудшие экстракционные свойства показывают бис-амиды пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты с арильными заместителями. Введение же бокового алкильного заместителя в состав арильного фрагмента приводит к существенному улучшению экстракционных свойств. В качестве наиболее эффективных экстрагентов в работе [18] рассматриваются следующие:

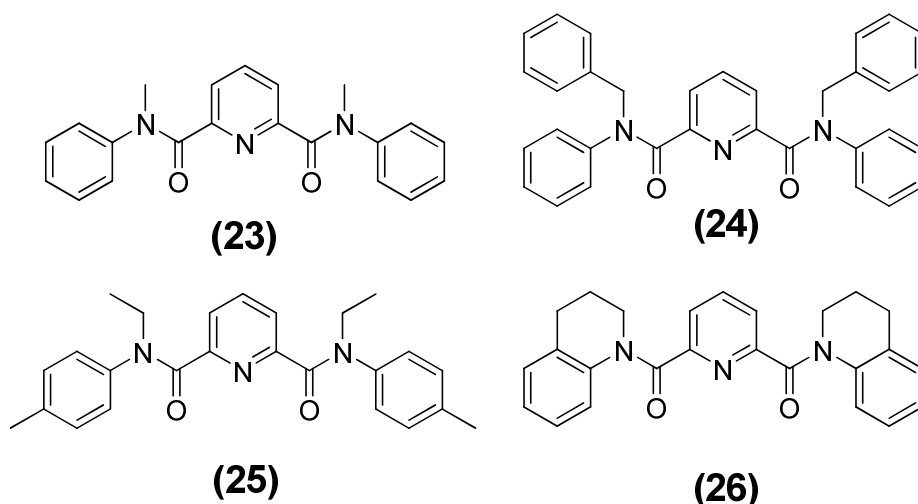


Рисунок 6. Наиболее эффективные экстрагенты ряда бис-амидов пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты

В таблице 4 представлены данные экстракционных экспериментов для этих амидов.

Таблица 4. Экстракционные свойства бис-амидов пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты

Амид	D	CHCl ₃		м-трифторметилнитробензол	
		3 М HNO ₃	6 М HNO ₃	3 М HNO ₃	6 М HNO ₃
23	D _{Am}	<0,01	0,25	0,24	1,6
	D _{Eu}	<0,01	0,08	0,04	0,6
	SF _{Am/Eu}	1	3	6	3
24	D _{Am}	<0,01	0,2	0,09	1,5
	D _{Eu}	<0,01	0,07	0,01	0,87
	SF _{Am/Eu}	1	3	9	2
25	D _{Am}	0,1	11	5,3	37
	D _{Eu}	0,02	2,8	1,2	20
	SF _{Am/Eu}	5	4	4	2
26	D _{Am}	<0,01	<0,01	0,01	0,03
	D _{Eu}	<0,01	<0,01	0,01	0,01
	SF _{Am/Eu}	1	1	1	3

Бис-амиды пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты демонстрируют пусть не самые высокие показатели селективности экстракции актинидов по отношению к лантанидам,

однако сопоставимые с рядом ранее рассмотренных N-донорных гетероциклических лигандов, таких как терпиридины или 2,4-бис(пиридин-2-ил)-1,3,5-триазины. Однако с практической точки зрения амиды пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты выгодно отличаются своей высокой устойчивостью в кислых средах. Так, амид **24** способен извлекать Am(III) из азотной кислоты концентрации 3 моль/л с такой же селективностью, как и лиганд **19** на основе 2,4-бис(пиридин-2-ил)-1,3,5-триазина в азотной кислоте концентрации 0,06-0,13 моль/л.

Обобщая литературные данные, можно составить характеристику совершенного экстрагента актинидов из смесей с РЗЭ. Очевидно, что достичь высоких показателей селективности невозможно без применения минимум двух донорных атомов азота, включенных в ароматические системы. Однако, как было показано выше, использование таких систем, как триазины, триазолы или имидазолы нежелательно по причине их невысокой устойчивости к окислению и гидролизу в сильноокислых средах. В качестве гетероциклической системы логично использовать системы на основе пиридина, точнее, бидентатного 2,2'-бипиридила. Кроме того, экстракционные системы на основе амидов также показали высокую устойчивость в агрессивной среде. Поэтому включение в структуру 2,2'-бипиридила амидных фрагментов, во-первых, превращает экстрагент в тетрадентантый, а во-вторых, позволяет ожидать положительного влияния на его устойчивость. И, наконец, экстрагент должен обладать приемлемой растворимостью в промышленных растворителях.

В результате, в данной работе была поставлена задача синтеза и исследования экстракционной способности бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез и исследование лигандов ряда 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

Как следует из литературного обзора, одними из наиболее перспективных соединений для экстракции ионов редкоземельных элементов и актинидов, имеющих большой радиус и высокие координационные числа, являются соединения ряда бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты:

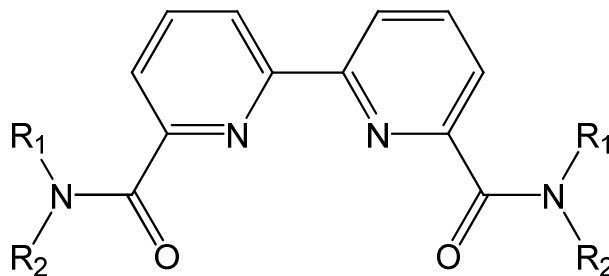


Рисунок 7. Целевые соединения ряда 2,2'-бипиридила

Согласно литературным данным 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновая кислота может быть получена тремя способами: либо из 2,2'-бипиридила, замещенного в положениях 6 и 6' метильными или нитрильными группами (тогда кислота получается либо окислением, либо гидролизом), либо из того же 2,2'-бипиридила, замещенного в положениях 6 и 6' литием. В этом случае кислота может быть получена взаимодействием с CO_2 . Стоит отметить однако, что реакция дилитиевых производных бипиридила с диоксидом углерода имеет невысокие выходы и вряд ли может считаться препаративным методом получения 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты: по разным данным выход этой реакции составляет 25% [19], 27% [20] и даже 62% [21]. Поэтому это направление синтеза целевых соединений не рассматривалось с самого начала. Точно так же из рассмотрения был исключен и путь синтеза, связанный с гидролизом 6,6'-дициано-2,2'-бипиридила, поскольку данный подход почти не описан в литературе. Исключение – работа [22], относящаяся к 1938 году, где изложена громоздкая методика кислотного гидролиза 6,6'-дициано-2,2'-бипиридила в соляной кислоте, но не указаны выходы данной реакции.

Поэтому в данной работе синтез 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты был осуществлен окислением 6,6'-диметильных производных 2,2'-бипиридила согласно схеме, где в качестве исходного соединения использовался коммерчески доступный и достаточно дешевый 2-аминопиколин. На первой стадии 2-аминопиколин превращался в 2-бромпиколин согласно литературной методике [23, 24, 25]. Затем 2-бромпиколин вводили в реакцию димеризации с использованием никеля Ренея, как это описано в работе [23]. В

ходе выполнения этой реакции нами было установлено, что использование продажного никеля Ренея не дает высоких выходов и необходимо использовать свежеприготовленный реагент.

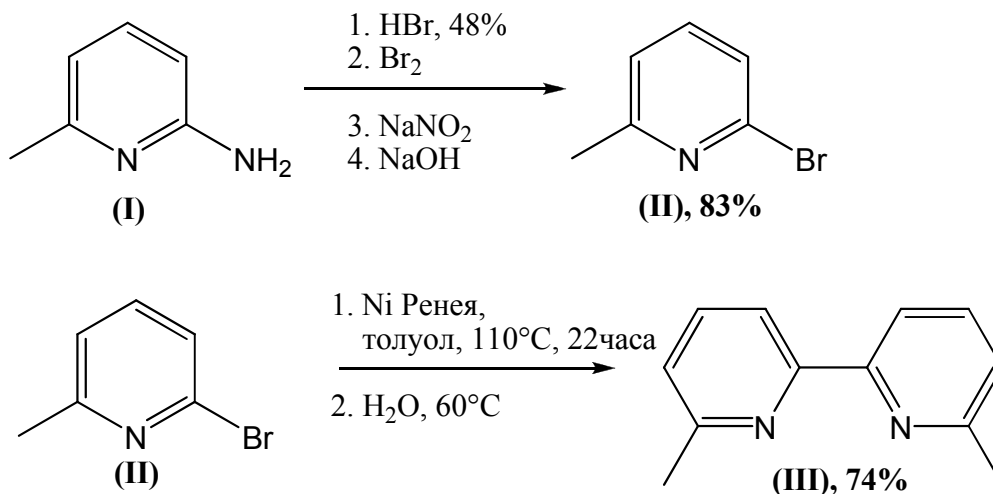


Схема 1. Получение 6,6'-диметил-2,2'-бипиридила

Далее 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновую кислоту получали окислением 6,6'-диметил-2,2'-бипиридила реагентом Джонса по разработанной нами методике. Надо отметить, что такого рода процедура в литературе не описана, и лишь в работе [26] указано, что такое окисление возможно. Авторы при этом ссылались на процедуру окисления 2-метил-5-нитропиридина, предложенную в работе [27]. Наши попытки воспроизвести эту методику для окисления **III** в неизменном виде привели к неудовлетворительным результатам: в ряде случаев окисления не происходило вообще, но даже когда удалось выделить 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновую кислоту, выход составил порядка 10%. Поэтому мы модифицировали данную методику. Отличие от оригинальной процедуры, предложенной в [26], заключалось в увеличении температуры и продолжительности процесса. В концентрированной серной кислоте растворяли 6,6'-диметил-2,2'-бипиридил, после чего реакционную массу нагревали при 65°C и порциями вносили избыток оксида хрома (IV). После этого реакционную массу перемешивали при 70°C в течение часа и выливали на лед. Осадок отделяли фильтрованием и промывали водой. Использование данной методики позволило в ряде случаев достичь почти количественных выходов (до 92%) .

Для синтеза бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты была адаптирована методика, предложенная в работе [28] для ацилирования орто-фенилендиаминов. Кислоту кипятили в хлористом тиониле в присутствии каталитических количеств диметилформамида в течение 3 часов. После этого избыток SOCl_2 отгоняли в вакууме, а оставшийся хлорангидрид кислоты без выделения вводили в реакцию с 10%-м избытком амина в присутствии избытка триэтиламина в абсолютном тетрагидрофуране.

Полученные амиды выделяли экстракцией, тщательно промывая органическую фазу водой, чтобы избавиться от избытка триэтиламина и образующихся в ходе реакции солей четвертичного аммония. Амиды были получены с высокими выходами (Схема 2).

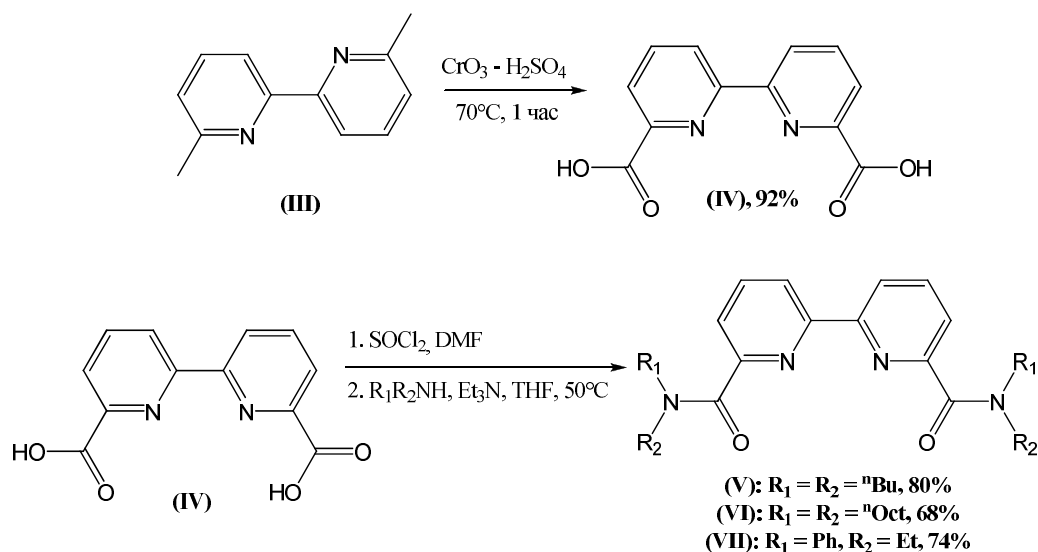


Схема 2. Получение бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

Полученные новые вещества были охарактеризованы методами ЯМР и ИК-спектроскопии и элементного анализа. Полученные данные приведены в таблице 5.

Таблица 5. Спектральные характеристики бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

Номер	R_1	R_2	^1H ЯМР		ИК	
			Пиридиновый фрагмент	Амидный фрагмент	Полосы амида	Полосы пиридина
V	^nBu	^nBu	7,60 (д., 2H); 7,89 (тр., 1H); 8,42 (д., 1H)	0,74 (тр., 3H, транс- CH_3); 1,00 (тр., 3H, цис- CH_3); 1,11 (кв., 2H, транс- CH_2); 1,44 (кв., 2H, цис- CH_2); 1,69 (м., 2H); 3,36 (тр., 2H, транс- CH_2); 3,54 (тр., 2H, цис- CH_2);	1640 cm^{-1} (v C=O)	1571 cm^{-1} (v C=N)
VI	^nOct	^nOct	7,57 (д., 2H); 7,85 (тр., 2H); 8,40 (д., 2H)	0,80 (тр., 3H, транс- CH_3); 0,87 (тр., 3H, цис- CH_3); 1,27 (м., 20H); 1,64	1641 cm^{-1} (v C=O)	1578 cm^{-1} (v C=N)

				(кв., 2H, транс-CH ₂); 1,69 (кв., 2H, цис-CH ₂); 3,33 (тр., 2H, транс-CH ₂); 3,50 (тр., 2H, цис-CH ₂);		
VII	Ph	Et	7,62 (тр., 6H); 7,12 (ушир. кв., 10H)	4,02 (кв., 4H, CH ₂); 1,24 (тр., 6H, CH ₃)	1639 см ⁻¹ (ν C=O)	1576 см ⁻¹ (ν C=N)

Спектры ЯМР полученных тетраалкил-амидов оказались очень похожи в области сильных полей: наблюдалось две группы сигналов, соответствующих цис- и транс- изомерам относительно амидного атома кислорода, в отличие от спектров бис-(N-этил-N-фенил)амида, для которого наблюдалась лишь одна группа сигналов (Рисунок 8).

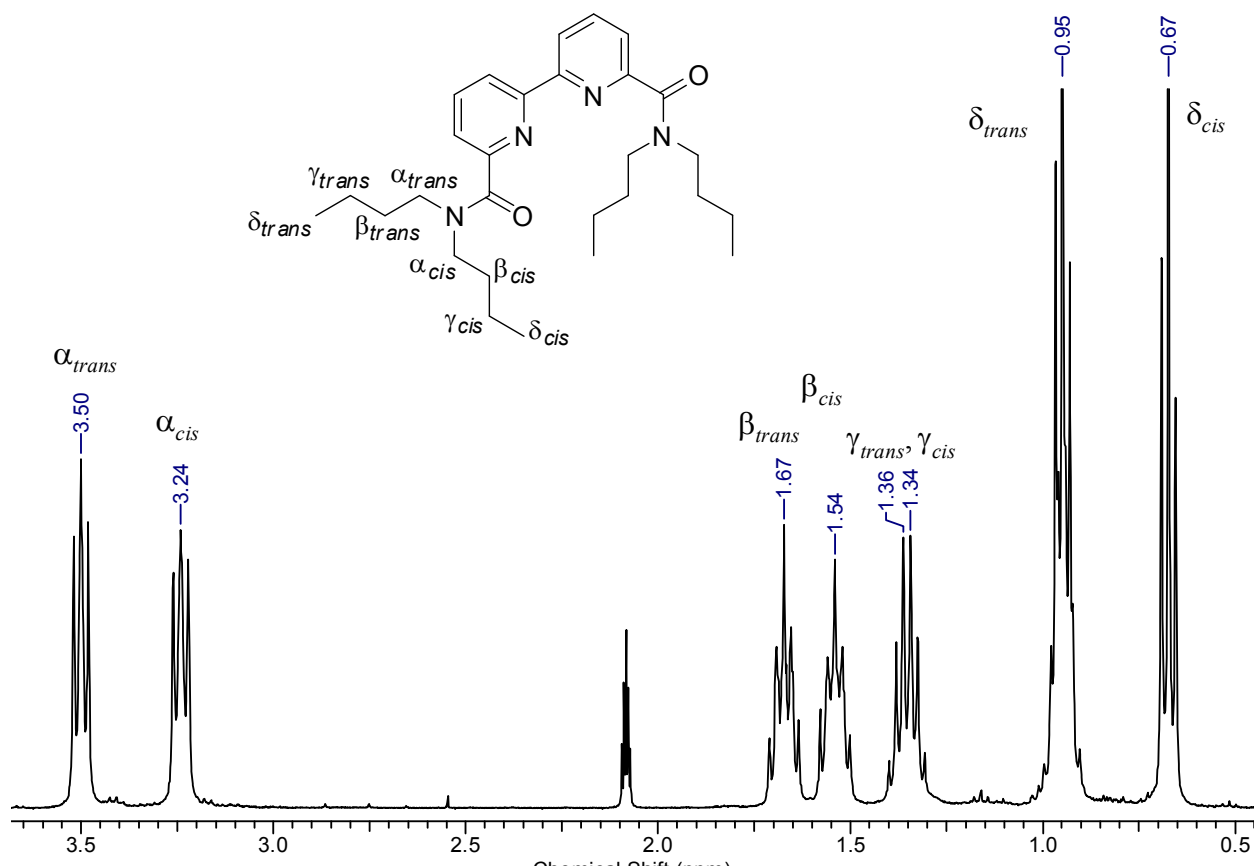


Рисунок 8. Алифатическая область ¹H ЯМР-спектра амида V

Этот эффект связан с затрудненным вращением вокруг псевдодвойной связи C-N в амидах и, как следствие, возникновением магнитной неэквивалентности (Схема 3).

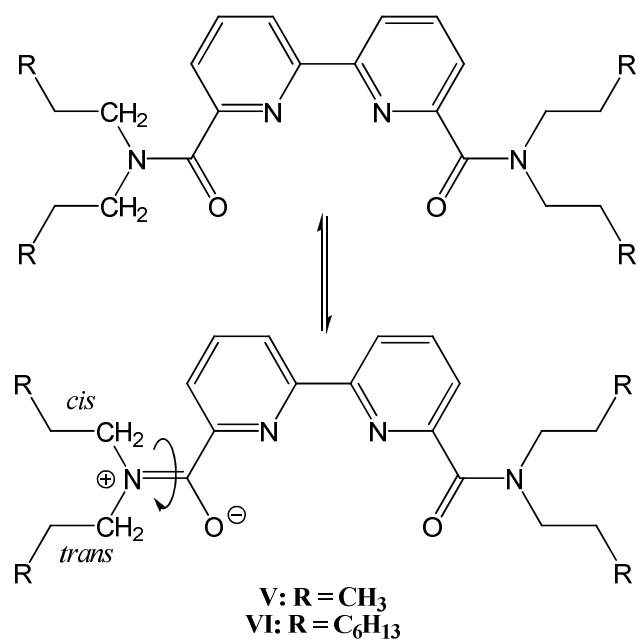


Схема 3. Затрудненное вращение в алкил-замещенных амидах 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

Температурно-зависимый ^1H ЯМР-эксперимент в ацетонитриле- d_3 или толуоле- d_8 позволил определить температуру коалесценции резонансного сигнала α -метиленовых протонов, которая оказалась в случае амида **V** близка к 341 К (Рисунок 9).

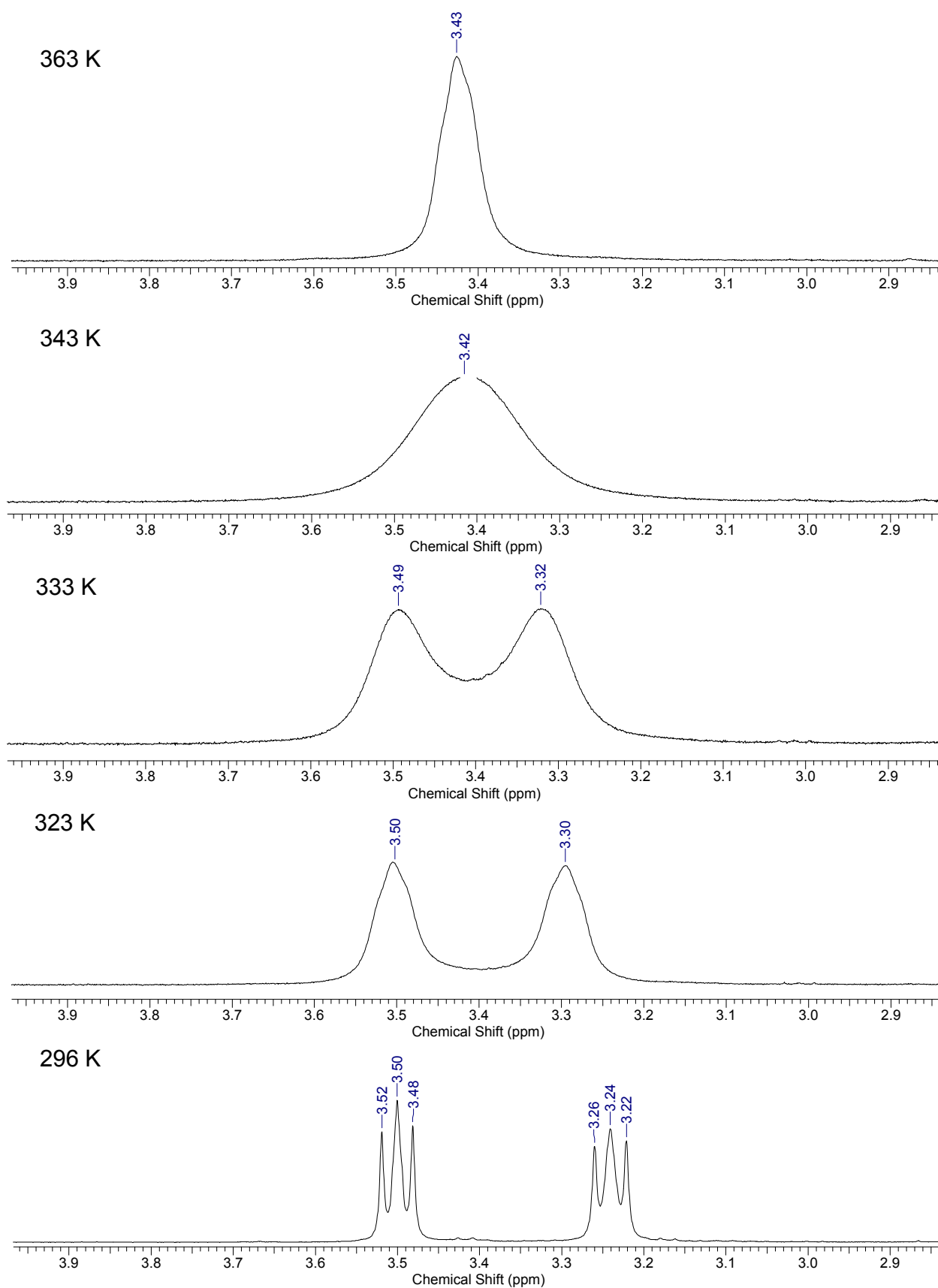


Рисунок 9. Изменения сигналов метиленовых протонов с температурой

Поскольку цис- и транс-положения заселены в равной степени, можно вычислить $\Delta E_{\text{акт}}$ такого внутримолекулярного вращения, используя уравнение Эйринга:

$$\Delta E_{\text{акт}} = 19,14T_{\text{коал}} \left(9,97 + \frac{\ln T_{\text{коал}}}{\delta\nu} \right)$$

Здесь $\delta\nu$ – разница в положениях резонансных сигналов при температуре коалесценции. Для амида **V** $\Delta E_{\text{акт}}$ при температуре коалесценции оказалась равна 16,37 ккал/моль в толуоле- d_8 и 16,02 ккал/моль в ацетонитриле- d_3 . В то же время, в случае амида **VII** спектр ЯМР подтвердил наличие лишь одного конформера в растворе CDCl_3 при комнатной температуре. Это связано с тем, что один из конформеров термодинамически более стабилен и присутствует в статистической смеси конформеров с долей 99%.

Соединение **VII** было исследовано методом рентгеноструктурного анализа. Структура амида **VII** представлена на рисунке 10.

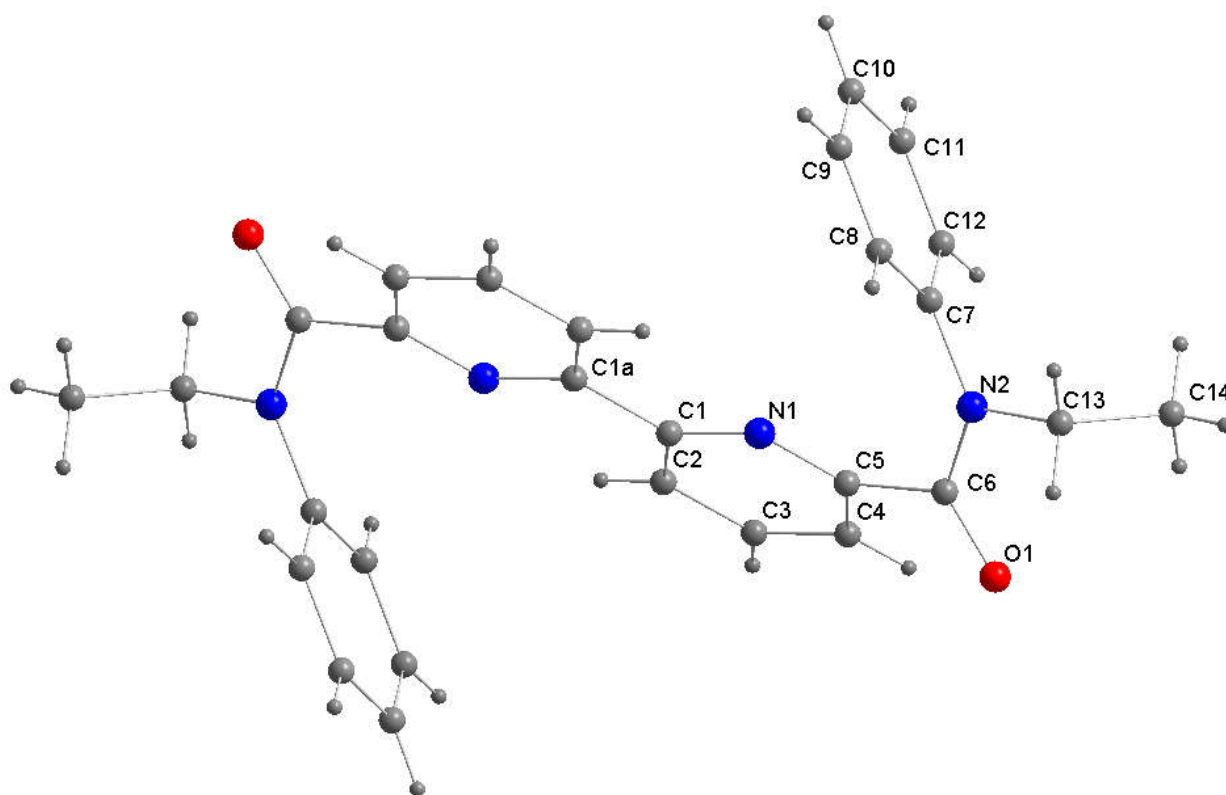


Рисунок 10. Структура амида **VII** согласно данным РСА

Молекула имеет центр симметрии, расположенный на середине связи C(1)-C(1a) между пиридиновыми кольцами. Фенильные группы занимают транс-позицию (при псевдодвойной связи C=N в амидной группе) по отношению к карбонильным кислородам. Фенильные кольца, кроме того, приближены к пиридиновым кольцам фрагмента бипиридила, угол разворота C(5)C(6)N(2)C(7) составляет $-14,7^\circ$. В силу стерических затруднений диэдральный угол между плоскостями фенильных колец и бипиридила составляет 64° . А амидные фрагменты значительно выведены из плоскости как бипиридила, так и фенильных групп: карбонильный кислород отклонен от этих

плоскостей на углы 42° и 64° соответственно. Все это указывает на то, что в данной молекуле отсутствует электронное сопряжение между π -системами бипиридила и фенильных групп с двойной связью $C=O$. А это позволяет предполагать, что затраты энергии при комплексообразовании с ионами металлов будут ниже, поскольку нет необходимости преодолевать барьер для разрушения ароматического сопряжения. С другой стороны видно, что равновесная геометрия молекулы такова, что атомы азота в пиридиновых кольцах развернуты по отношению друг к другу на 180° . А для комплексообразования необходим их разворот вокруг связи $C(1)-C(1a)$, что сопряжено с преодолением барьера внутримолекулярного вращения и может негативно сказываться на способности таких амидов к образованию комплексов с металлами. Поэтому, наряду с бис-амидами 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, большой интерес представляет исследование в качестве экстрагентов РЗЭ и ТУЭ таких амидов, в которых атомы азота пиридиновых колец структурно зафиксированы в сближенных позициях.

Структура амида VII в кристаллической решетке представлена на рисунке 11.

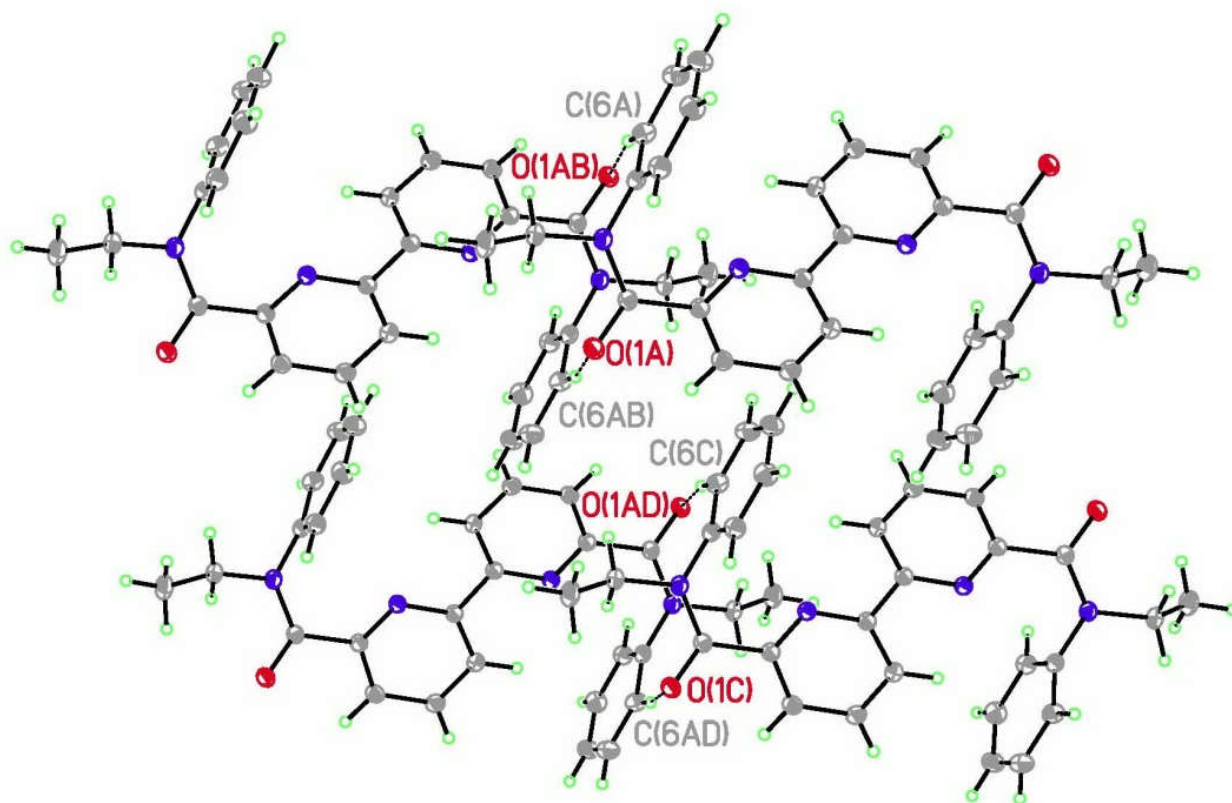


Рисунок 11. Упаковка молекул амида VII в ячейке

Структура стабилизирована протяженными межмолекулярными неклассическими водородными связями, возникающими между акцепторными атомами кислорода карбонильных групп и атомами водорода фенильных групп. Длина связи $C6-O1$ равна $3.3586(3) \text{ \AA}$, связи $H6 \cdots O1$ – $2.43 \text{ \AA}$, а угол $C6-H6-O1$ составляет 167° .

3.2 Синтез лигандов ряда 4,7-дизамещенной 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Анализ структуры бис-(N-фенил-N-этил)амида 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты показал, что для координации с ионами металлов данная молекула вынуждена разворачиваться вокруг связи C(1)-C(1a), что сопряжено с затратами энергии. Поэтому была поставлена задача осуществить синтез соединений, в которых атомы азота пиридиновых колец были бы зафиксированы в сближенном положении друг к другу. Этому требованию отвечает структура бис-амидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

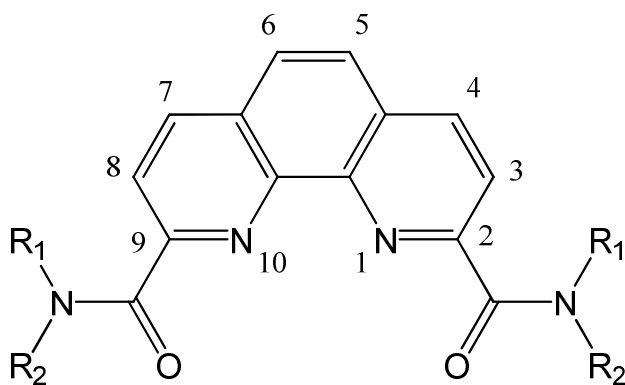


Рисунок 12. Структура 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Кроме того, в силу требований, предъявляемых к экстрагентам РЗЭ и актинидов, высказанных в разделе 2.3, необходимо модифицировать структуру 1,10-фенантролина, введя дополнительные фрагменты, способствующие усилению гидрофобных свойств и, в конечном счете, растворимости в органических растворителях.

Согласно литературным данным, принципиально возможно ввести требуемые заместители в положения 3 и 8, 4 и 7, 5 и 6. Однако не все эти пути могут быть успешно реализованы на практике. Так, в работе [29] описана возможность введения н-бутильных заместителей в положения 5 и 6 1,10-фенантролина в результате двухстадийного процесса, однако суммарный выход такого превращения ограничивает применимость данного подхода (Схема 4).

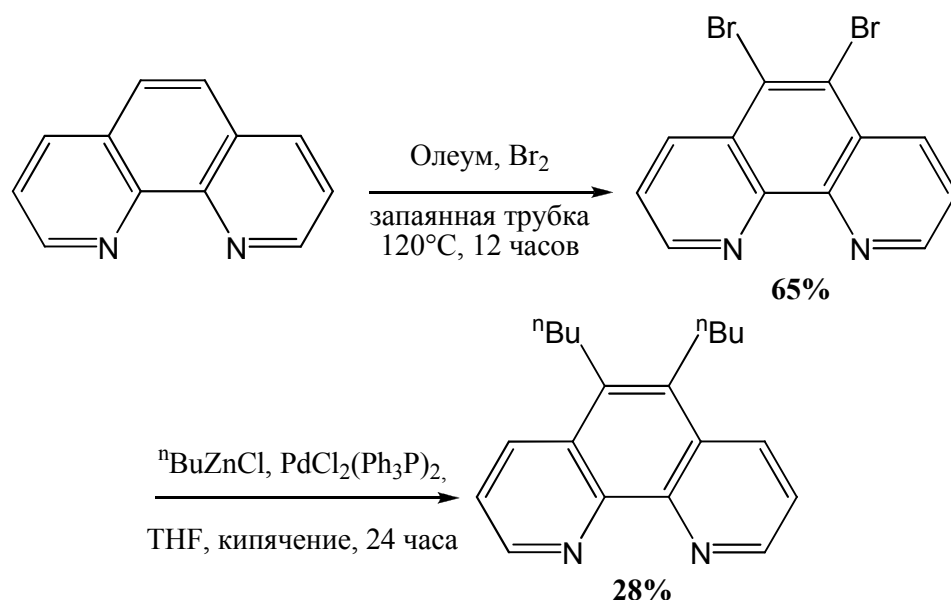


Схема 4. Возможность функционализации 1,10-фенантролина в положения 5 и 6

Что касается введения заместителей в положения 3 и 8, то такая возможность имеется уже на этапе построения ароматической системы 1,10-фенантролина. В работе [30] подробно изучена возможность получения 3,8-дизамещенных 1,10-фенантролин-4,7(1H, 10H)-дионов в результате двухстадийного превращения, исходя их этиловых эфиров 2-формил карбоновых кислот (схема 5).

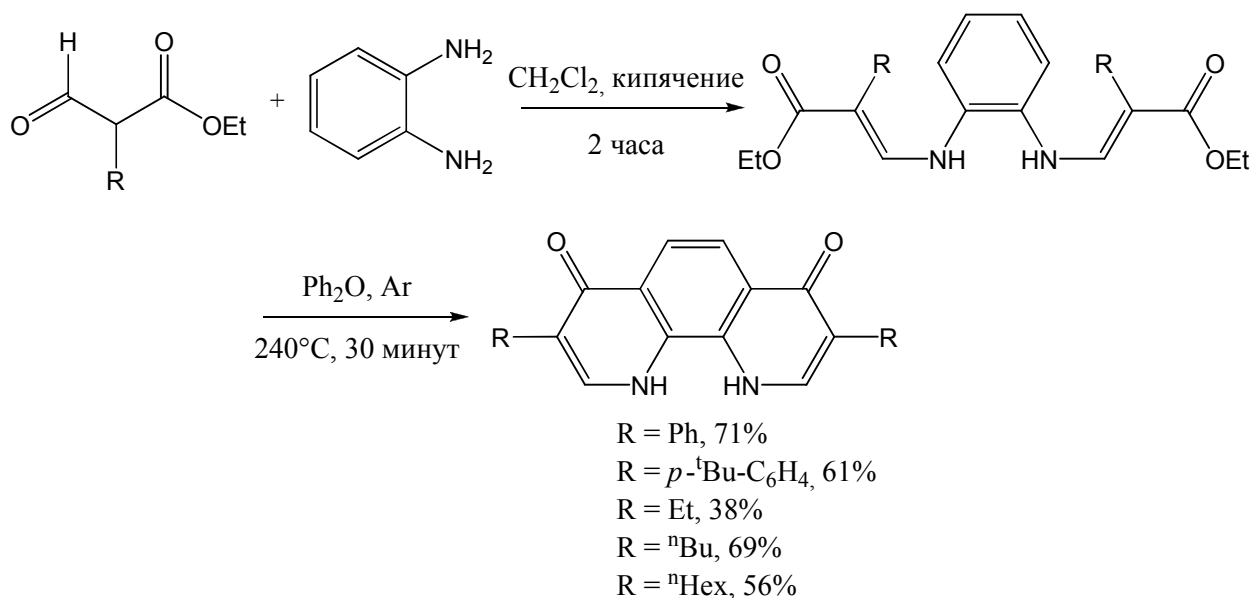


Схема 5. Возможность получения 3,8-диалкил(диарил)-1,10-фенантролин-4,7(1H, 10H)-дионов

Однако в этой же работе указано, что использование вместо этиловых эфиров 2-формилкарбоновых кислот соответствующих эфиров 2-ацетилкарбоновых кислот для получения 2,9-диметил-3,8-диалкил(диарил)-1,10-фенантролин-4,7(1H, 10H)-дионов не

приводит к аналогичному результату. А это означает, что данный подход не может привести к производным 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

В работе [31] указано, что проведение циклизации ациланилидов в условиях реакции Вильсмайера приводит к образованию ядра хинолина, замещенного во 2 положении хлором, а в 3 – необходимым заместителем (Схема 6)

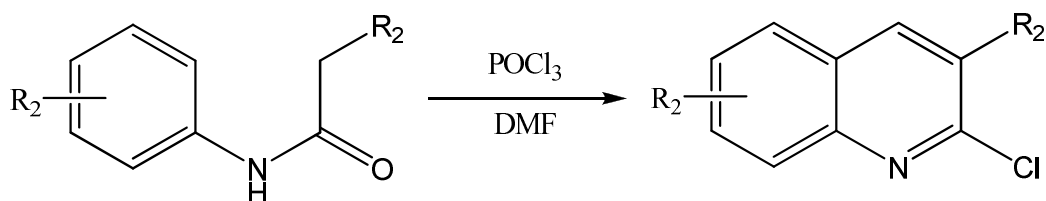


Схема 6. Получение замещенных хинолинов по реакции циклизации Вильсмайера

По аналогии с этим превращением, мы предполагали получить из N,N'-диацил-о-фенилендиамин соответствующий 3,8-дизамещенный 2,9-дихлоро-1,10-фенантролин в одну стадию. Для этого был получен N,N'-дилауроил-о-фенилендиамин, и введен в реакцию согласно условиям, описанным в [31] (схема 7).

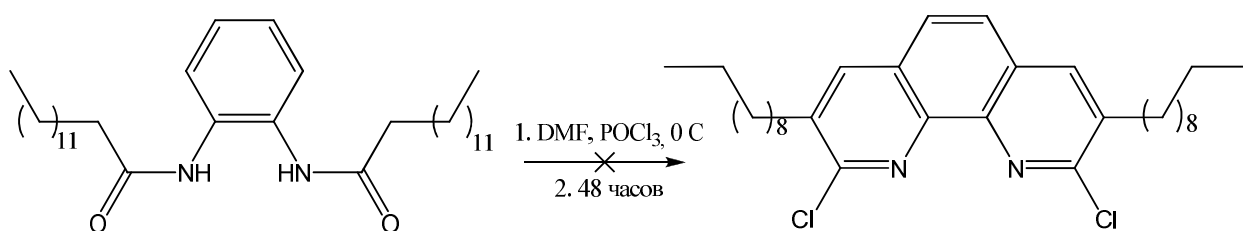


Схема 7. Попытка получения 2,9-дихлоро-3,8-диалкил-1,10-фенантролина

Однако выделенный продукт, по данным спектроскопии ЯМР, оказался ни чем иным, как исходным производным орто-фенилендиамин. Модифицировать условия реакции с тем, чтобы все-таки добиться указанной циклизации пока, не удалось.

Поскольку введение заместителей в положения 3 и 8 затруднено, было решено в качестве второй группы целевых соединений выбрать бис-амиды 4,7-дизамещенной 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (Схема 8).

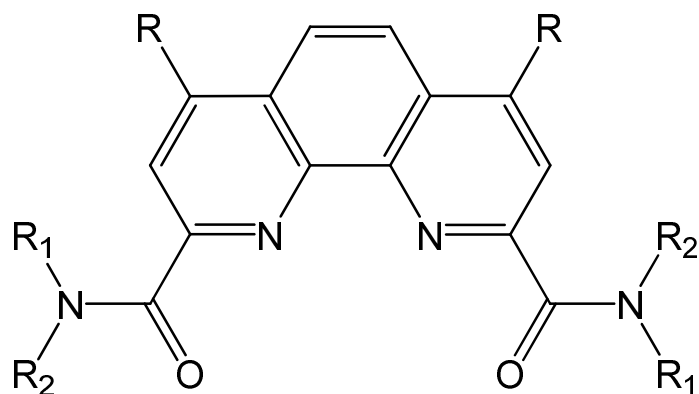


Схема 8. Целевые соединения ряда бис-амидов 4,7-дизамещенной 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

В литературе описана возможность функционализации 4,7-дигалоген-2,9-диметил-1,10-фенантролина в положения 4 и 7 различными группами. Наиболее широкий круг вводимых заместителей предложен в работе [30] (таблица 6).

Таблица 6. Способы введения заместителей в положения 4 и 7 1,10-фенантролина

X	Реагент	R	Условия	Выход
Cl			КОН, N ₂ , 140-150°C, 4 часа	84%
			Морфолин, N ₂ , 25°C, 20 часов	27%
			КОН, N ₂ , 150-160°C, 20 часов	54%
Br			PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂ , CuI, бензол, Et ₃ N, N ₂ , кипение, 3 дня	86%

3.2.1 Получение 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролина

Синтез исходного 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролина был осуществлен согласно литературной методике [30] по следующей схеме:

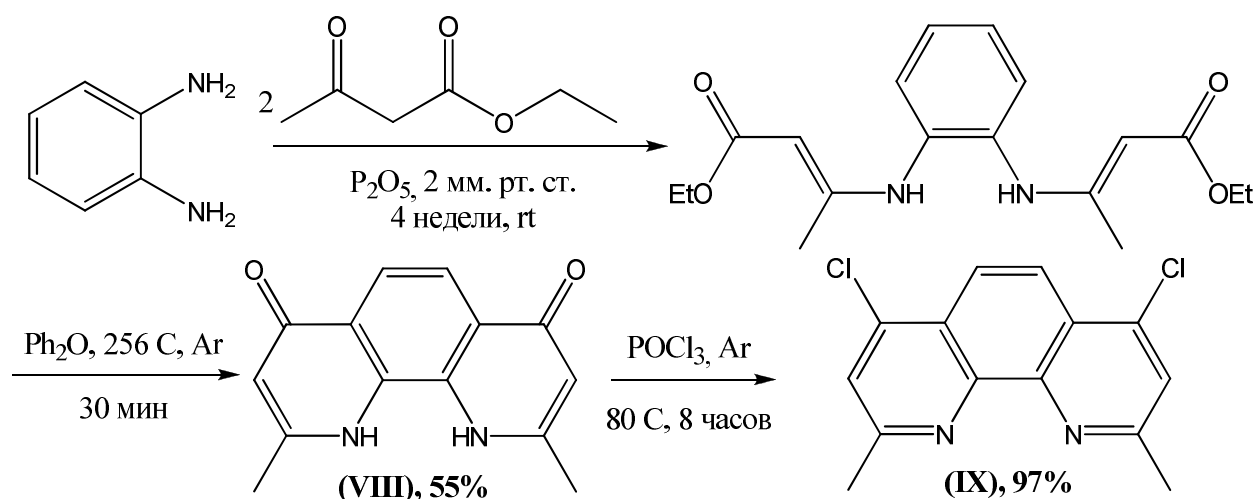


Схема 9. Получение 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролина

Первая стадия – конденсация двух эквивалентов ацетоуксусного эфира с орто-фенилендиамином с получением 1,2-бис(β-этоксикарбонил-α-метилвиниламино)-бензола – была осуществлена строго в соответствии с литературной методикой [32]. Полученное твердое вещество использовали в дальнейших превращениях без очистки.

Представленная в работе [30] процедура циклизации 1,2-бис(β-этоксикарбонил-α-метилвиниламино)-бензола в 2,9-диметил-1,10-фенантролин-4,7(1H, 10H)-дион не отражает всех особенностей этой реакции. Мы провели подробное изучение различных факторов, влияющих на выходы конечного продукта. Полученные данные представлены в таблице 7.

Таблица 7. Выбор оптимальных условий получения VIII

№	Загрузка, г	Выход, г	Время, мин	Выход, %
1	10	3,75	30	52
2	15	1,90	30	17
3	10	4,00	30	55
4	10	3,10	35	43
5	10	3,06	35	42
6	10	2,70	40	37
7	10	2,76	40	38

Данные таблицы свидетельствуют, во-первых, о том, что реакция не масштабируется: попытки в полтора раза увеличить загрузку и пропорционально – объем растворителя (реакция №2) привели лишь к падению выхода. Во-вторых, выходы в этой реакции критично зависят от времени: даже увеличение времени нагревания на 5 минут

(реакции №4 и №5) приводит к падению выходов до 42-43%. Только в случае реакций №1 и №3 условия оказались близки к оптимальным, а выходы совпали с описанными в литературе (96% и 100% от методики соответственно).

2,9-Диметил-1,10-фенантролин-4,7(1H, 10H)-дион **VIII** представляет собой твердый порошок бежевого или светло-коричневого цвета, нерастворимый ни в одном из распространенных растворителей, включая воду. В работе [33] предложено использовать в качестве растворителя для ЯМР-эксперимента систему D₂O/Na. Можно предположить, что основание (NaOD) удаляет протоны на атомах азота, что приводит к соединению ионного типа, которое, очевидно, растворимо в дейтероводе. Можно с уверенностью предполагать, что такого рода видоизменение структуры не оказывает существенного влияния на экранирование интересующих нас ядер и их констант спин-спинового взаимодействия. Зарегистрированные в системе D₂O/Na спектры подтвердили структуру полученного соединения.

Дальнейшее превращение 2,9-диметил-1,10-фенантролин-4,7(1H, 10H)-диона в 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролин **IX** осуществлялось также по литературной методике [30]. Несмотря на то, что в работе указаны количественные выходы этой реакции, достичь их без изменений методики не удалось. В таблице 8 представлены условия и выходы реакций.

Таблица 8. Выбор оптимальных условий получения **IX**

№	Загрузка VIII , г	Загрузка VIII , ммоль	Время, часов	V(POCl ₃) на ммоль VIII , мл/ммоль	V(POCl ₃) на ммоль VIII по методике, мл/ммоль	V/V _{лит}	Темп., °C	Выход, %
1	0,96	3,46	7	8,7	8	1,155	80	87
2	2,76	9,96	7	8,6	8	1,151	80	67
3	3,70	13,35	7	6,2	8	0,829	80	48
4	6,48	23,38	7	8,7	8	1,158	80	75
5	4,00	14,43	8	8,7	8	1,155	80	65
6	8,50	30,67	8	9,8	8	1,304	80	97
7	7,30	26,34	8	8,8	8	1,174	80	75
8	3,75	13,53	8	12,6	8	1,675	80	94

Как оказалось, время проведения реакции с 7 часов, указанных в литературной методике, до 8 часов не оказало существенного влияния на выход данной реакции. А ключевым

параметром оказалось соотношение величины загрузки **VIII** к объему POCl_3 . Наилучшие выходы были достигнуты при соотношениях меньше 0,03 г/мл. Иными словами, наша модификация литературной методики заключалась в увеличении объемов POCl_3 в 1,3-1,7 раз по отношению к литературе (реакции №6 и №8).

Полученный 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролин представляет собой светло-серое твердое вещество, прекрасно растворимое в большинстве органических растворителей, нерастворимое в воде. Структура соединения была подтверждена данными ЯМР-спектроскопии.

3.2.2 Введение заместителей в положения 4 и 7

Опираясь на данные таблицы 6, можно установить, что приемлемый выход достигается при реакции 4,7-дихлоропроизводных 1,10-фенантролина со спиртами, строение которых, очевидно, можно варьировать. Поэтому, стремясь ввести в положения 4 и 7 фрагменты с длинными углеводородными цепочками нормального строения, мы остановили выбор на соответствующих спиртах в качестве реагентов, поскольку образующиеся эфирные группировки инертны по отношению ко всем дальнейшим операциям по окислению метильных групп в карбоксильные. Однако описанная в [30] процедура введения алкокси-групп неудобна (реакция идет в расплавленном КОН), кроме того, испробована только для ароматического спирта (пара-крезола). Поэтому за основу была взята методика, предложенная в работе [34]. В ней авторы провели введение метокси-группы в ядро 1,10-фенантролина по положению, занимаемому хлором, действием метилата натрия, получаемого *in situ* из металлического натрия и метанола. Соответственно, растворяя натрий в горячем амиловом спирте, мы получали пентилат натрия, после чего в инертной атмосфере вносили 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролин. Реакция продолжалась 24 часа при кипении пентанола. Однако на этапе выделения продукта стало ясно, что и эта методика недостаточно удобна, особенно в случае использования высших спиртов, поскольку отделить амиловый спирт от продукта реакции оказалось крайне трудно. Выход, не смотря на это, составил 74%.

В то же время в работе [35] описана методика замещения хлора на октилокси-группу в 4-хлоро-2,9-диметил-1,8-нафтирине. В этой работе авторы предложили генерировать нуклеофильный агент с использованием димсилнатрия, который реагировал со стехиометрическим количеством *n*-октилового спирта в среде сухого ДМСО в инертной атмосфере. Димсилнатрий предварительно получали *in situ* действием гидрида натрия на ДМСО.

Данная методика была опробована на 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролине (с использованием амилового спирта), однако реакция, прекрасно воспроизводившаяся на небольших загрузках исходного дихлорпроизводного, оказалась не применима для больших загрузок (до нескольких грамм). Анализ продуктов реакции показал, что наряду с требуемым 2,9-диметил-4,7-дипентокси-1,10-фенантролином образуется также 2,9-диметил-1,10-фенантролин, причем соотношение этих веществ составило соответственно 3:1. Стало ясно, что указанный авторами [35] период времени для завершения реакции между ДМСО и гидридом натрия (полчаса) совершенно недостаточен, и после введения в раствор амилового спирта и 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролина последний подвергается дегалогенированию выделяющимся в ходе образования димсилнатрия водородом. Поэтому методика была модифицирована: время для реакции между ДМСО и гидридом натрия увеличено до 24 часов. Точно также до 24 часов было увеличено время реакции между образовавшимся димсилнатрием и амиловым спиртом, а время самой реакции с 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролином – с суток до 1 недели (Схема 10). Все эти изменения позволили достичь выхода 92% продукта дизаменции против 70% у авторов работы [35], где вводилась лишь одна алкокси-группа.

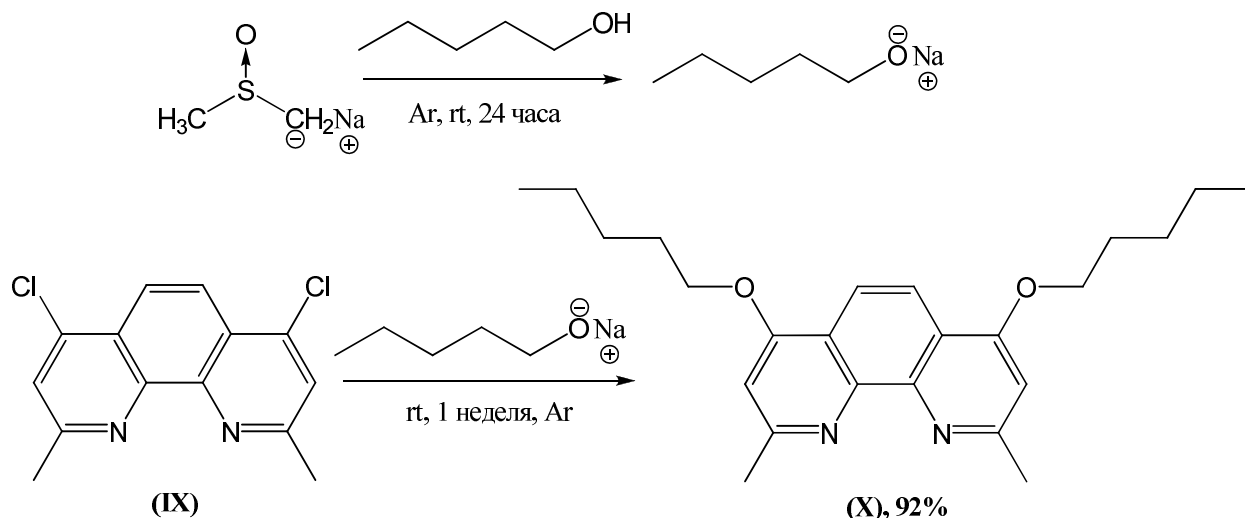


Схема 10. Введение петокси-групп в положения 4 и 7 2,9-диметил-1,10-фенантролина

3.2.3 Получение 4,7-дизамещенных-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот

Для превращения метильных групп в положениях 2 и 9 4,7-дизамещенных-1,10-фенантролинов в карбоксильные мы испробовали подход, который основывался на литературной методике, приведенной в работе [36]. Авторы сообщали, что гидролиз 2,9-бис(трихлорметил)-1,10-фенантролина в серной кислоте с последующим введением в реакцию абсолютного метанола приводит к получению метилового эфира 1,10-

фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты. В свою очередь, впервые о возможности получения 2,9-бис(тригалогенометил)-1,10-фенантролинов сообщается в работе [37]. Хлорирующим агентом выступал N-хлорсукцинимид, реакция проводилась при облучении ультрафиолетовой лампы. Авторы же работы [36] показали, что вместо ультрафиолетовой лампы можно использовать такой радикальный инициатор, как перекись бензоила.

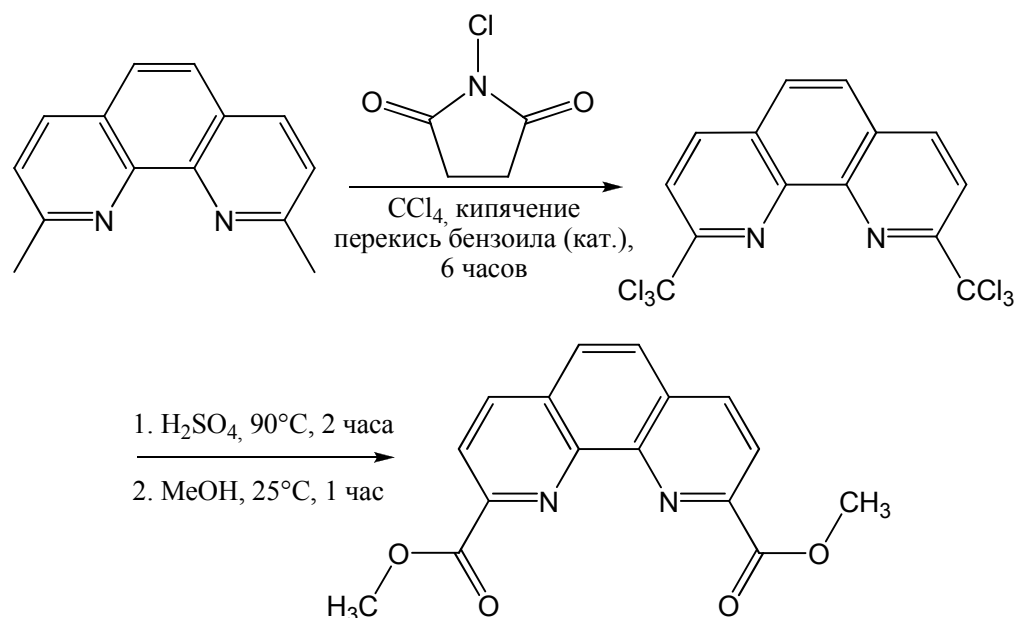


Схема 11. Возможность получения метиловых эфиров 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

При этом сообщается, что выходы 2,9-бис(трихлорметил)-1,10-фенантролина количественные. Однако наши собственные эксперименты по получению 2,9-бис(трихлорметил)-4,7-дипентокси-1,10-фенантролина и 2,9-бис(трихлорметил)-4,7-дифенил-1,10-фенантролина не привели к желаемым продуктам. Выделенное вещество было охарактеризовано с помощью спектроскопии ЯМР, и было установлено, что замещение протонов на атомы хлора проходит не полностью. Модификации этой методики пока не привели к нужному результату, а потому метод получения 4,7-дизамещенной-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты использован не был.

Окисление метильных групп в 2,9-диметил-4,7-дипентокси-1,10-фенантролине до карбоксильных было осуществлено согласно методике, описанной исключительно для незамещенного 2,9-диметил-1,10-фенантролина. Суть ее заключается в том, что на первой стадии действием диоксида селена в водном 1,4-диоксане получают 1,10-фенантролин-2,9-диальдегид, который после этого переводят в соответствующую дикарбоновую кислоту действием 80%-й HNO_3 . Впервые данная методика была использована в работе

[37], а в работе [38] предложена модифицированная методика с использованием более разбавленной азотной кислоты (40-50%), что приводит к более высоким выходам.

Мы впервые применили данную методику для окисления 4,7-диалкоксизамещенных 2,9-диметил-1,10-фенантролинов. Несмотря на то, что оксид селена (IV) способен окислять $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ фрагменты при акцепторных заместителях до двойной связи (или, в зависимости от условий, до карбонильных соединений), а активированные концевые метильные группы – до спиртов [39], было показано, что при действии SeO_2 на **X** в окислении участвуют исключительно метильные группы в положениях 2 и 9.

Кроме того, вопреки описанным в литературе методикам, мы столкнулись со сложностями в отделении 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-диальдегида от образующегося в ходе реакции коллоидного селена. Решительного влияния не оказало ни пропускание реакционной массы после окончания реакции через слой силикагеля или окиси алюминия, ни центрифугирование. Однако обработка остатка (темно-красного масла) после удаления 1,4-диоксана водой приводила к возникновению грязно-оранжевого твердого вещества, многократная перекристаллизация которого из петролейного эфира, а затем из метанола позволила выделить 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-диальдегид в индивидуальном виде (по данным ЯМР). Однако выход продукта после всех процедур очистки составил лишь 18% от теоретически рассчитанного. Поэтому для получения 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты мы не выделяли промежуточный диальдегид, а лишь удаляли 1,4-диоксан, а остаток напрямую обрабатывали 46%-й азотной кислотой, как это указано в литературе. При этом связанный с диальдегидом селен превращался в селенистую кислоту, которая прекрасно растворялась в воде, в то время как 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота – нет. Такая модификация методики позволила достичь выхода 51%, в то время как максимальный суммарный выход, приведенный в литературе составлял 43% (схема 12).

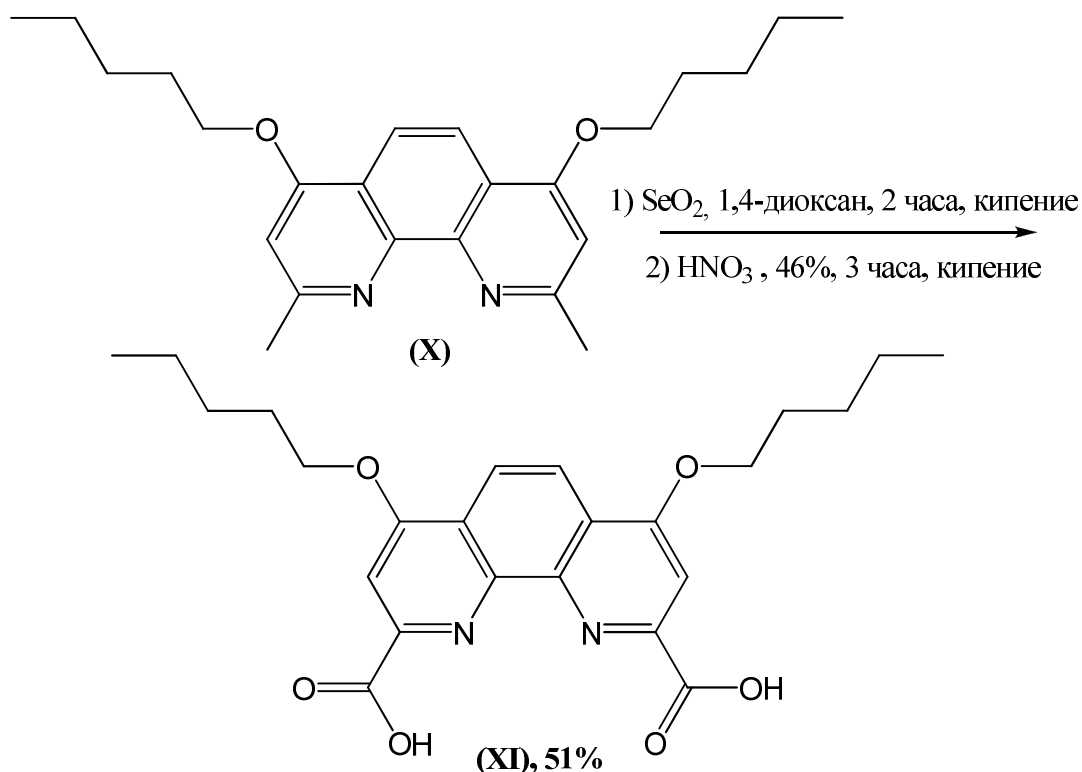


Схема 12. Получение 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

4,7-Дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота представляет собой твердое вещество желто-коричневого цвета, растворимое в ацетоне, хлорированных углеводородах, ограниченно растворимое в метаноле и этилацетате, нерастворимое в петролейном эфире. Вещество было охарактеризовано методами ЯМР и ИК-спектроскопии и элементного анализа. При этом результаты ИК-спектроскопии и элементного анализа позволили установить интересный факт, ранее в литературе не отмеченный: в кристаллическом состоянии каждая молекула 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты связана с одной молекулой азотной кислоты (рисунок 12):

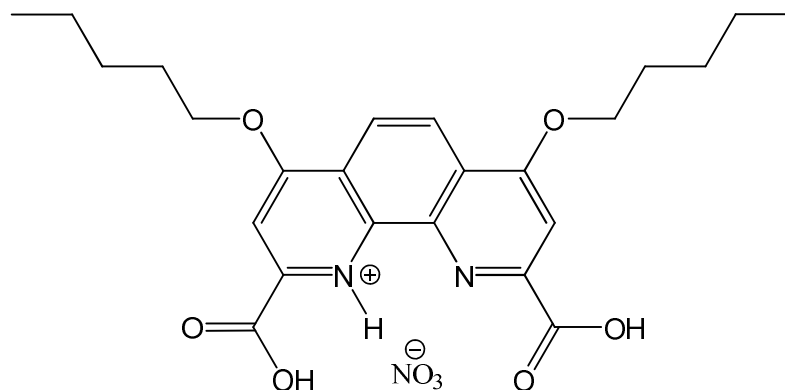


Рисунок 12. Протонирование 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты азотной кислотой

Рассчитанное для этой структуры содержание элементов с достаточной точностью совпало с данными анализа. Кроме того, в ИК-спектре данного соединения наблюдается интенсивная полоса при 1383 см^{-1} , которая может быть отнесена к антисимметричным деформационным колебаниям нитрат-аниона.

Аналогичная методика окисления метильных групп была использована и в случае 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина, который является коммерчески доступным соединением и широко известен в аналитической практике как батокупроин (Схема 13).

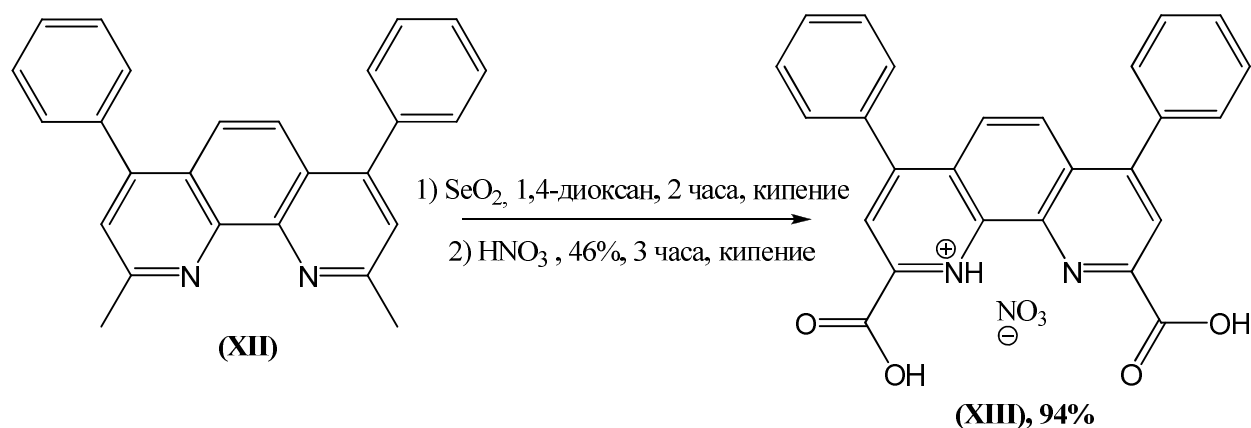


Схема 13. Получение 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Используя отработанную методику, нам удалось достичь очень высокого выхода двухстадийного процесса в расчете на образующийся комплекс 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с молекулой HNO_3 . Полученное соединение представляет собой желтое твердое вещество, нерастворимое в воде и углеводородах, умеренно растворимое в хлорированных растворителях, ацетоне, метаноле, растворимое в ДМСО и ДМФ. Вещество было охарактеризовано методами ЯМР и ИК-спектроскопии и элементного анализа, которые также подтвердили присутствие в структуре соединения молекулы азотной кислоты.

3.2.4 Синтез бис-амидов 4,7-дизамещенной-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Синтезу собственно бис-амидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты в литературе уделяется мало внимания. Количество же работ, где изложены экспериментальные методики крайне незначительно ([40, 41, 42, 43]). Можно выделить два основных подхода, которые применяются для синтеза бис-амидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты: использование активаторов карбонильных групп (типа $\text{N,N}'$ -диэтил- $\text{N,N}'$ -бис(диметиламинопропил)-карбодиимида (EDCI) [43], $\text{N,N}'$ -

дициклогексилкарбодиимида (DCC), 1,1'-карбонилдиимидазола (CDI) [40, 41] или использование классической схемы с промежуточным получением хлорангидридов [42]. Наши попытки провести эту реакцию с использованием описанных активаторов карбонильной группы не привели к желаемому результату (Схема 14).

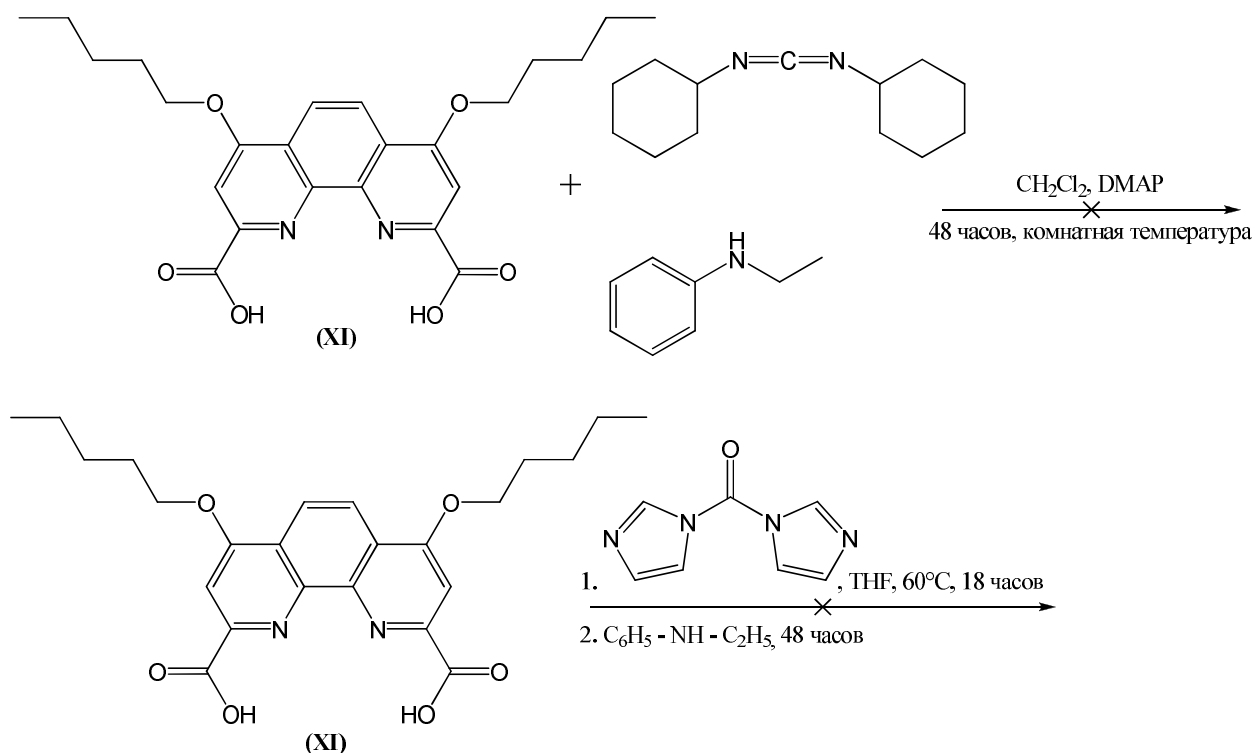


Схема 14. Попытки получения бис-амидов 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

В итоге, синтез бис-N-этиланилида 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты был осуществлен в две стадии согласно следующей схеме 15:

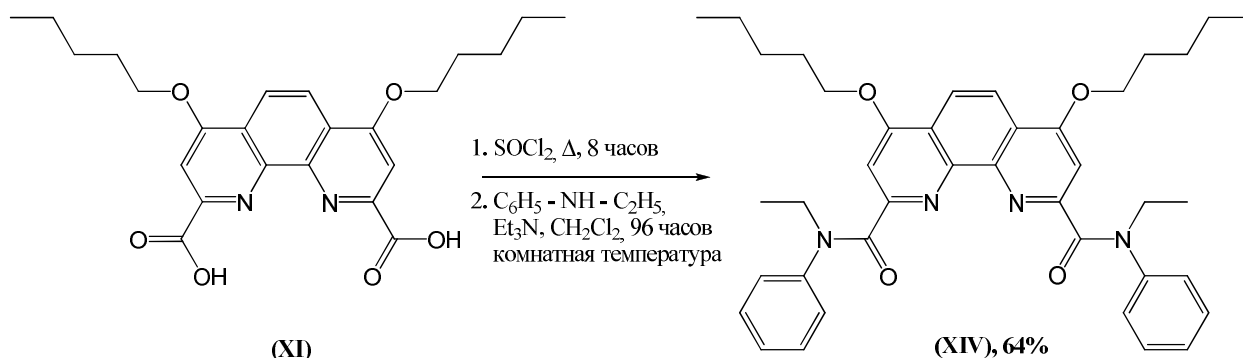


Схема 15. Получение бис-(N-этил-N-фенил)амида 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Полученное вещество было охарактеризовано методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также определен элементный состав. Наличие в ИК-спектре XIV полосы при 1653 см^{-1} подтвердило образование амидной группы, поскольку в исходной кислоте валентные

колебания карбонильной группы проявлялись при 1741 см^{-1} . Однако прямая интерпретация ^1H и ^{13}C спектров ЯМР данного соединения оказалась затруднена, поэтому были выполнены двумерные ЯМР-эксперименты, которые позволили однозначно провести отнесение резонансных сигналов и установить структуру.

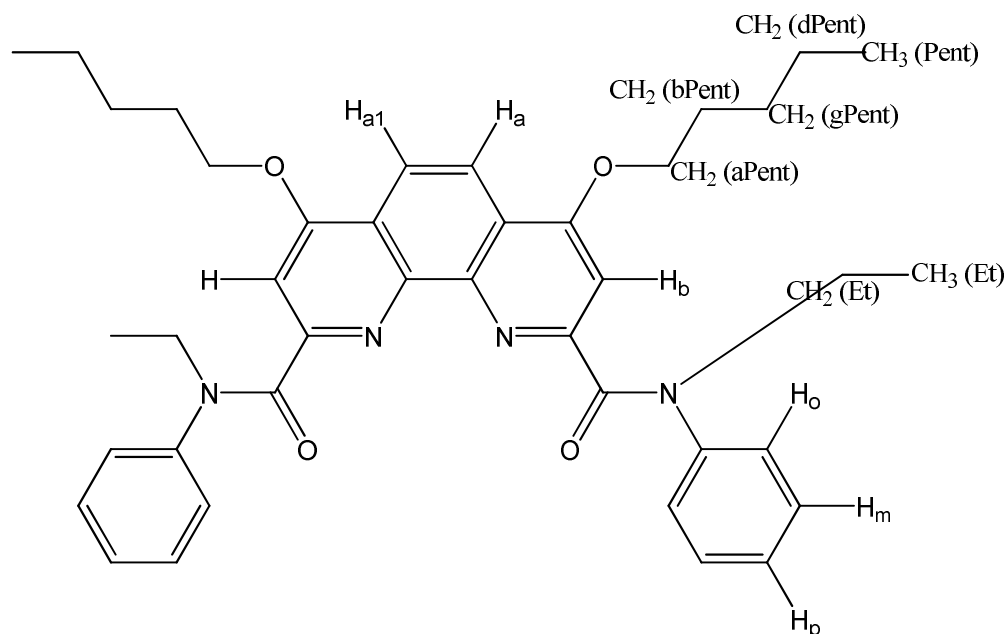


Рисунок 13. Наименование протонов в двумерных ЯМР-спектрах

Первоначально была поставлена задача определить, какие сигналы в области 4-4,5 м. д. протонного спектра соответствуют метиленовым протонам этильных групп, а какие – α -метиленовым протонам в пентокси-группах. Для этого был выполнен эксперимент COSY в CDCl_3 .

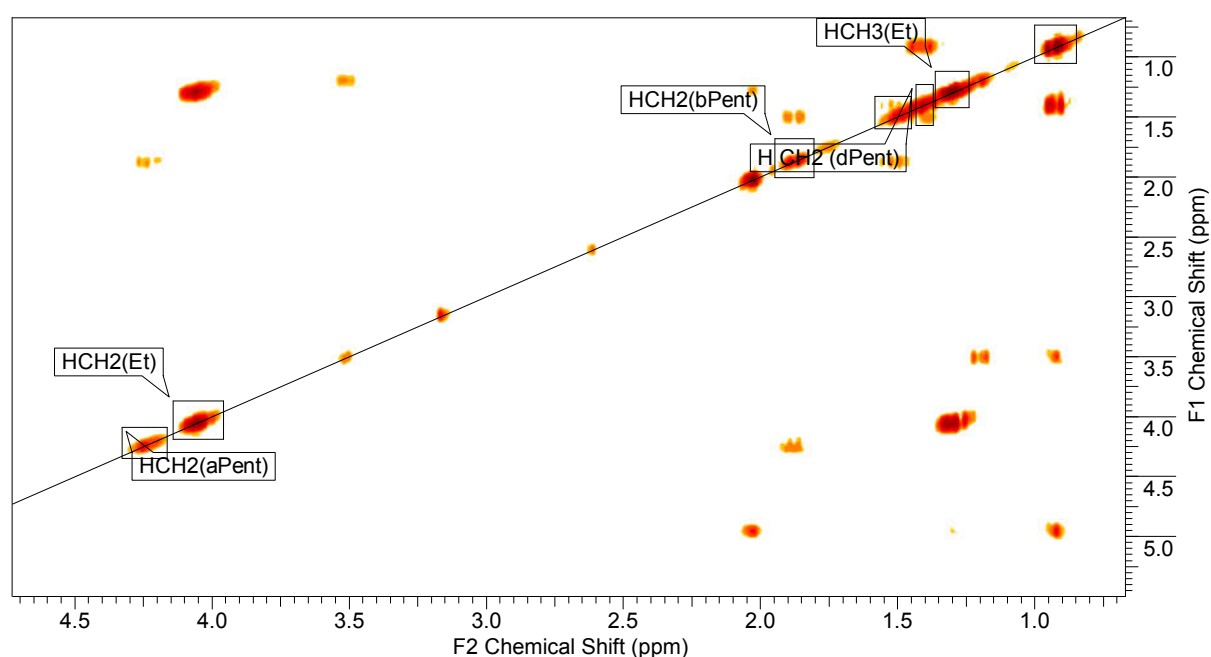


Рисунок 14. COSY-эксперимент в CDCl_3 (алифатическая область 0 – 4,5 м. д.)

Наличие кросс-пиков между сигналом при 4,07 м. д. (H CH_2 (Et)) на рисунке 14) и сигналом метильной группы при 1,31 м. д. (H CH_3 (Et)) указывает на то, что эти протоны имеют между собой константу спин-спинового взаимодействия. Следовательно, уширенный квадруплет при 4,07 м. д. соответствует метиленовым протонам в этильном фрагменте, а сигнал при 1,31 м. д. – метильным группам этильного фрагмента. Квадруплетный сигнал при 4,25 м. д. (H CH_2 (aPent)) имеет кросс-пики с сигналом β -метиленовых протонов при 1,8 м. д. (H CH_2 (bPent)). Тот в свою очередь имеет кросс-пики с сигналом γ -протонов при 1,5 м. д. (H CH_2 (gPent)) на рисунке 15).

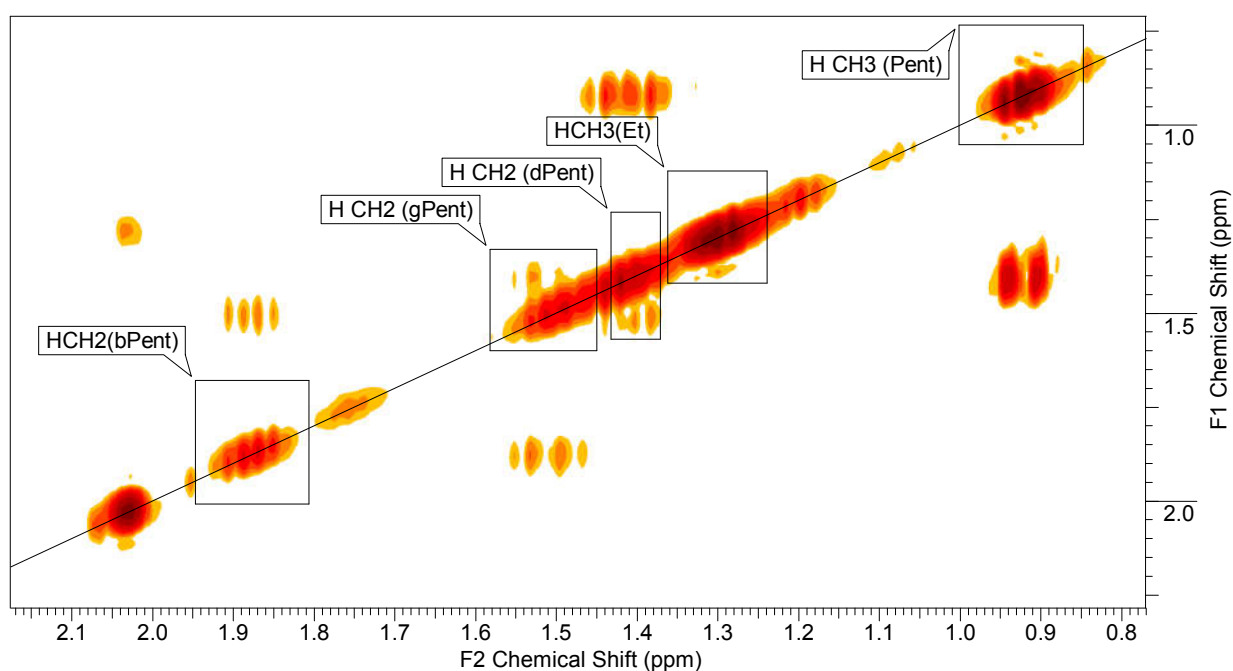


Рисунок 15. COSY-эксперимент в CDCl_3 (алифатическая область 0,8 – 2,1 м. д.)

Сигнал γ -протонов имеет кросс-пики с сигналом δ -метиленовых протонов пентокси-группы при 1,39 м. д. (H CH_2 (dPent)), а сигналы δ -метиленовых протонов имеет кросс-пики с сигналом метильных групп при 0,9 м. д. (H CH_3 (Pent)). Таким образом, было выполнено отнесение сигналов протонного спектра в алифатической области.

На рисунке 16 представлен ароматический участок COSY-спектра.

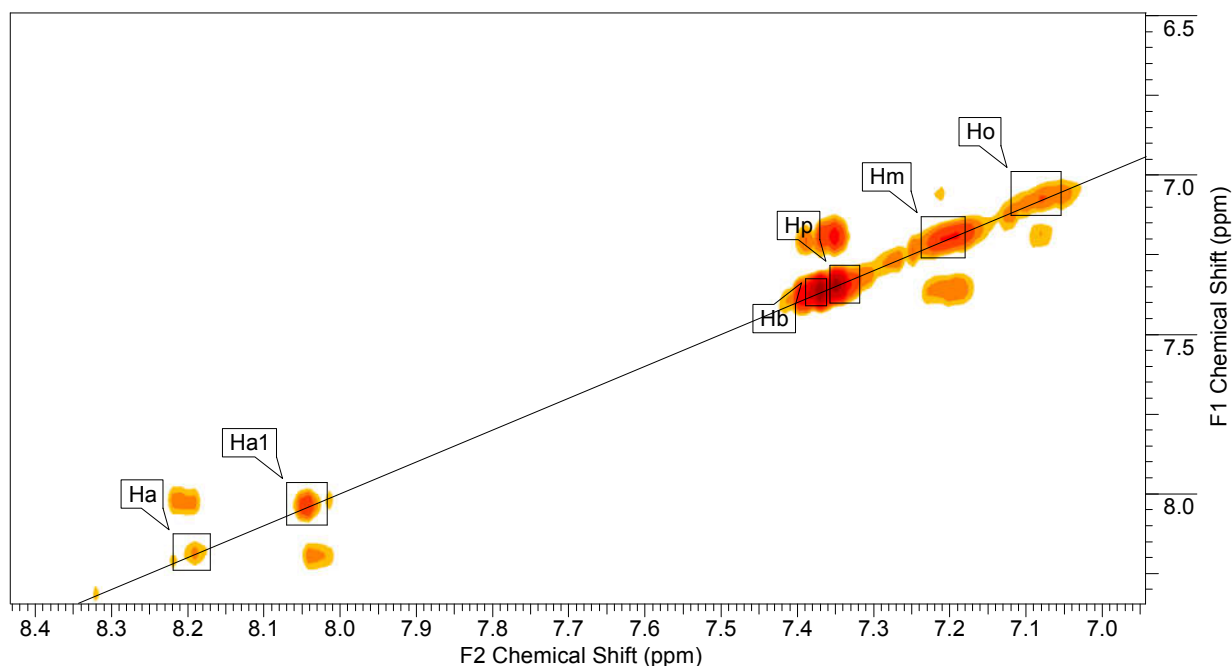


Рисунок 16. COSY-эксперимент в $CDCl_3$ (ароматическая область 7,0 – 8,3 м. д.)

В области сигналов протонов фенильных групп кросс-пики со всеми тремя сигналами имеет только сигнал при 7,16 м. д. (H_m на рисунке). Это означает, что данный сигнал принадлежит протонам в мета-положении к амидному атому азота в фенильной группе. Сигнал в более слабом поле принадлежит пара-протонам, в более сильном – орто-протонам. Можно также обратить внимание, что интенсивность сигнала при 7,35 м. д. выше, чем интенсивность других сигналов протонов фенильной группы. Мы предположили, что в данной области происходит наложение также сигнала протонов в 3 и 8 положениях фенантролинового ядра (H_b на рисунке 13). Кроме того, сигналы при 8,19 м. д. и 8,04 м. д., соответствующие протонам в положениях 5 и 6 фенантролинового ядра, имеют между собой кросс-пики, означающие наличие между ними константы J^3 спин-спинового взаимодействия. Иными словами, данные протоны магнитно неэквивалентны, то есть симметрия молекулы амида **XIV** нарушена.

Для определения преимущественной конформации молекулы в растворе был выполнен ROESY-эксперимент в $CDCl_3$. На рисунке 17 представлена часть спектра.

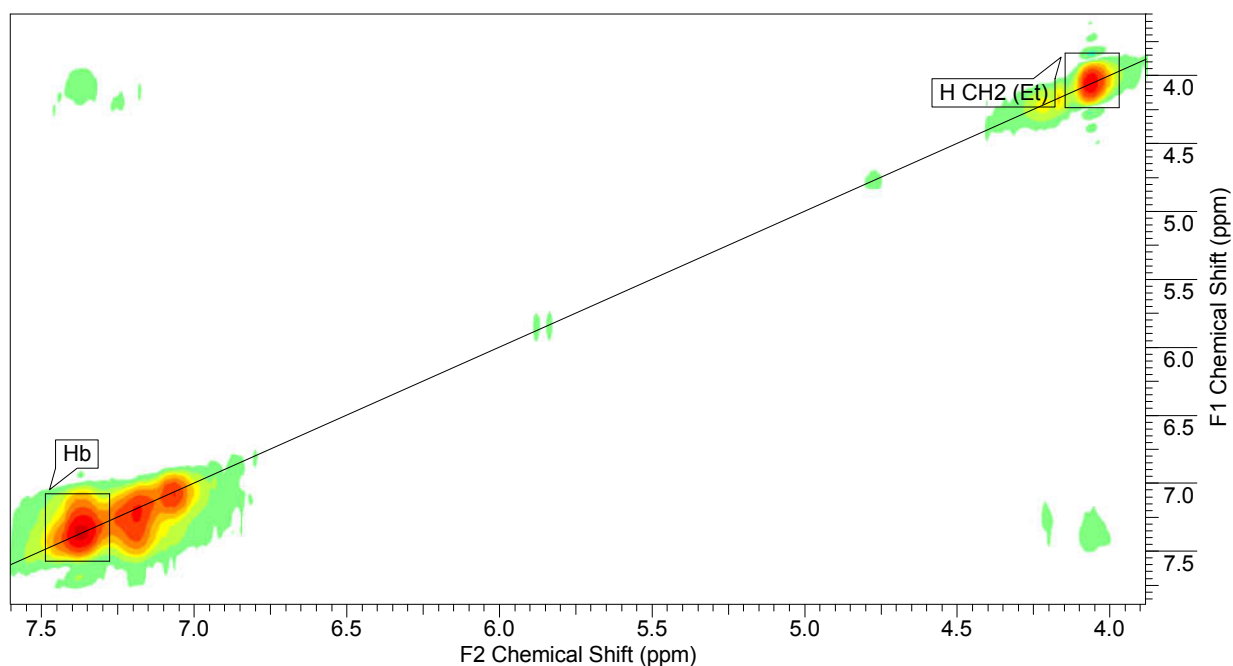


Рисунок 17. ROESY-спектр XIX в $CDCl_3$

Наличие кросс-пиков между сигналом протонов в положениях 3 и 8 фенантролиновой системы при 7,40 м. д. и сигналом метиленовых протонов этильных фрагментов означает, что между этими протонами наблюдается ядерный эффект Оверхаузера. Иными словами данные протоны сближены в пространстве. Детектирование ЯЭО для других протонов молекулы (рисунок 18) позволяет предположить, что α -, β - и δ -метиленовые протоны в пентокси-группах находятся в заслоненной конформации друг к другу, а γ -метиленовые протоны – в заторможенной. Кроме того, поскольку ЯЭО не наблюдается между α -метиленовыми протонами пентокси-групп и протонами фенантролинового ядра, то можно предположить, что пентокси-группы выведены из плоскости ароматической системы.

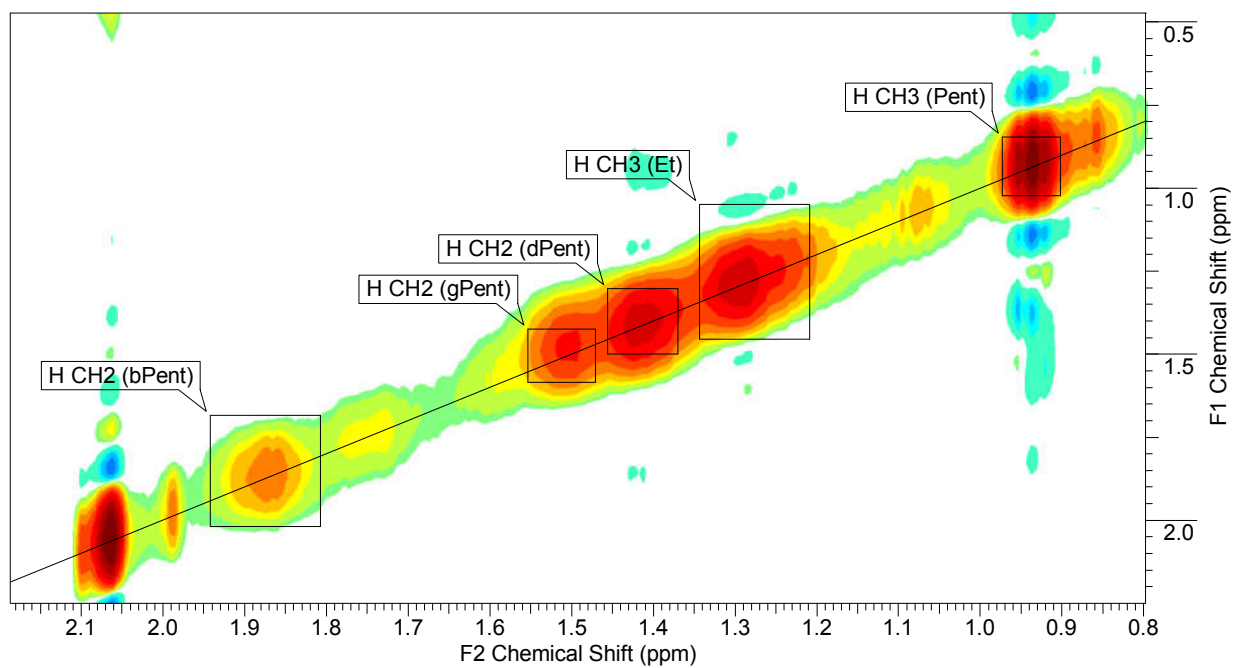
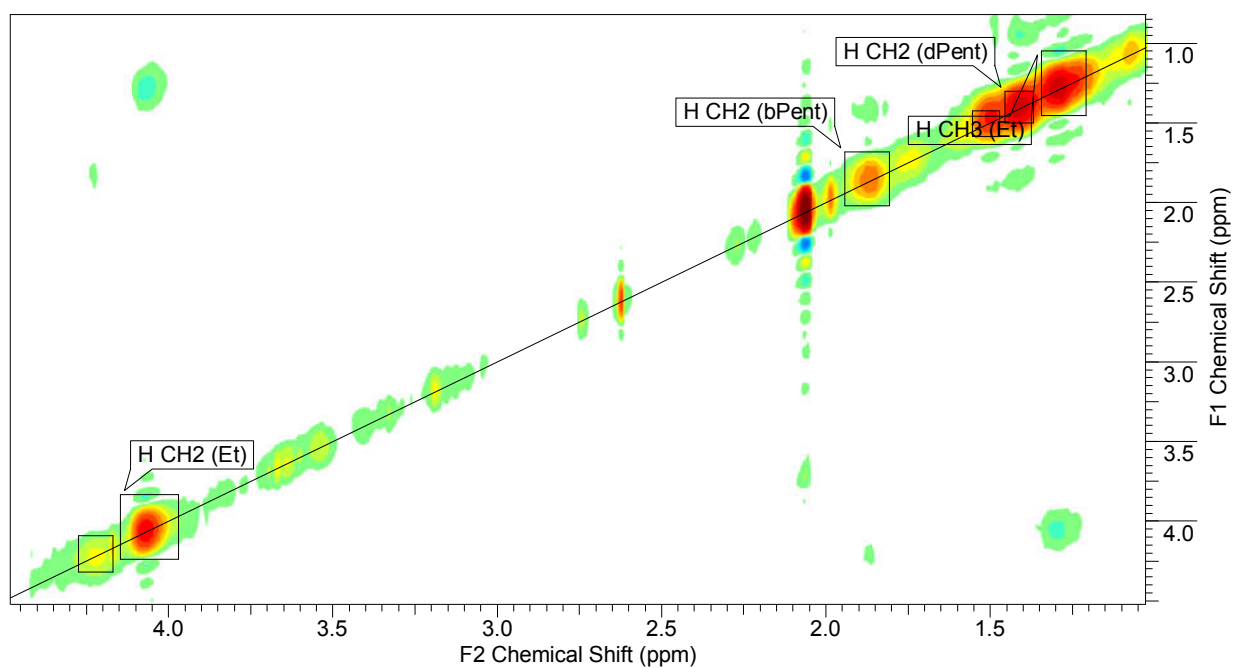


Рисунок 18. Алифатическая область ROESY-спектра **XIV** в CDCl_3

Опираясь на данные изучения ядерного эффекта Оверхаузера в молекуле амида **VIX**, можно предполагать следующую конформацию в растворе:

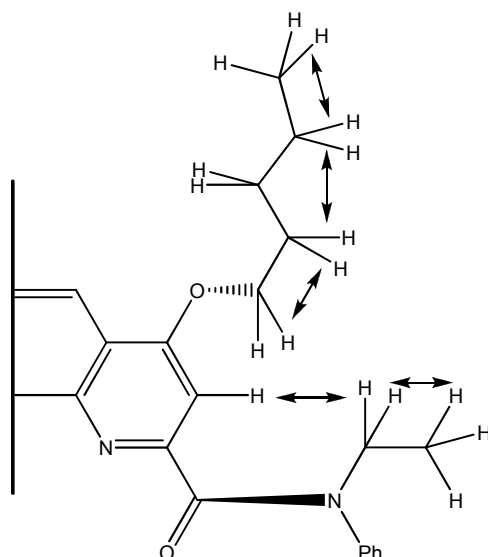


Рисунок 19. Структура молекулы амида **XIV** согласно данным ROESY (показан фрагмент молекулы, стрелками указан наблюдаемый ЯЭО)

3.3 Синтез и исследование координационных соединений бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с редкоземельными элементами

Координационные соединения амидов **V** и **VII** (амид **VI** не изучался, поскольку имеет крайне низкую растворимость в полярных органических растворителях) с серией редкоземельных элементов были получены кипячением лигандов и нитратов металлов в сухом ацетонитриле (Схема 16).

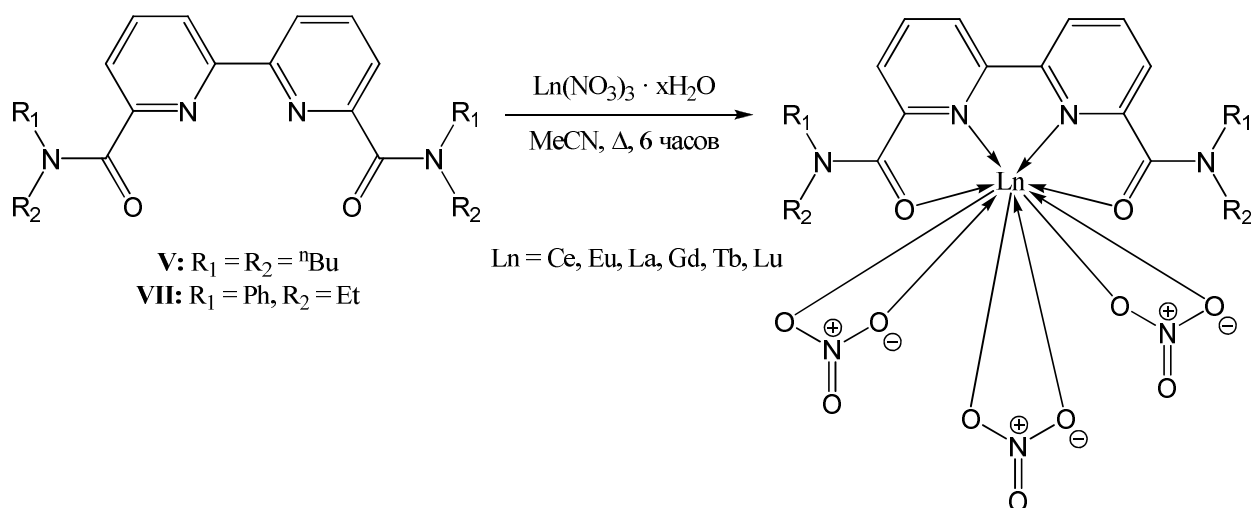


Схема 16. Получение комплексов бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с серией РЗЭ

Комплексы с амидом **V** не удалось выделить в индивидуальном виде. Амид **VII** вне зависимости от соотношения исходных реагентов образует комплексы одинакового состава со стехиометрией металл-лиганд 1:1, которые были выделены в индивидуальном виде. В ИК-спектрах полученных комплексов наблюдается сдвиг первой амидной полосы в сторону меньших волновых чисел по сравнению со свободным лигандом: к 1610 см^{-1} , в то время как в свободном лиганде эта же полоса находится при 1639 см^{-1} . Кроме этого, интенсивность данной полосы падает по сравнению с полосой 1576 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям пиридиновых колец. Эти факты свидетельствуют о координации ионов металлов по карбонильным углеродам амидной группы. Кроме этого, в спектрах комплексов наблюдаются полосы, относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{N}=\text{O}$ в нитрат-анионах при 1456 см^{-1} , а также полосы, соответствующие симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям связей $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ в нитрат-анионах (1311 см^{-1} , 1294 см^{-1} и 1031 см^{-1} , 1022 см^{-1} , 1014 см^{-1} соответственно).

Экспериментально полученные масс-спектры также подтвердили стехиометрию 1:1: кластеры пиков молекулярных ионов оказались полностью идентичны для комплексов с разными начальными соотношениями лиганда и нитрата металла, и кроме того, совпали с теоретически рассчитанными для стехиометрии 1:1. На рисунке 19 представлен кластер пика молекулярного иона для комплекса амида **VII** с нитратом гадолиния при начальном соотношении металл : лиганд 1:3. Шесть изотопов Gd и два изотопа углерода делают кластер пика молекулярного иона достаточно сложным.

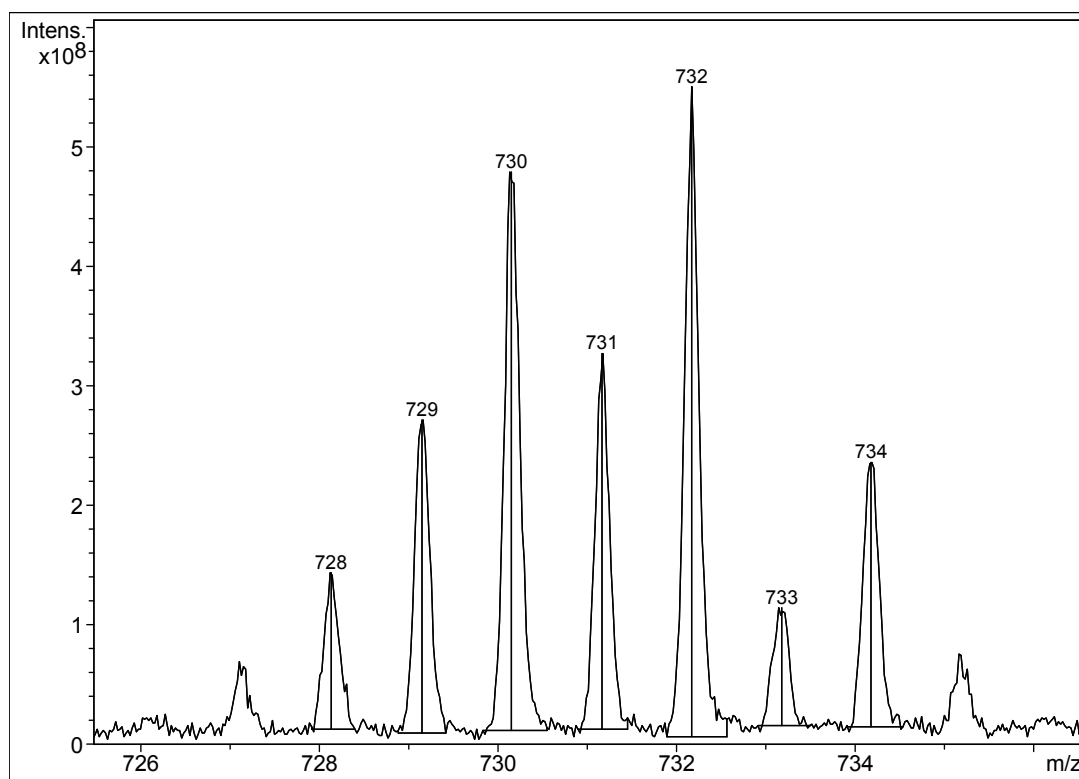


Рисунок 19. Пик молекулярного иона комплекса амида **VII** с нитратом гадолиния

На следующем рисунке 20 изображен теоретически рассчитанный спектр для катиона состава $L^{VII}Gd(NO_3)_2^+$

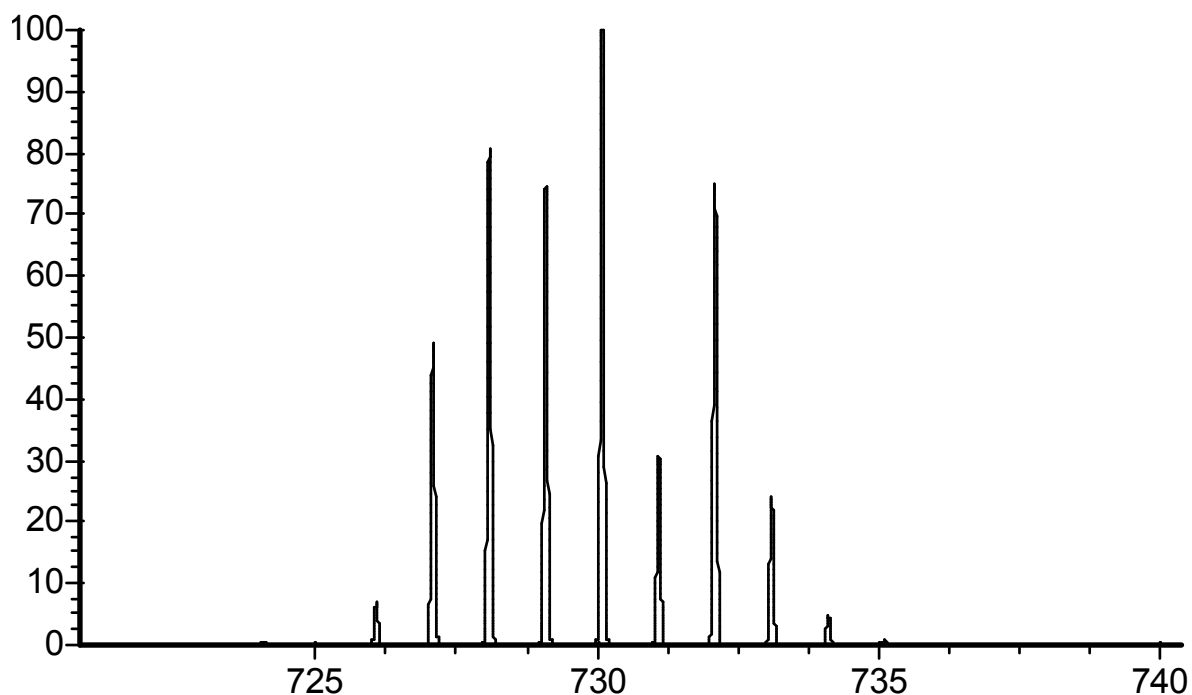


Рисунок 20. Теоретически рассчитанный спектр для катиона $L^{VII}Gd(NO_3)_2^+$

Данные спектры показывают хорошее совпадение между собой как по положению пиков (m/z), так и по соотношению интенсивностей.

Данные элементного анализа также подтверждают стехиометрию комплексов амида VII 1:1 (Таблица 9).

Таблица 9. Состав комплексов по данным элементного анализа

Металл	Соотношение реагентов	Найденный состав
Ce	1:1	$L \cdot Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$
Eu	1:1	$L \cdot Eu(NO_3)_3$
	1:2	$L \cdot Eu(NO_3)_3$
	1:3	$L \cdot Eu(NO_3)_3$
Tb	1:1	$L \cdot Tb(NO_3)_3$
	1:2	$L \cdot Tb(NO_3)_3$
	1:3	$L \cdot Tb(NO_3)_3$
Gd	1:1	$L \cdot Gd(NO_3)_3 \cdot 2MeCN$
	1:2	$L \cdot Gd(NO_3)_3$
	1:3	$L \cdot Gd(NO_3)_3$
Lu	1:2	$L \cdot Lu(NO_3)_3 \cdot 2MeCN$

Структура комплексов амида **VII** с нитратами европия, гадолиния и церия была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Геометрия молекулы представлена на рисунке 21:

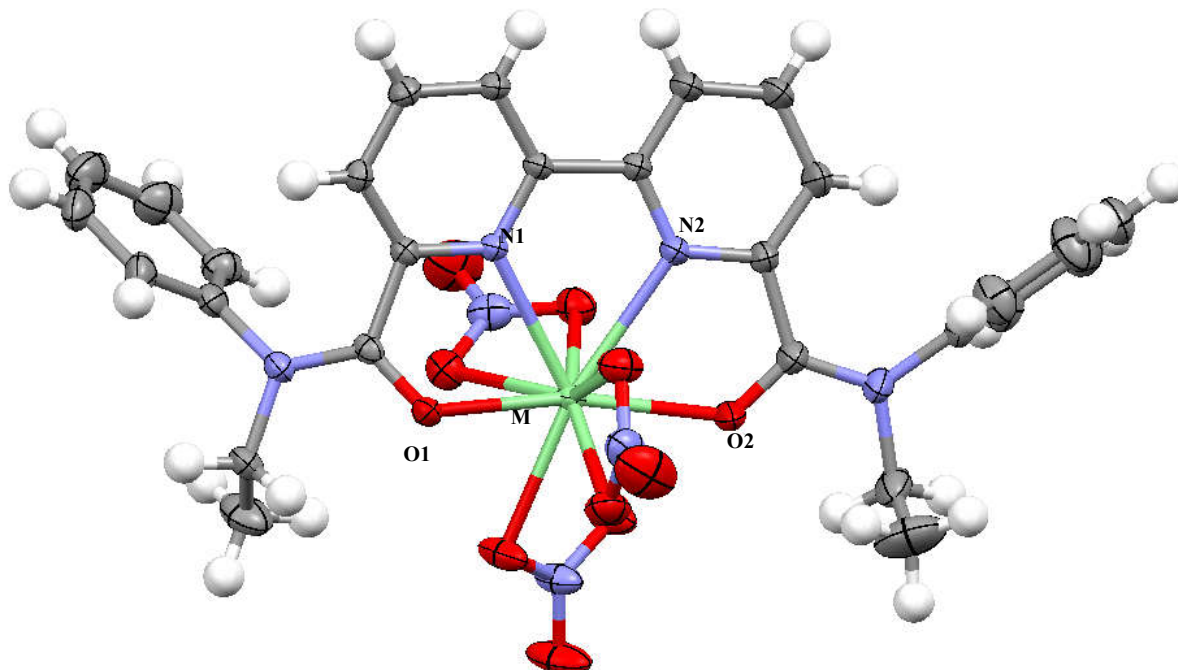


Рисунок 21. Структура комплексов по данным PCA ($M = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ce}$)

Данные PCA окончательно подтвердили ранее сделанный вывод о стехиометрии 1:1 комплексов амида **VII** с редкоземельными элементами. Поскольку комплексы амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты ранее в литературе не описаны, сравнить полученные нами данные можно лишь с ближайшими аналогами – комплексами лантанидов с бис-амидами пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты. Так, в работе [44] изучалась геометрия комплекса бис-(N,N -диизопропил)амида пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты с трифторсульфонатом европия (III). Главное различие заключается в стехиометрии комплексов: в случае амида пиколондикарбоновой кислоты авторы получили комплекс состава $[\text{Eu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$ со стехиометрией 1:2. При этом строение координационного узла в обоих комплексах сильно не отличается:

Таблица 10. Сравнение строения координационного узла с литературными данными

$[\text{Eu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$, Å или ° []		$\text{Eu}(\text{L}^{\text{VII}})(\text{NO}_3)_3$, Å или °	
Eu–O1	2,386	Eu–O1	2,403
Eu–O2	2,403	Eu–O2	2,328
Eu–N1	2,594	Eu–N1	2,522

		Eu-N2	2,608
O1–Eu–O2	125.23	O1-Eu-O2	154,59
O1–Eu–N1	63.41	O1-Eu-N1	64,34
N1–Eu–O2	62.25	O2-Eu-N2	61,86
		N1-Eu-N2	62,67

Длина связи Eu с карбонильным кислородом в комплексе с амидом дипиколиновой кислоты близка к значению для одной из связей Eu-O1 в комплексе амида **VII**, в то время как вторая связь Eu-O2 незначительно короче. Аналогичное распределение длин связей наблюдается и для азотного хелатного цикла. Аналогичная ситуация наблюдается также в случае гадолиния и церия. Другими словами, в комплексах амида **VII** присутствует асимметрия координации лантанидов, вероятно, из-за недостаточного ионного радиуса РЗЭ. А поскольку ионные радиусы актинидов немного больше, то можно предполагать устранение этой асимметрии и большую устойчивость комплексов. Существенное различие в углах между атомами ожидаемо наблюдается только для углов кислород-металл-кислород, в остальном же значения углов весьма близки.

Поскольку в литературе описаны комплексы амидов дипиколиновой кислоты стехиометрии 1:2, мы попытались выявить влияние начального соотношения реагентов – 1:1, 1:2 или 1:3 – на образование комплексов. Для этого проводился мониторинг протекания реакции между амидами **V** и **VII** и солями лантана *in situ* методом ЯМР. Это позволило сделать ряд важных выводов о поведении комплексов в растворе. В протонном спектре комплекса амида **VII** с хлоридом лантана (III) в системе ацетонитрил- d_3 – метанол- d_3 5:1 при начальном соотношении металл : лиганд 1:1 наблюдалась только группы сигналов, соответствующих связанному лиганду (Рисунок 22).

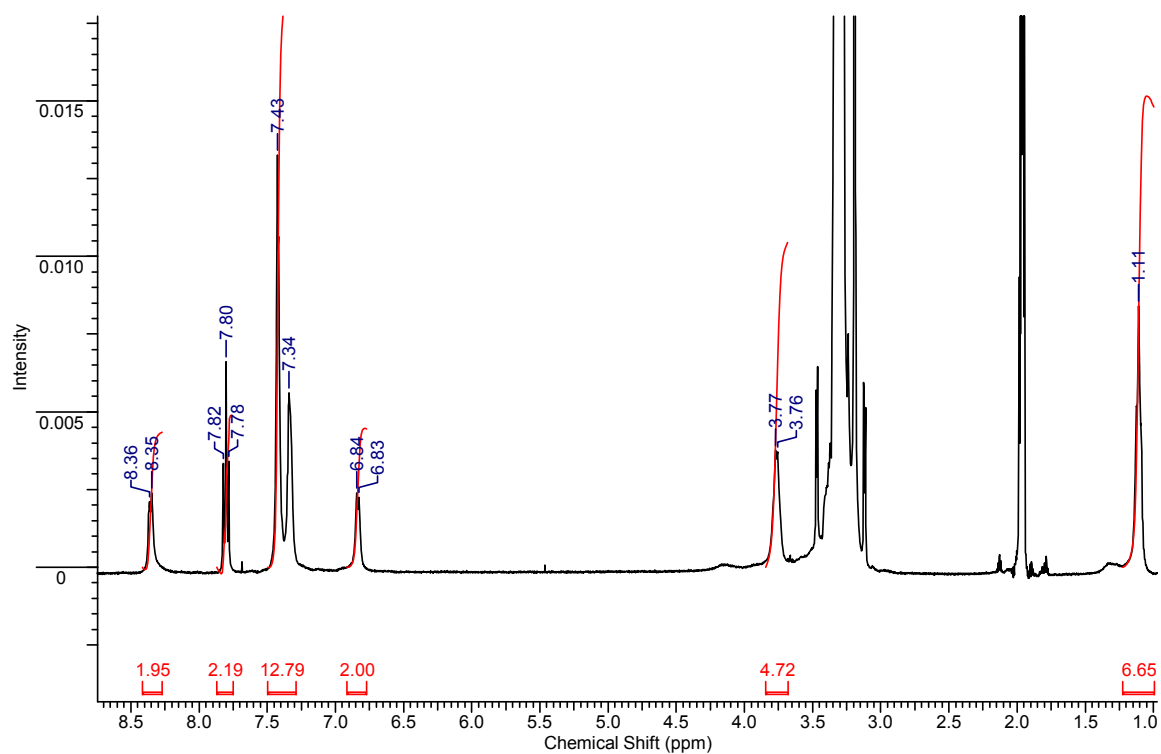


Рисунок 22. ^1H ЯМР спектр комплекса амида **VII** с хлоридом лантана (III) в ацетонитриле- d_3 при комнатной температуре при соотношении 1:1

В то же время, при начальном соотношении компонентов 1:2 наблюдалось два типа сигналов, соответствующих свободному и связанному лиганду (Рисунок 23).

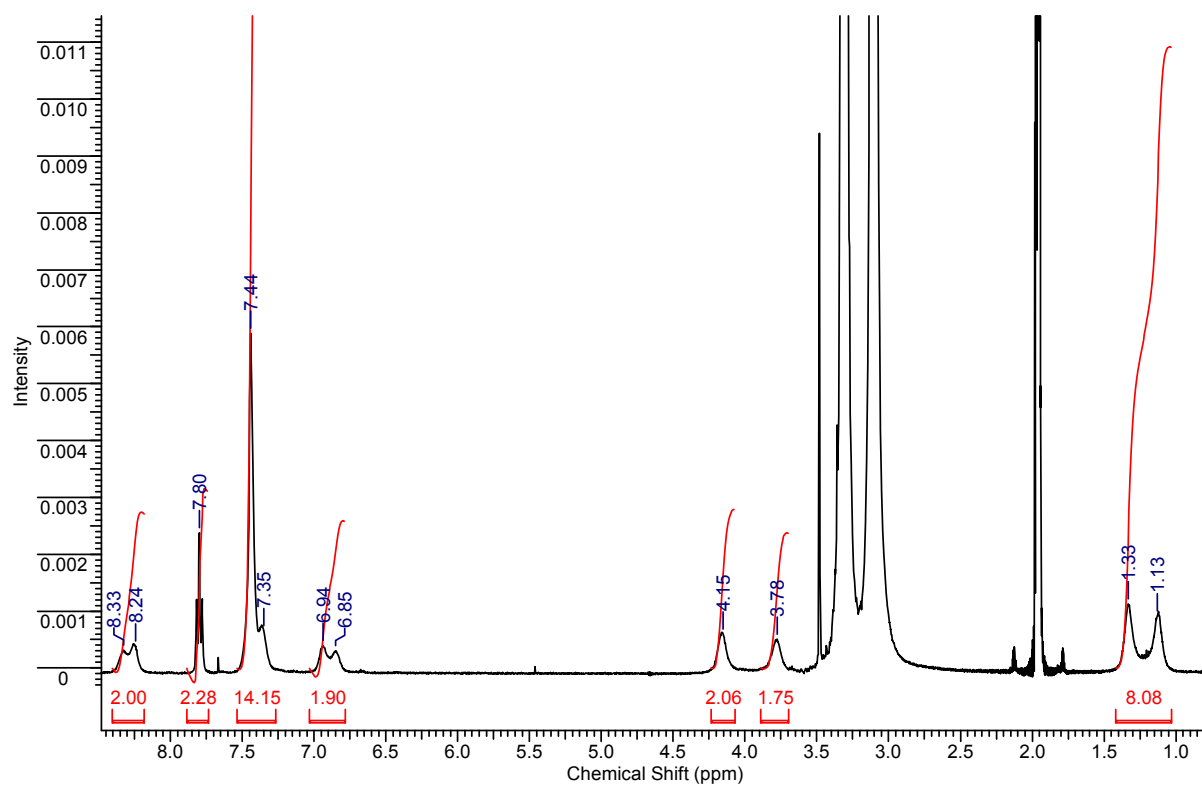


Рисунок 23. ^1H ЯМР спектр комплекса амида **VII** с хлоридом лантана (III) в ацетонитриле- d_3 при комнатной температуре при соотношении 1:2

При этом в случае протонного спектра амида **V** с нитратом лантана наблюдается лишь один тип сигналов вне зависимости от начального соотношения компонентов. Факт образования координационной связи, тем не менее, подтверждался тем, что в зависимости от соотношения исходных компонентов наблюдалось разное смещение резонансных сигналов протонов пиридиновых фрагментов, а также изменение констант спин-спинового взаимодействия. Наличие же только одной группы пиков в протонном спектре ЯМР может быть объяснено быстрыми (в шкале ЯМР) процессами обмена металлом между свободным и связанным лигандами, что приводит к усреднению сигналов их протонов. Факт такого обмена позволяет также предполагать меньшие по сравнению с комплексами амида **VII** константы комплексообразования. На рисунке 24 изображен фрагмент ^1H ЯМР-спектра свободного амида **V**, а в таблице 11 – смещения положения сигналов и КССВ при комплексообразовании.

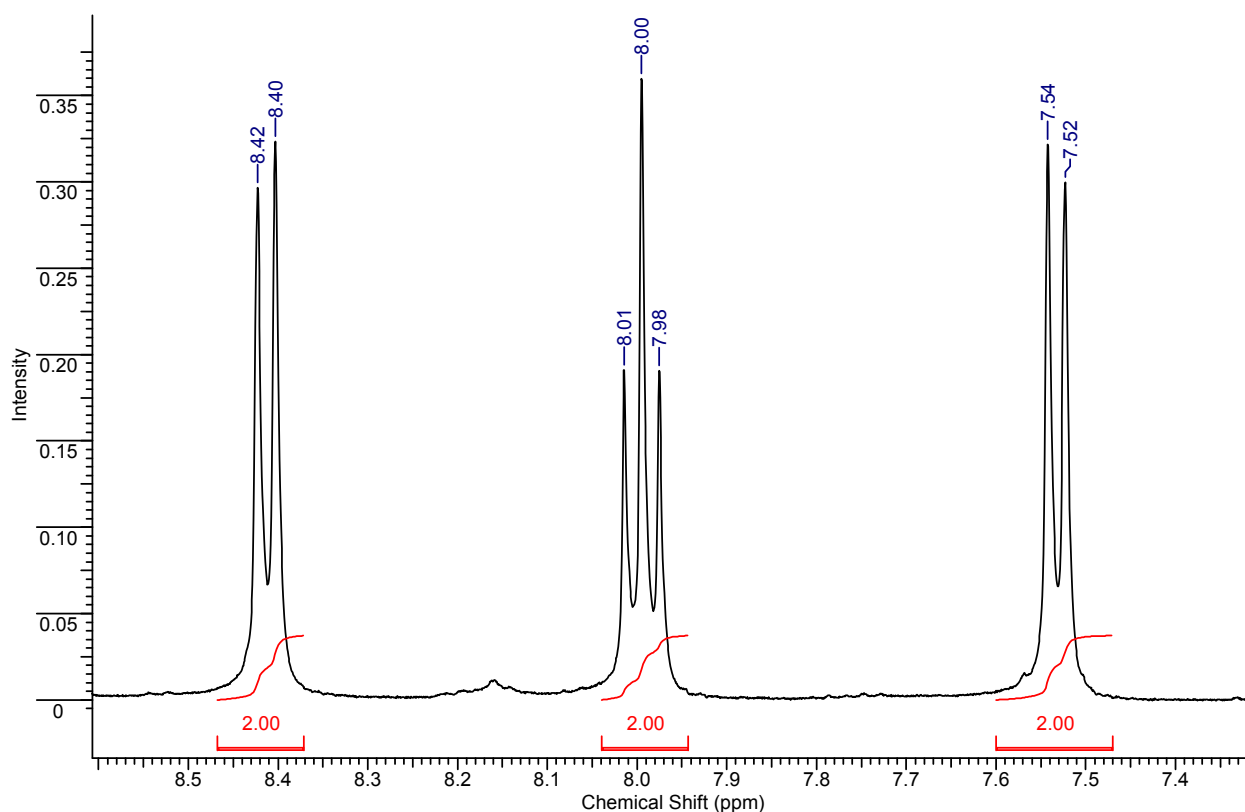


Рисунок 24. фрагмент ^1H ЯМР-спектра свободного амида **V**

Таблица 11. Смещение сигналов при комплексообразовании

Соотношение	Хим. сдвиг, м. д.	Мультиплетность	J_1 , Hz
L^{V}	8,39	Дублет	8,07
	7,98	Триплет	7,83
	7,52	Дублет	7,58
$\text{M} : \text{L}^{\text{V}}$	8,33	Дублет	7,83

M : 2L ^V	7,95	Триплет	7,70
	7,48	Дублет	7,34
	8,43	Дублет	8,07
	8,28	Триплет	7,95
	7,91	Дублет	7,83

Также была измерена температура коалесценции резонансного сигнала α -метиленовых протонов при амидных атомах азота для разных начальных соотношений металл : лиганд (рисунок 25).

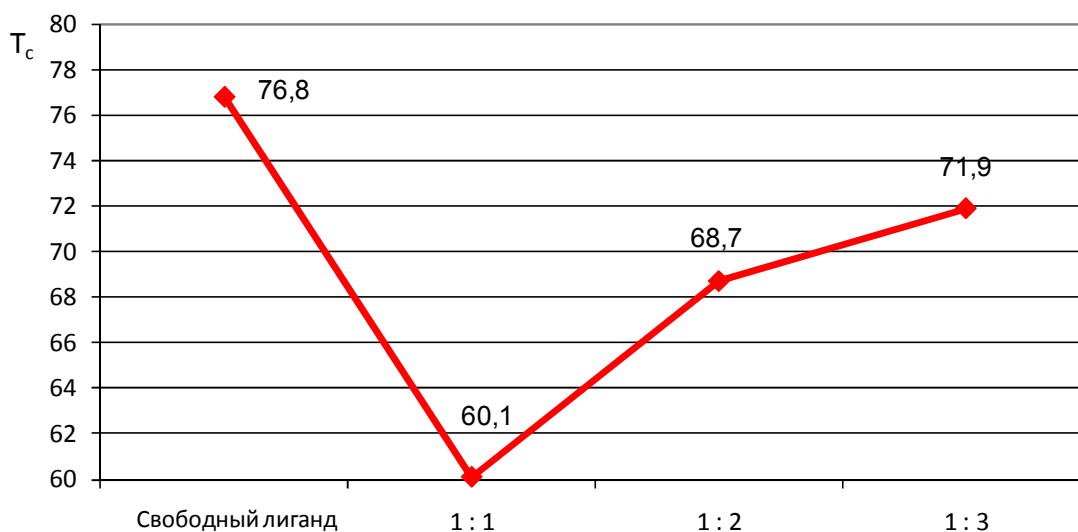


Рисунок 25. Зависимость температуры коалесценции от стехиометрии комплекса амида V с хлоридом лантана.

Понижение температуры коалесценции резонансного сигнала при добавлении нитрата лантана свидетельствует о комплексообразовании амида V с металлом, а вид этой кривой можно объяснить тем, что с ростом лигандного числа увеличивается доля свободного лиганда.

Для окончательного установления стехиометрии комплексов РЗЭ с амидами V и VII в растворах и расчета констант комплексообразования были выполнены спектрофотометрические исследования.

На рисунке 26 представлены графики зависимости оптической плотности от длины волны для свободного лиганда и комплексов с редкоземельными элементами в сухом ацетонитриле для амида VII.

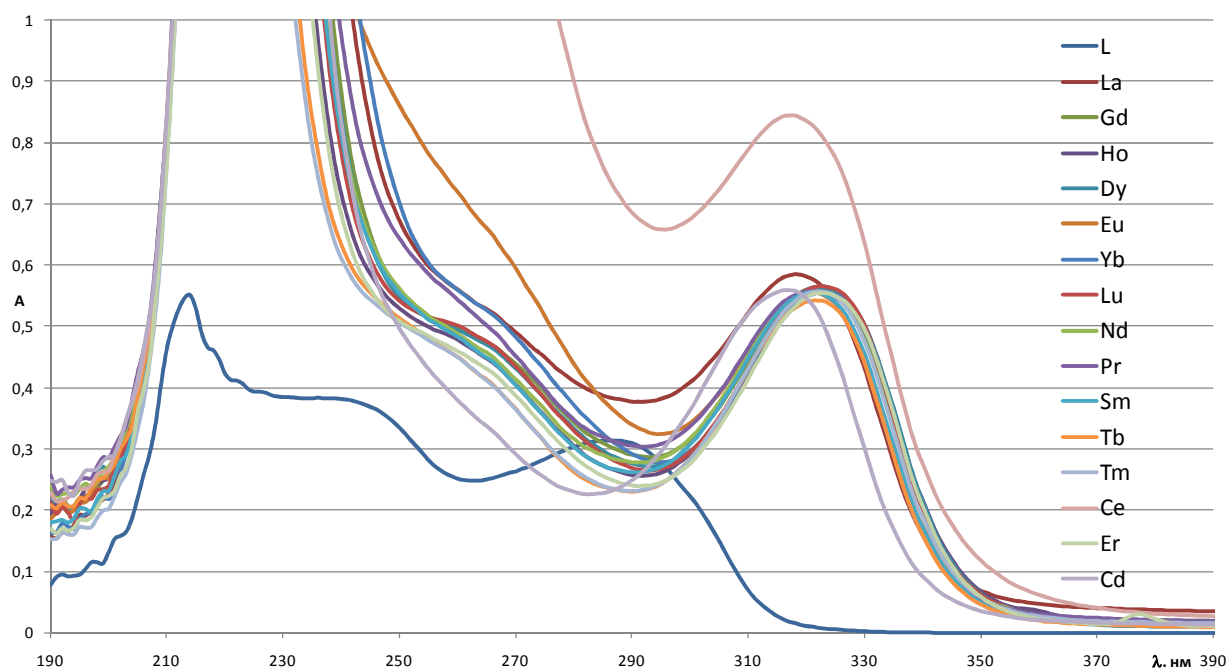


Рисунок 26. Кривые поглощения свободного амида VII и комплексов с серией РЗЭ

Наличие максимума поглощения в районе 325 нм свидетельствует о комплексообразовании. Более того, в данной области собственное поглощение лиганда незначительно, что позволяет использовать методы спектрофотометрического титрования для определения констант комплексообразования.

На первом этапе для минимизации возможных погрешностей измерений была определена аналитическая длина волны с помощью метода Фирордта [45]. Данный метод применяется при количественном анализе смеси двух соединений с известными коэффициентами экстинкции. Оптическая плотность смеси двух компонентов при двух длинах волн выражается уравнениями Фирордта:

$$\begin{aligned} A^{\lambda_1} &= \varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 d + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 d \\ A^{\lambda_2} &= \varepsilon_1^{\lambda_2} c_1 d + \varepsilon_2^{\lambda_2} c_2 d \end{aligned} \quad (1)$$

где c_1 и c_2 – концентрации компонентов; $\varepsilon_1^{\lambda_1}, \varepsilon_1^{\lambda_2}, \varepsilon_2^{\lambda_1}, \varepsilon_2^{\lambda_2}$ – их молярные коэффициенты экстинкции при длинах волн λ_1 и λ_2 , d – толщина слоя. Решение системы уравнений (1) относительно неизвестных концентраций компонентов приводит к уравнениям:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{\varepsilon_2^{\lambda_2} A^{\lambda_1} - \varepsilon_2^{\lambda_1} A^{\lambda_2}}{(\varepsilon_1^{\lambda_1} \varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} \varepsilon_2^{\lambda_1}) d} \\ c_2 &= \frac{\varepsilon_1^{\lambda_1} A^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} A^{\lambda_1}}{(\varepsilon_1^{\lambda_1} \varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} \varepsilon_2^{\lambda_1}) d} \end{aligned} \quad (2)$$

Принимают, что точность определения c_1 и c_2 тем выше, чем больше разность $\varepsilon_1^{\lambda_1} / \varepsilon_2^{\lambda_1} - \varepsilon_1^{\lambda_2} / \varepsilon_2^{\lambda_2}$, или, что тоже самое, $\varepsilon_2^{\lambda_2} / \varepsilon_1^{\lambda_2} - \varepsilon_2^{\lambda_1} / \varepsilon_1^{\lambda_1}$. Для нахождения соответствующих длин волн по измеренным спектрам поглощения строят кривую $\varepsilon_1^{\lambda} / \varepsilon_2^{\lambda} = f(\lambda)$. Аналитические длины волн выбираются в максимумах (или минимумах) этой кривой с тем, чтобы получить указанную выше разность максимальной.

В нашем случае величины экстинкций свободного лиганда и комплекса заранее не были известны. Поэтому для определения аналитических длин волн использовалась разность оптической плотности начального и конечного растворов (при титровании). По сути, такой подход к выбору аналитических длин волн эквивалентен классическому, поскольку в растворе свободного лиганда экстинкция будет численно равна отношению измеряемой оптической плотности раствора к известной концентрации лиганда при данной длине волны. Точно также предполагалось, что в конечном растворе после прибавления соли металла концентрация лиганда равна нулю, а концентрация полученного комплекса прямо пропорциональна начальной концентрации лиганда с неким целочисленным коэффициентом, зависящим от стехиометрии комплекса. В этом случае экстинкция комплекса будет также равна отношению оптической плотности к начальной концентрации лиганда. При этом указанный коэффициент не будет влиять на максимальную разность ΔA . Поэтому для выбора аналитической длины волны строилась кривая $\Delta A = f(\lambda)$ и выбирались те значения длины волны, где данная кривая имеет максимум. На рисунке 27 приведен пример такой кривой в случае комплекса амида VII с нитратом европия.

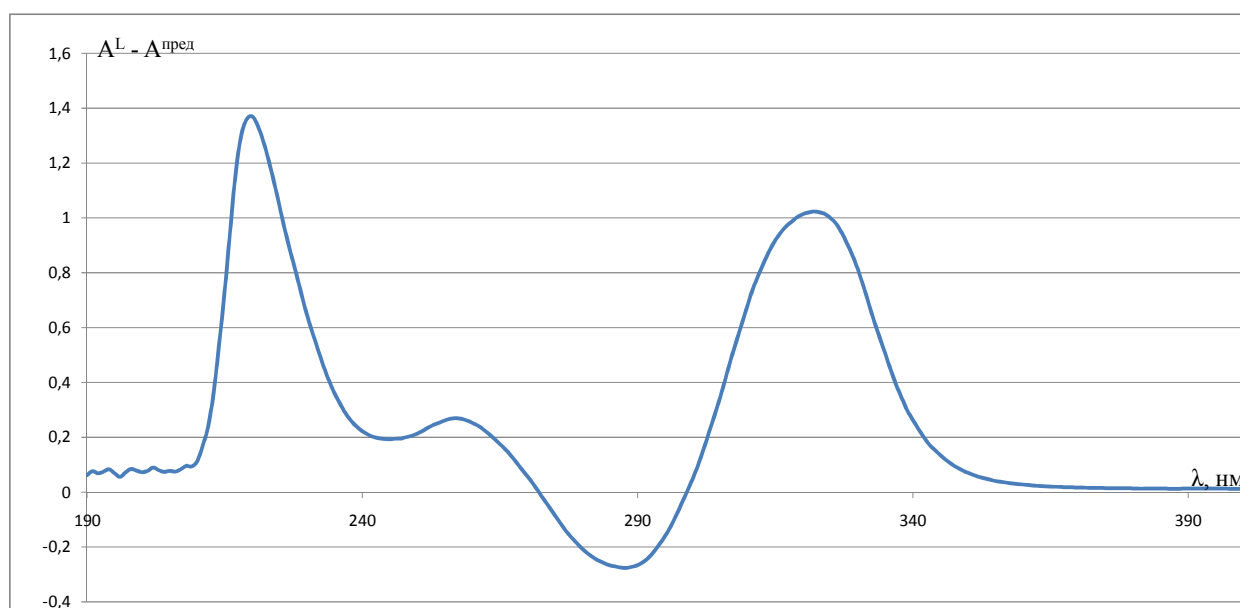


Рисунок 27. Выбор аналитической длины волны для комплекса амида VII с нитратом европия

Как можно видеть, на этой кривой присутствуют два максимума. Соответствующие им длины волн и были выбраны в качестве аналитических. В таблице 12 представлены длины волн для серии металлов.

Таблица 12. Аналитические длины волн для серии комплексов амида VII с РЗЭ

Соль	$\Delta A_{\max}$	λ , нм
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,436	219
	1,008	320
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,371	220
	1,024	322
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,276	220
	1,043	322
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,323	220
	1,054	324

Для установления точной стехиометрии образующихся комплексов амида VII мы применили ограниченно-логарифмический метод (метод Бента-Френча [46]). Данный метод основан на установлении логарифмической зависимости оптической плотности раствора от концентрации одного из компонентов. При постоянной концентрации лиганда эта зависимость выражается прямой линией с угловым коэффициентом, равным искомому стехеометрическому коэффициенту n (для реакции $nM + L = MnL$). Поскольку на выбранных нами аналитических длинах волн поглощают оба компонента системы (лиганд и комплекс), вместо оптической плотности A мы использовали ΔA . По оси абсцисс откладывалось значение $\lg e$, где e – мольный эквивалент (отношение концентрации соли металла к концентрации лиганда, которая предполагалась постоянной). Величина логарифма мольного эквивалента равна логарифму концентрации с точностью до постоянного слагаемого и не оказывает влияния на наклон кривой. На рисунке 23 представлена такая зависимость в случае амида VII и нитрата тербия при поглощении на длине волны 220 нм.

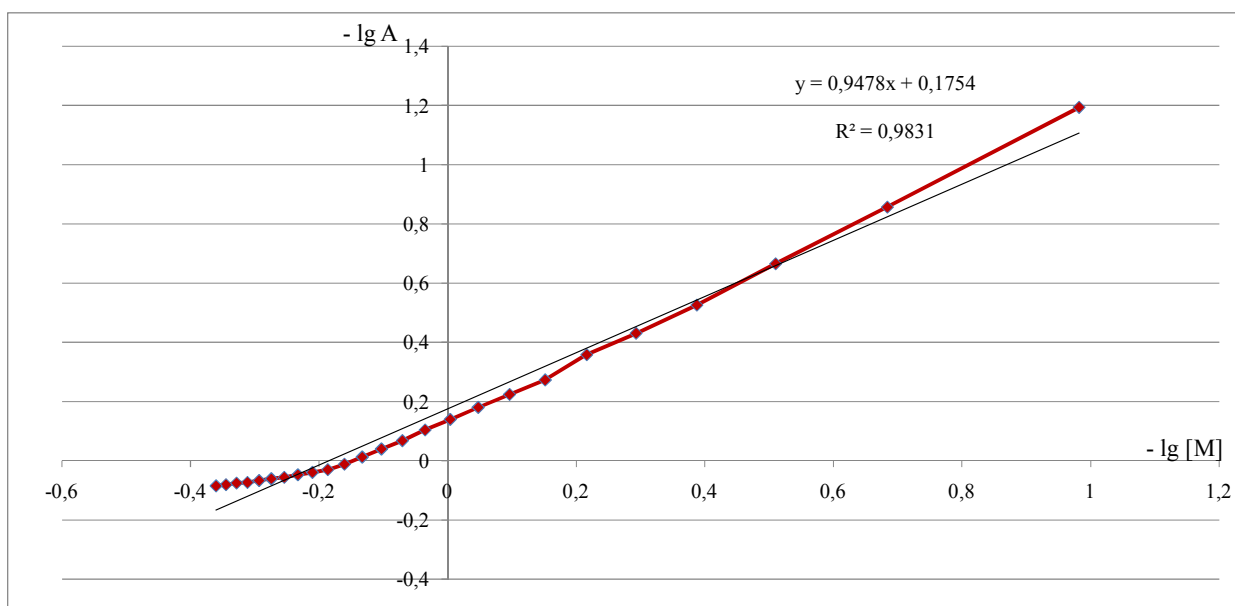


Рисунок 28. Логарифмическая зависимость в случае амида VII и нитрата тербия при длине волны 220 нм.

Тангенс угла наклона касательной составил 0,95 (при линейной регрессии 0,98), что свидетельствует о стехиометрии поглощающего комплекса 1:1. Аналогичные расчеты для серии редкоземельных металлов показали, что амид VII образует поглощающие комплексы состава 1:1 в случае La, Eu, Tb и Lu на всех аналитических длинах волн (Таблица).

Таблица 13. Параметры прямых в органично-логарифмическом методе

Соль	Длина волны, нм	Уравнение	Коэффициент линейной регрессии, R^2
Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	220	$y = 0,955x - 0,170$	0,979
	322	$y = 1,141x - 0,200$	0,981
Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	220	$y = 0,947x - 0,175$	0,983
	322	$y = 1,068x - 0,166$	0,997
Lu(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O	220	$y = 1,094x - 0,141$	0,978
	324	$y = 1,035x - 0,19$	0,991
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	219	$y = 0,952x - 0,188$	0,988
	320	$y = 1,070x - 0,231$	0,993

Это позволяет записать уравнение материального баланса для реакции образования комплекса амида VII с катионами РЗЭ в следующем виде:



В этом случае выражение для константа комплексообразования выглядит следующим образом:

$$\beta_{11} = \frac{[L^{VII}M^{3+}]}{[L^{VII}] \cdot [M^{3+}]} \quad (3)$$

Для комплексов и лиганда по данным спектрофотометрического титрования указанным выше способом были вычислены молярные коэффициенты поглощения ε_{LM} и ε_L , с помощью которых вычислялись остальные члены выражения (3):

$$[L^{VII}M^{3+}] = \frac{(A - (C_L \varepsilon_L))}{\varepsilon_{ML} - \varepsilon_L} \quad (4)$$

$$[L^{VII}] = C_L - [L^{VII}M^{3+}] \quad (5)$$

$$[M^{3+}] = \left(\frac{C_M V_{tump}}{V} \right) - [L^{VII}M^{3+}] \quad (6)$$

Здесь A – измеряемая оптическая плотность раствора, C_L – начальная концентрация амида VII, C_M – общая концентрация металла в титрующем растворе, V_{tump} – объем порции раствора титранта, V – объем титруемого раствора.

В таблице 14 представлены вычисленные таким образом значения десятичных логарифмов констант комплексообразования.

Таблица 14. Значения констант комплексообразования амида VII с серией РЗЭ

Металл	Длина волны, нм	$\log \beta_{11}$
La	220	4,8±0,4
	322	5,2±0,2
Eu	220	4,8±0,1
	322	4,9±0,2
Tb	219	4,6±0,1
	320	4,4±0,1
Lu	220	4,8±0,2
	324	5,1±0,3

Константы, измеренные для разных длин волн, совпали с точностью до погрешности определения.

В случае комплексов амида **V** наблюдались несколько иные данные спектрофотометрических титрований. При выборе аналитической длины волны на кривой также присутствовали два максимума. Стехиометрия комплексов определялась с применением ограниченно-логарифмического метода. На рисунке 29 представлены прямые ограниченно-логарифмического метода для комплекса амида **V** с нитратом лютеция.

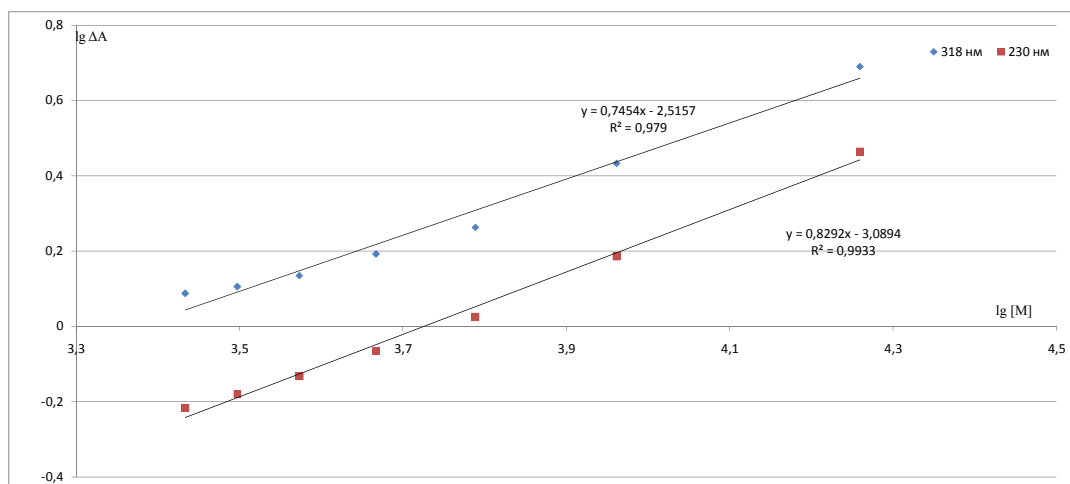


Рисунок 29. Логарифмическая зависимость в случае амида **V** и нитрата лютеция

Тангенсы углов наклона прямых для 318 и 230 нм составили 0,75 и 0,83 (при линейных регрессиях 0,98 и 0,99 соответственно), а это указывает на стехиометрию 1:1.

Другие результаты были получены при изучении стехиометрии комплексов амида **V** с нитратом лантана. На рисунке 30 представлена логарифмическая зависимость концентрации оптической плотности раствора от концентрации металла (ограниченно-логарифмический метод) для двух аналитических длин волн.

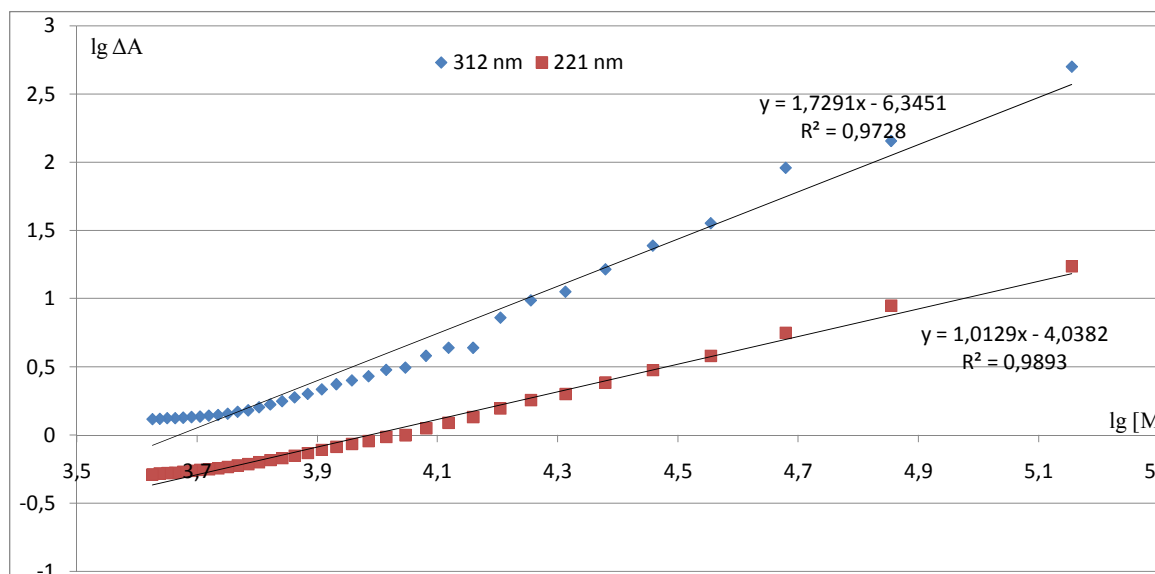


Рисунок 30. Логарифмическая зависимость в случае амида **V** и нитрата лантана

Тангенс угла наклона при 312 нм составил 1,73 (при линейной регрессии 0,97), что говорит о стехиометрии 1:2. А при длине волны 221 нм тангенс угла наклона составил 1,01 (при линейной регрессии 0,99). Это означает, что образуются комплексы стехиометрии 1:1 и 1:2, причем они преимущественно поглощают на разных длинах волн. Для комплексов амида **V** вышеописанной процедуре по вышеописанной процедуре были рассчитаны константы комплексообразования. Данные расчетов представлены в таблице 15.

Таблица 15. Константы комплексообразования амида **V** с РЗЭ

Металл, длина волны, нм	$\log\beta_{11}$	$\log\beta_{12}$
La (221 нм)	4,18±0,09	8,13±0.09
Lu (318 нм)	4,28±0,04	-

Сравнение полученных результатов с литературными данными (также для растворов в ацетонитриле) показало, что, например, для незамещенного терпиридина с La^{3+} логарифм константы образования комплекса составляет 7,7, с Eu^{3+} - 7,9, с Lu^{3+} - 7,5. Логарифмы констант образования комплексов 1:1 4,4',4"-три-трет-бутил-терпиридина с La^{3+} , Eu^{3+} и Lu^{3+} составляют соответственно 7,6, 9,6 и 8,7 [16]. В работе [44] сообщается, что бис-диэтиламид пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты образует комплексы 1:1 с лантанидами с логарифмами констант 7,3-8,5. Логарифм константы образования комплексов 1:1 бис-дибензиламида пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты с La^{3+} равен 5,4, с Eu^{3+} - 4,9, с Lu^{3+} - 5,3. На этом фоне константы образования комплексов амида **V** с La^{3+} и Lu^{3+} смотрятся достаточно скромно. В то же время константы образования комплексов амида **VII** с рядом РЗЭ оказались сопоставимы с аналогичными константами для родственного бис-амида дипиколиновой кислоты с ароматическими заместителями.

Амиды **V** и **VII** показали разницу в константах комплексообразования менее чем на один порядок. Но именно эта разница обуславливала трудности с выделением индивидуальных комплексов амида **V** и различия в спектрах ЯМР.

3.4 Экстракционные свойства бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Была изучена экстракция серии лантаноидов из водных фазы с различными концентрациями азотной кислоты в органическую фазу (*m*-трифторметилнитробензол), содержащую хлорированный дикарболил кобальта (ХДК) в качестве источника

липофильного аниона. На рисунке 31 представлены найденные коэффициенты распределения серии лантанидов при использовании амида VII (0,01 моль/л) и 0,04 моль/л ХДК.

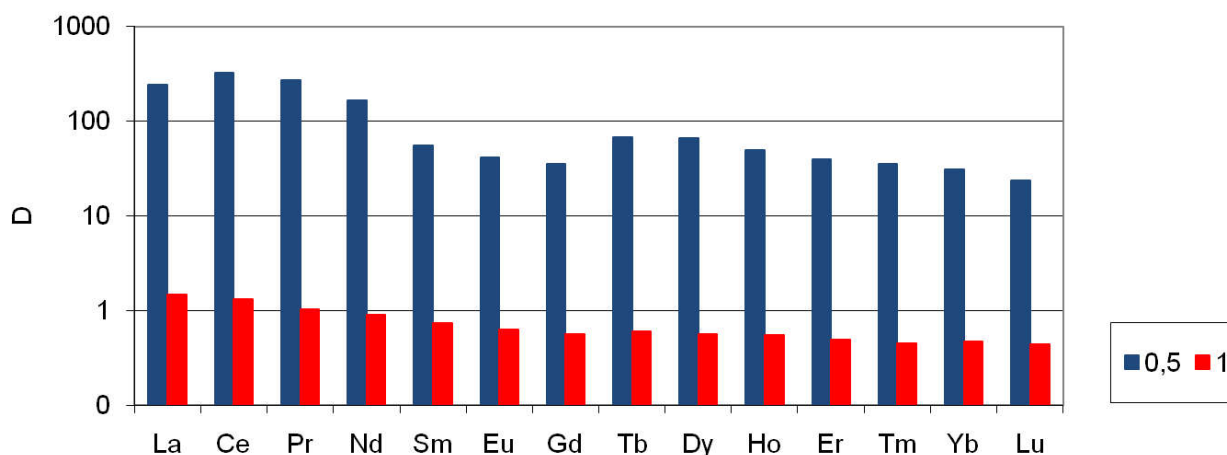


Рисунок 31. Коэффициенты распределения лантанидов в органическую фазу с амидом VII в качестве экстрагента

Сравнивая полученные результаты с литературными данными, можно отметить, что амид VII демонстрирует высокие коэффициенты распределения лантанидов при концентрации азотной кислоты 0,5 моль/л, которая является слишком высокой для большинства N-донорных гетероциклических лигандов. При такой концентрации коэффициенты распределения также превышают аналогичные значения для амидов пиколиндикарбоновой кислоты. Однако при концентрации HNO₃ 1 моль/л коэффициенты распределения оказываются ниже, чем в случае амидов пиколиндикарбоновой кислоты. Тем не менее, стоит отметить, что амид VII можно считать высокоэффективным экстрагентом РЗЭ при средних концентрациях HNO₃.

Далее была изучена селективность амидов V и VII по отношению к Am(III) в паре Am(III) – Eu(III). В таблице 16 представлены данные экспериментов с амидом V (0,03 моль/л) и 0,01 моль/л ХДК в м-трифторметилнитробензоле.

Таблица 16. Селективность амида V по отношению к Am(III)

0,3 M HNO ₃			0,5 M HNO ₃		
D _{Am}	D _{Eu}	SF _{Am/Eu}	D _{Am}	D _{Eu}	SF _{Am/Eu}
1,9	0,10	19	0,76	0,03	25

При средней концентрации HNO₃ 0,5 моль/л амид V показывает коэффициент разделения Am(III) от Eu(III) 25, что ставит его в один ряд с такими N-донорными

гетероциклическими экстрагентами, как 2,6-бис(2-бензоксазолил)пиридины, которые выше были отнесены к категории лигандов со средними показателями селективности.

В таблице 17 представлены данные по экстракции Am(III) из смеси с Eu(III) в *м*-трифторметилнитробензоле с 0,01 моль/л ХДК с использованием в качестве экстрагента амида VII.

Таблица 17. Селективность амида VII по отношению к Am(III)

[VII], М	0,2 М HNO ₃			0,3 М HNO ₃			0,5 М HNO ₃		
	D _{Am}	D _{Eu}	SF _{Am/Eu}	D _{Am}	D _{Eu}	SF _{Am/Eu}	D _{Am}	D _{Eu}	SF _{Am/Eu}
0,01	14,3	1,0	14	1,5	0,28	5,4	0,63	0,14	4,5
0,02	-	-	-	-	-	-	6,6	0,45	15
0,03	85	2,1	40	24	1,1	22	8,5	0,46	18

Кроме того, аналогичные измерения при концентрации амида VII 0,03 моль/л в *м*-трифторметилнитробензоле и 0,01 моль/л ХДК при концентрации азотной кислоты 1 моль/л показали, что амид VII извлекает Am(III) из смеси с Eu(III) с селективностью 8,8. Таким образом, можно отметить, что селективность амида VII падает с ростом концентрации HNO₃, но, тем не менее, остается на приемлемом уровне. Так, при средней концентрации азотной кислоты 0,2 моль/л амид VII показывает селективность 40, что относит его к средней по селективности категории экстрагентов. Кроме того, амид VII при всех приведенных концентрациях HNO₃ показывает более высокую селективность по отношению к актиниду, чем амиды пиколиндикарбоновой кислоты.

Также была изучена экстракция РЗЭ из 0,01 М HNO₃ амидом XIV (0,14 ммоль/л в дихлорэтаноле) с использованием пикриновой кислоты (2,3 ммоль/л) в качестве источника липофильного аниона. На рисунке 32 изображены коэффициенты распределения РЗЭ в органическую фазу.

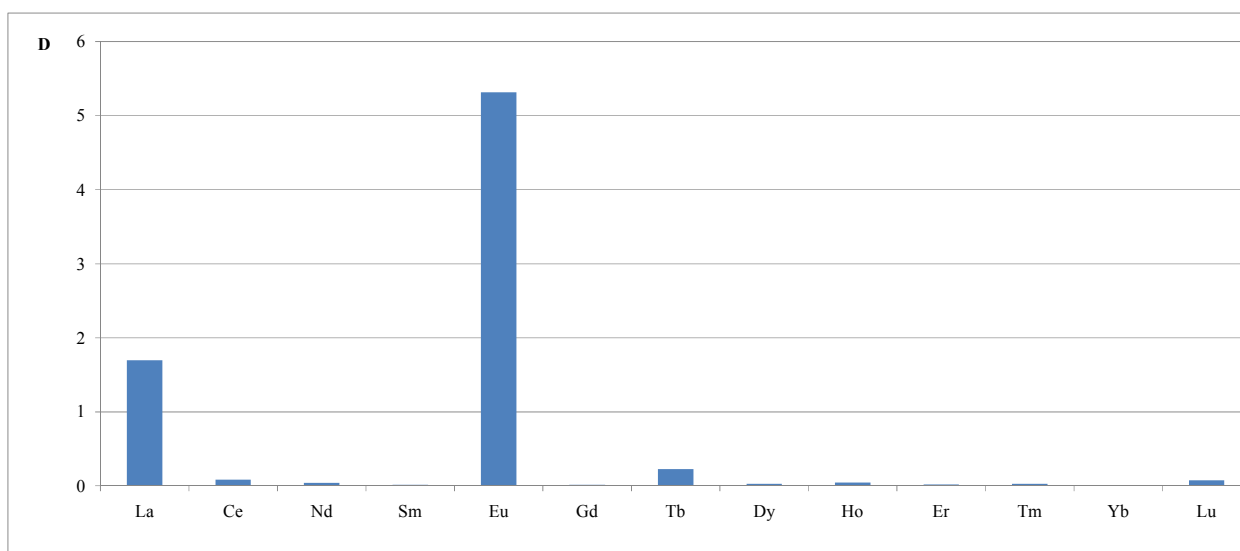


Рисунок 32. Коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции с использованием амида XIV

Можно отметить, что амид XIV практически не экстрагирует лантаниды из растворов в азотной кислоте. Исключение составляют лантан и особенно европий. Селективность извлечения Eu(III) составляет несколько сотен по отношению к Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и несколько десятков по отношению к Ce, Tb и Lu. Селективность по отношению к лантану составляет 3.

В целом же можно сказать, что изученные амиды V и VII занимают особое положение среди ранее исследованных экстракционных систем на основе N-донорных гетероциклических лигандов, сочетая как приемлемые показатели селективности по отношению к актинидам, так и способность эффективно экстрагировать Am(III) из кислых сред средней и даже высокой концентрации. Это обстоятельство позволяет рекомендовать амиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в смеси с ХДК в качестве перспективных экстракционных систем для их применения при переработке высокоактивных отходов в атомной промышленности. Что же касается амида 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты XIV, то данное соединение может быть использовано для селективного выделения ионов лантана и европия из смеси с остальными РЗЭ.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H и ^{13}C были зарегистрированы на приборе Bruker Avance 400 при температуре 24°C (если не указано особо) в растворителях – CDCl_3 , DMSO-d_6 , ацетон- d_6 , ацетонитрил- d_3 производства Fluka с использованием остаточных протонов растворителя в качестве внутреннего стандарта.

ИК-спектры были зарегистрированы на приборе Nicolet 380 в таблетке KBr

Масс-спектры были зарегистрированы на приборе Bruker Vision 2000

UV-VIS-спектры были зарегистрированы на сканирующем спектрофотометре Hitachi U-1900

В работе были использованы следующие реактивы и растворители:

6-амино-2-пиколин, 99,99%, HBr , 48%, Br_2 , NaNO_2 , х. ч., NaOH , х. ч., CH_2Cl_2 , х. ч., Сплав Ni-Al 1:1, Толуол, х. ч., CHCl_3 , х. ч., Na_2SO_4 , безводный, ч. д. а., Этанол, Тионил хлорид, х. ч., диметилформамид, х. ч., N -этиланилин, 98%, триэтиламин, х. ч., тетрагидрофуран, х. ч., дибутиламин, 98%, диоксиламин, 98%, дифениловый эфир, 98%, ацетон, диэтиловый эфир, х. ч., POCl_3 , х. ч., KOH , х. ч., пентанол-1, х. ч., натрий металлический, о-фенилендиамин, 99%, ацетоуксусный эфир, ч.д.а., P_2O_5 , х.ч., петролейный эфир, 40-70, диметилсульфоксид, х. ч., NaNH , суспензия в минеральном масле, 60%, азотная кислота, 46%, SeO_2 возогнанный, CaH_2 , х.ч., 1,4 – диоксан, х. ч., ацетонитрил, х. ч.

Толуол абсолютировали в атмосфере аргона мелкодисперсным натрием в присутствии бензофенона и перегоняли непосредственно перед синтезом.

Тетрагидрофуран абсолютировали в атмосфере аргона мелкодисперсным натрием в присутствии бензофенона и перегоняли непосредственно перед синтезом.

Диметилформамид перегоняли над гидридом кальция.

Пентанол-1 перегоняли над гидридом кальция.

Диоксан сушили над NaOH .

Дифенловый эфир перегоняли в вакууме.

Диметилсульфоксид сушили над гидроксидом натрия, после чего перегоняли в вакууме.

Триэтиламин сушили над гидридом кальция, после чего перегоняли.

N -этиланилин перегоняли в вакууме.

Ацетонитрил перегоняли над гидридом кальция.

Все остальные реактивы и растворители были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

4.1 Синтез лигандов

4.1.1 Синтез бисамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

Получение 2-бром-6-метилпиридина (II). В стакан емкостью 1 л, снабженный механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, поместили 158 мл (1,4 моль) 48 % бромистоводородной кислоты, охладили до 10°C льдом с солью и в течении 10 мин при перемешивании небольшими порциями внесли 30 г (0,278 моль) 2-амино-6-метилпиридина. Образовался желтоватый прозрачный раствор. Затем реакционную смесь охладили до -9°C и прибавили по каплям 48 мл (0,94 моль) брома. Реакционная масса при этом меняла цвет с желто-оранжевого до красно-коричневого. Температура росла крайне незначительно, достигнув отметки -6°C. После этого в течении 2-х часов при охлаждении ниже 0°C по каплям прибавляли раствор 55 г (0,8 моль) нитрита натрия в 80 мл воды. Наблюдалось сильное выделение тепла. После прибавления раствора нитрита натрия реакционную смесь перемешивали 30 мин, раствор приобрел темно-красный цвет, а затем при температуре 14-18°C по каплям прибавили раствор 120 г гидроксида натрия в 120 мл воды. Реакционная смесь приобрела светло-желтый цвет. Продукт экстрагировали хлористым метиленом. Экстракт – светло-оранжевый раствор, - сушили над безводным хлоридом кальция. Экстракт обесцветился. Растворитель удаляли на роторном испарителе. Остаток (красно-оранжевая маслянистая жидкость) дважды перегонялся в вакууме. Собирали фракцию, кипящую при 76-77°C (7 мм. рт. ст.) (Лит. 78 °C [26]). Продукт – бесцветная жидкость с едва заметным желтым оттенком массой 39,3 г. Выход 83% от теории, 79 % от методики. ЯМР ^1H (CDCl_3) 2,49 м. д. (с. 3H); 7,5 м. д. (д., $J=7,68$, 2,56 Гц, 1H); 7,24 м. д. (д., $J=7,24$ Гц, 1H); 7,39 м. д. (тр., $J=7,68$, 2,56 Гц 1H).

Получение 6,6'-диметил-2,2'-бипиридила (III). 1) Приготовление никеля Ренея. В конической колбе емкостью 500 мл приготовили раствор 47,2 г (1,18 моль) гидроксида натрия в 74 мл воды. Колбу охладили льдом и при перемешивании на магнитной мешалке порциями внесли 15,4 г никель-алюминиевого сплава (1:1 по молям, 0,18 моль никеля). Наблюдалось выделение газа, колба сильно разогревалась. Затем смесь при нагревании до 85°C на водяной бане перемешивали в течении 50 минут. Колбу охладили и декантацией удалили жидкость с черного осадка. Осадок промыли водой до нейтральной реакции, перенесли в сухую колбу с вакуумным краном и вакуумировали на масляном насосе при нагревании на масляной бане до 100°C в течении 1,5 часов. Затем колбу охладили и заполнили аргоном.

2) Сдваивание. В токе аргона к колбе подсоединили обратный холодильник, капельную воронку с байпасом, трехходовой кран, соединенный с аргоновой камерой и водоструйным насосом. 28,6 г (0,17 моль) 2-бром-6-метилпиридина растворили в 100 мл толуола и перенесли в капельную воронку. Весь прибор трижды промыли аргоном (последовательно вакуумировали и заполняли аргоном). Раствор 2-бром-6-метилпиридина в толуоле прибавляли по каплям в колбу с никелем Ренея, при этом наблюдалось легкое разогревание. Реакционную массу кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 22 часов. Со временем реакционная смесь приобретала фиолетовую окраску. После окончания нагревания колбу охладили, фиолетовый осадок отфильтровали и промыли несколько раз небольшими порциями толуола. Фиолетовые кристаллы внесли в горячую воду и при перемешивании на магнитной мешалке нагревали при температуре 40°C в течение 1 часа. Раствор приобрел зеленый цвет. Раствор отфильтровали и промыли осадок на фильтре хлороформом. Фильтрат экстрагировали хлороформом и сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удалили на роторном испарителе. Полученный светло-желтый порошок вакуумировали на водоструйном насосе при нагревании на водяной бане до 60°C. Масса продукта 7,7 г, выход 50,3 % от теории, 74,0 % от методики. ЯМР ^1H (CDCl_3): 2,57 м. д. (с., 6H); 8,15 м. д. (д., 2H); 7,60 м. д. (тр., 2H); 7,06 м. д. (д., 2H). $T_{\text{пл}}=86-88^\circ\text{C}$ (Литературные данные [23]: $T_{\text{пл}}=89^\circ\text{C}$).

Получение 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (IV). В колбу емкостью 250 мл внесли 62 мл концентрированной серной кислоты. 6,6'-Диметил-2,2'-бипиридил в количестве 7,7 г (0,042 моль) медленно при перемешивании на магнитной мешалке внесли в серную кислоту. Температура возросла до 40°C. Колбу поместили в термостатированную при 65°C водяную баню и при перемешивании на магнитной мешалке небольшими порциями внесли 25,2 г оксида хрома (VI). Температура реакционной массы возросла до 70°C. Затем смесь перемешивали на механической мешалке в течение часа и без охлаждения вылили на тонкоизмельченный лед. Немедленно выпал желтоватый осадок. Смесь фильтровали и многократно промывали водой. Осадок на фильтре желтоватый и липкий. Вещество сушили на воздухе в течение двух суток, а затем промывали этанолом. Вещество перенесли в колбу и вакуумировали на масляном насосе при температуре водяной бани около 75°C до постоянной массы. Получено 9,4 г светло-желтого порошка. Выход 92% от теории. Вещество разлагается выше 220°C. Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (%) C 39,02, H 3,30, N 11,47. Найдено (%) C 38,89, H 3,45, N 11,34; ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$): 8,16 м. д. (д, 2H); 7,99 м. д. (тр., 2H); 7,89 м. д. (д., 2H). ИК (KBr): 1741 cm^{-1} (v, C=O), 1593 cm^{-1} (v, C=N), 1458 cm^{-1} (скелетные пиридинового кольца), 1383 cm^{-1} (δNO_3^+).

Получение бис-амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (V-VII). Общая методика К 0,039 моль 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты порциями прилили 29 мл тионилхлорида, а затем прибавили 3 капли диметилформамида. Реакционную массу кипятили в течение 3 часов в колбе, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Раствор менял окраску с серой на фиолетовую. После этого избыток тионилхлорида упарили на водоструйном насосе, а вещество высушили до суха на водяной бане при температуре не выше 90°C. Затем в одnogорлой колбе емкостью 1 л приготовили раствор 0,086 моль соответствующего амина и 0,16 моль триэтиламина в 150 мл тетрагидрофурана. Колбу снабдили капельной воронкой с хлоркальциевой трубкой. Полученный ранее хлорангидрид 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты растворили в необходимом количестве тетрагидрофурана (около 350 мл) перенесли в капельную воронку и прибавляли по каплям к приготовленному раствору триэтиламина и амина. Реакционную смесь нагревали при перемешивании на водяной бане при температуре около 50°C при перемешивании. После этого капельную воронку заменили на обратный холодильник и реакционную массу оставили на сутки при комнатной температуре. Реакционную массу обработали водой, органический слой отделили, а водный экстрагировали хлороформом. Объединенные органические вытяжки промывали водой, сушили над безводным сульфатом натрия, после чего хлороформ упаривали на роторном испарителе. Твердую массу обработали этилацетатом, отфильтровали нерастворившийся остаток и промыли на фильтре этилацетатом. Остаток – твердое вещество белого или светло-серого цвета.

V: бис-(N,N-дибутил)амид 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты: Выход 80%. Тпл=64-66°C. Элементный анализ: вычислено для $C_{28}H_{42}N_4O_2$ (%) C 72,07, H 9,07, N 12,01. Найдено (%): C 72,15, H 9,18, N 12,19. ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0,74 м. д. (тр., 3H, транс- CH_3); 1,00 м. д. (тр., 3H, цис- CH_3); 1,11 м. д. (кв., 2H, транс- CH_2); 1,44 м. д. (кв., 2H, цис- CH_2); 1,69 м. д. (м., 2H); 3,36 м. д. (тр., 2H, транс- CH_2); 3,54 м. д. (тр., 2H, цис- CH_2); 7,60 м. д. (д., 2H); 7,89 (тр., 1H); 8,42 м. д. (д., 1H). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 13,55, 13,90, 19,76, 20,29, 29,63, 31,11, 45,66, 48,69, 121,30, 123,45, 137,65, 153,92, 154,63, 168,68. ИК: 1639 cm^{-1} (с); 2933-3064 cm^{-1} (сл. шир.); 1460 cm^{-1} (ср.); 1435 cm^{-1} (ср.); 1375 cm^{-1} (сл.); 1576 cm^{-1} (ср.); 1597 cm^{-1} (ср.); 1192 cm^{-1} (ср.); 1400 cm^{-1} (ср.); 600–800 cm^{-1} (ср.)

VI: бис-(N,N-диоктил)амид 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты: Выход 68%. Тпл=45-47°C. Элементный анализ вычислено для $C_{44}H_{74}N_4O_2$ (%) C 76,47, H 10,79, N 8,11. Найдено (%) C 76,34, H 10,86, N 8,18. 1H ЯМР ($CDCl_3$): 8,41 (д., J=7,95 Гц, 2H), 7,85 (тр., J=7,75 Гц, 2H), 7,57 (д., J=8,42 Гц, 2H), 3,50 (тр., J=7,68 Гц, 4H), 3,33 (тр., J=7,68 Гц, 4H), 1,83 (м., 4H), 1,69 (м., 4H), 1,64 (м., 4H), 1,27 (м., 40H), 0,86 (м., 6H), 0,80 (м., 6H).

VII, бис-(N-фенил-N-этил)амид 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты: Выход 74%. $T_{пл}=184-186^{\circ}\text{C}$ Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (%) C 74,65, H 5,82, N 12,44 Найдено (%): C 74,50, H 5,90, N 12,32. ^1H ЯМР (CDCl_3): 1,24 (тр., $J=7,09$ Гц, 6H); 4,01 (кв., $J=6,60$ Гц, 4H); 7,62 (уш. с., 6H); 7,12 . (ушир. кв., 10H). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 12,77, 45,51, 153,57, 143,43, 136,88, 128,77, 127,55, 126,44, 124,21, 121,53. ИК: 1639 см^{-1} $2933-3064\text{ см}^{-1}$ (сл. шир.) 1460 см^{-1} (ср.) 1435 см^{-1} (ср.) 1375 см^{-1} (сл.) 1576 см^{-1} (ср.) 1597 см^{-1} (ср.) 1192 см^{-1} (ср.) 1400 см^{-1} (ср.) $600-800\text{ см}^{-1}$ (ср.)

4.1.2 Синтез бисамидов 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Получение 2,9-диметил-1,10-фенантролин-4,7(1H, 10H)-диона (VIII). В фарфоровую чашку поместили 31.6 мл (0.2 моль) ацетоуксусного эфира и 10.8 г (0.1 моль) *о*-фенилендиамина, тщательно перемешали до получения оранжево-коричнево-желтой суспензии, которую поместили в вакуум-эксикатор над P_2O_5 и откачали на масляном насосе до 10^{-1} мм.рт.ст. Через четыре недели, когда смесь затвердела, использовали ее в дальнейших реакциях.

В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и краном с длинной трубкой для барботирования аргона, поместили 300 мл дифенилового эфира. При интенсивном пропускании аргона через раствор, и довели до кипения и при сильном токе аргона добавили 10 г полученной ранее смеси. Реакционная масса приобрела желтую окраску. Кипятили ровно 30 минут, окраска изменилась на оранжевую. Охладили реакционную массу до комнатной температуры и добавили 500мл петролейного эфира. Выпавший желтоватый осадок отфильтровали на стеклянном фильтре, затем промыли 2 раза петролейным эфиром, 3 раза ацетоном, 3 раза хлороформом, 3 раза диэтиловым эфиром и высушили на воздухе. Масса продукта 3.75г – выход от теории 51%, выход от методики 94%. Вещество разлагается выше 320°C . ^1H NMR ($\text{NaOD/D}_2\text{O}$): $\delta = 7.29$ (с., 2H), 5.86 (с., 2H), 1.94 (с., 6H) ^{13}C NMR ($\text{NaOD/D}_2\text{O}$): $\delta = 21.35, 109.94, 116.7, 122.58, 137.52, 154.93, 174.39$.

Получение 2,9-диметил-4,7-дихлор-1,10-фенантролина (IX). В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, термометром и трубкой с краном для ввода аргона, поместили 170 мл (1.8 моль) POCl_3 . В нагретый до 60°C POCl_3 при небольшом токе аргона поместили 3.75 г (15.6 ммоль) 2,9-диметил-1,10-фенантролин-4,7(1H, 10H)-диона (VIII). Полученную реакционную массу перемешивали при температуре 80°C в течение 8 часов. Цвет реакционной смеси во время

нагревания изменялся со светло-коричневого на коричневый, серый, серо-синий и, наконец, темно-фиолетовый. В стакан емкостью 800мл поместили 300 см³ измельченного льда и 100 мл воды и небольшими порциями при интенсивном перемешивании влили еще горячую реакционную массу, после чего внесли 100 мл хлороформа. В охлажденную на ледяной бане полученную двухфазную систему при механическом перемешивании добавляли порциями по 10 мл концентрированный раствор NaOH до изменения pH на слабощелочную (~500 мл). Цвет реакционной массы с коричневого изменился на фиолетовый. Отделили органический слой, водный слой экстрагировали хлороформом (2x50 мл). Объединенные органические вытяжки промыли концентрированным раствором щелочи и сушили над Na₂SO₄. Упарили коричневый раствор на роторном испарителе. Продукт серовато-синего цвета сушили на водоструйном насосе. Масса продукта составила 4.09 г, выход от методики 96%, выход от теории 94%. T_{пл}=202°C ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.94 (с., 6H), 7.65 (с., 2H), 8.26 (с., 2H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 25.81, 122.14, 124.13, 125.07, 142.81, 146, 159.90.

Получение 2,9-диметил-4,7-дипентокси-1,10-фенантролина (X). В сосуд Шленка поместили 25 мл свежеперегнанного ДМСО, дегазировали и заполнили аргоном. В токе аргона внесли 0,8 г 60%-ой суспензии NaN в минеральном масле (0,02 моль NaN). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Наблюдалось выделение газа. После этого в токе аргона внесли 2,17 мл свежеперегнанного петанола-1 (0,02 моль). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 24 часа. После этого внесли в токе аргона 3 г (0,01 моль) 2,9-диметил-4,7-дихлоро-1,10-фенантролина. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 7 суток. Вылили в воду и отфильтровали бежевый осадок. Многократно промыли водой и высушили на воздухе. Выход 3 г, 79% от теории. T_{пл}=96°C. Элементный анализ: вычислено для C₂₇H₄₀N₂O₃ (%) C 73,60 H 9,15 N 6,36. Найдено (%) C 72,54 H 9,11 N 6,36. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.09 (с., 2H), 6.83 (с., 2H), 4.18-4.22 (м., 5H), 2.87 (с., 6H), 1.26-2.08 (м., 8H), 0.96-1.00 (м., 6H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 26.32, 13.97, 22.38, 28.64, 30.00, 31.89, 68.43, 103.28, 117.91, 119.44, 160.06, 161.76.

Получение 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (XI). В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 2 г (5,3 ммоль) 2,9-диметил-4,7-дипентокси-1,10-фенантролина (IX) и 2,9 г (0,0263 моль) SeO₂. После этого в колбу поместили 74 мл 1,4-диоксана и 3 мл воды. Реакционную массу кипятили в течение 3 часов. Цвет реакционной смеси изменился с

красно-фиолетового на ярко-бордовый. После этого растворитель удалили на роторном испарителе. К остатку – красному вязкому веществу, - прибавили 50 мл 48%-й азотной кислоты, раствор кипятили 3 часа до прекращения выделения оксидов азота, после чего охладили до комнатной температуры и вылили на лед. Образовавшийся желтый осадок отфильтровали, промыли несколько раз водой, после чего высушили на воздухе, а затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выход 1,19 г, 51% в расчете на исходный 2,9-диметил-4,7-дипентокси-1,10-фенантролин. Вещество разлагается выше $300^{\circ}C$. Элементный анализ: вычислено для $C_{24}H_{29}N_3O_9$ (%) C 57,25, H 5,81, N 8,35. Найдено (%) C 57,01 H 5,80, N 8,12. 1H NMR (DMSO- d_6): δ = 7.91 (с., 2H), 8.32 (с., 2H), 4.48-4.51 (м., 2H), 1.44-1.56 (м., 16H), 0.94-0.97 (м., 6H) ^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ = 14.30, 22.26, 27.99, 28.31, 31.0, 104.99, 121.23, 122.47, 70.42, 164.24. ИК: $2931-2956\text{ см}^{-1}$ (δ , $-CH_2-$, ср) 1736 см^{-1} (ν , $C=O$, ср) 1593 см^{-1} (ν , $C-N$, с) 1383 см^{-1} (δ , $-CH_2-$, as, с) $708-880\text{ см}^{-1}$ (δ , $C-H$ в Ar, ср).

Получение бис-(N-этил-N-фенил)амида 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (XIV). В одногорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой поместили 1 г (3,7 ммоль) 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, 25 мл $SOCl_2$ и две капли сухого диметилформамида. Реакционную массу кипятили в течение 8 часов, после чего избыток тионил хлорида отогнали в вакууме водоструйного насоса, а остаток – желто-коричневое твердое вещество высушили досуха. Раствор 8,14 ммоль N-этиланилина и 37 ммоль триэтиламина в 20 мл абсолютного хлористого метилена по каплям прибавили к желто-коричневому остатку. При этом образовывался черный раствор. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 96 часов. После этого реакционную массу смешали с водой и экстрагировали хлороформом. Органические вытяжки пять раз промыли водой в делительной воронке, высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. Остаток – черное, мажущееся вещество перетерли с петролейным эфиром, эфир декантировали, а остаток высушили в вакууме масляного насоса при температуре водяной бани $90-95^{\circ}C$. Получили желто-коричневое твердое вещество с выходом 64% от теории. $T_{пл}=65^{\circ}C$. Элементный анализ: вычислено для $C_{40}H_{47}N_5O_7$ (%) C 67,68, H 6,67, N 9,87 Найдено (%) C 67,85, H 6,67, N 10,25. 1H ЯМР ($CDCl_3$): δ = 8,26 (уш. с., 1H), 8,09 (уш. с., 1H), 6,90-7,55 (м., 12 H), 4,26 (уш. с., 4H), 4,06 (уш. ув., 4H), 1,90 (уш. кв., 4H), 1,53 (м., 4H), 1,43 (м., 10H), 0,95 (уш. кв., 6H). ИК (KBr): 1653 см^{-1} (с., ν $C=O$), 1595 см^{-1} (ср. с., ν $C=N$).

4.1.3 Синтез бисамидов 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

Получение 4,7-дифенил-1,10-фенантроин-2,9-дикарбоновой кислоты (XIII). В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 1,86 г (5,16 ммоль) 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина и 2,7 г (0,0243 моль) SeO_2 . После этого в колбу поместили 69 мл 1,4-диоксана и 3 мл воды. Реакционную массу кипятили в течение 3 часов. После этого растворитель удалили на роторном испарителе. К остатку – красному вязкому веществу, - прибавили 50 мл 46%-й азотной кислоты, раствор кипятили 3 часа до прекращения выделения оксидов азота, после чего охладили до комнатной температуры и вылили на лед. Образовавшийся желтый осадок отфильтровали, промыли несколько раз водой, после чего высушили на воздухе, а затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выход 94%. Вещество разлагается выше 300°C Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$ (%) C 64,60, H 3,54, N 8,69 Найдено (%) C 64,75, H 3,80, N 8,24. ^1H ЯМР (ацетон- d_6): δ = 8,42 (с., 2H), 8,11 (с., 2H), 7,60-7,70 (м., 10H). ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6): δ = 164,61, 150,77, 146,70, 144,82, 136,55, 129,43, 128,94, 128,68, 125,82, 123,30.

4.2 Синтез комплексов с ионами редкоземельных металлов

Общая методика. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, растворили 1 (2 или 3) ммоль гексагидрата нитрата металла (тетрагидрата в случае нитрата лютеция) и 1 ммоль бис-N-этиланилида-2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в 80 мл безводного ацетонитрила. Реакционную массу кипятили при постоянном перемешивании в течение 7 часов. По окончании реакции колбу охладили до комнатной температуры, затем поместили в баню со льдом для ускорения выпадения осадка. Осадок был отфильтрован на стеклянном пористом фильтре в вакууме, затем промыт небольшим количеством ацетонитрила.

Полученные вещества – белые или с легким желтоватым оттенком мелкокристаллические порошки устойчивые на воздухе.

$\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_{11}\text{O}_{13}\text{Lu}$: Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_{11}\text{O}_{13}\text{Lu}$ (%) C 53.29, H 4.15, N 12.21. Найдено (%): C 53.56, H 4.59, N 12.36. Масс-спектр MALDI-TOF: 749 (80 %) $\text{Lu}[\text{L}](\text{NO}_3)_2^+$ 834 (30%) $\text{Lu}[\text{L}](\text{NO}_3)(\text{PhCHCHCO}_2)^+$ 867 (100%) $\text{Lu}[\text{L}](\text{NO}_3)_2\text{MeCN}2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_{11}\text{O}_{13}\text{La}$: Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_{11}\text{O}_{13}\text{La}$ (%) C 50.80, H 6.98, N 12.25. Найдено (%): C, 50.67, 50.75 H, 6.83, 6.50 N, 12.04, 12.20

C₂₈H₂₆N₇O₁₁Eu: Элементный анализ: вычислено для C₂₈H₂₆N₇O₁₁Eu (%): C, 42.65; H, 3.32; N, 12.43. Найдено (%): C, 42.81, 42.61; H, 3.30, 3.34; N, 12.27, 12.31;; Масс-спектр MALDI-TOF: 727 (100 %) EuL(NO₃)₂⁺, 812 (13%) EuL(NO₃)(PhCHCHCO₂H)⁺, 449 (20 %) [L-1-H]⁺

C₃₂H₃₂N₉O₁₁Gd: Элементный анализ: вычислено для C₃₂H₃₂N₉O₁₁Gd (%) C 43.88, H 3.68, N 14.39. Найдено (%): C 43.81, H 3.61, N 14.19. Масс-спектр MALDI-TOF: 732 (100 %) Gd[L](NO₃)₂⁺.

C₂₈H₂₈N₇O₁₂Ce: Элементный анализ: вычислено для C₂₈H₂₈N₇O₁₂Ce (%) C 42,32, H 3.55, N 12.34. Найдено (%): C 42.85, H 3.24, N 12.41. 732 (100 %). Масс-спектр MALDI-TOF: Ce[L](NO₃)₂H₂O⁺

C₂₈H₂₆N₇O₁₁Tb: Элементный анализ: вычислено для C₂₈H₂₆N₇O₁₁Tb (%) C 42,28, H 3.29, N 12.33. Найдено (%): C 42.29, H 3.11, N 12.26. 732 (100 %). Масс-спектр MALDI-TOF: 733 (30 %) Tb[L](NO₃)₂⁺, 819 (100 %) Tb[L](NO₃)(PhCHCHCO₂)⁺, 904 (100 %) Tb[L](PhCHCHCO₂)₂⁺, 449 (15 %) [L-1H]⁺

Зарегистрированные ИК-спектры для всех веществ оказались идентичны с точностью до погрешности прибора: 1610 см⁻¹ (ν, C=O), 1461 см⁻¹ (скелетные в пиридиновых ядрах).

4.3 Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурное исследование бис-N-этиланилида 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты было выполнено в Лаборатории рентгеноструктурного анализа и кристаллохимии физического факультета Университета Чили в г. Сантьяго. Рентгеноструктурные исследования комплексов были выполнены в Лаборатории рентгеноструктурного анализа ИНЭОС РАН.

Дифракционный эксперимент проведен по стандартной процедуре [47] на дифрактометре "Bruker AXS SMART 1000", оборудованным CCD детектором (αMo, графитовый монохроматор, 140K, ω-сканирование, размер шагов сканирование – 0,3°, время измерения фрейма – 10 сек., 2θ_{макс.} = 60°). Структура соединений расшифрована прямым методом и уточнена МНК по программам SHELXS-97 [48] и SHELXL-97 [49] в полноматричном приближении по F²_{hkl}. Атомы водорода локализованы из разностных Фурье синтезов электронной плотности и уточнены по модели наездника.

4.4 Спектрофотометрическое титрование

Концентрационные константы устойчивости комплексов были определены методом насыщения с поддержанием постоянной концентрации органического лиганда. Растворы лигандов и солей редкоземельных металлов были приготовлены в ацетонитриле, который предварительно перегоняли над гидридом кальция. Спектры регистрировались в

сантиметровых кварцевых кюветах в интервале длин волн от 200 до 500 нм на сканирующем спектрофотометре Hitachi U-1900.

4.5 Экстракционные эксперименты

Экстракционные эксперименты были выполнены в Отделении прикладной радиохимии ФГУП «НПО «Радиовый институт им. В.Г.Хлопина»» в г. С-Петербурге и Институте органической химии РАН.

В качестве растворителей были использованы 1,2-дихлорэтан, *m*-трифторметилнитробензол (F-3) и бензилтрифторметилсульфон (FS-13). В полипропиленовую пробирку на 5 мл помещали 1 мл водной фазы, содержащей раствор нитрата металла в азотной кислоте нужной концентрации, и 1 мл органической фазы, содержащей органический лиганд и хлорированный дикарболид кобальта (или пикриновую кислоту) нужной концентрации. Пробирку интенсивно встряхивали в течение 3 минут при комнатной температуре, после чего фазы разделяли на центрифуге в течение 10 минут. После этого аликвоту 0,4 мл отбирали на анализ. Коэффициенты распределения для пары ^{241}Am - ^{152}Eu определялись радиометрическим методом с помощью сцинтилляционного γ -спектрометра DeskTop InSpector-1270 с NaI-детектором (51×51 мм) производства Canberra Co. Ошибка измерений не превышала 15%. Коэффициенты распределения для γ -неактивных редкоземельных элементов определялись методом масс-спектропии с ион-связанной плазмой.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезирована серия бисамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.
2. Синтезирована серия бисамидов 4,7-дизамещенных 1,10-фенантрлин-2,9-дикарбоновых кислоты.
3. Полученные соединения охарактеризованы спектральными методами (ЯМР, ДЯМР, ИК, УФ, Масс, РСА).
4. Изучено комплексообразование бисамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с РЗЭ.
5. Для ряда комплексов с РЗЭ определены концентрационные константы устойчивости.
6. Исследована экстракционная способность бисамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.
7. Изучена селективность бисамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты на примере пары Am – Eu.
8. Показано, что бисамиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с успехом могут быть использованы в атомной промышленности для переработки высокоактивных отходов.
9. Показано, что бис-(N-этил-N-фенил)амид 1,10-фенантрлин-2,9-дикарбоновой кислоты может быть использован для селективной экстракции европия и лантана из смеси с остальными РЗЭ.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babain V. A., Smirnov I. V., Antonov N. G., Luther T. A., Herbst R. S., Peterman D. R., Synergistic Mixtures Of Chlorinated Cobalt Dicarbolide And Bidentate Organophosphorus Compounds For High-Level Waste Reprocessing, Global 2003, New Orleans, LA November 16-20, 2003
2. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г., Металлургия редких металлов, М. Металлургия, 1991 год, стр. 342-373
3. Chan G. Y. S., Drew M. G. B., Hudson M. J., Iveson P. B., Liljenzin J.-O., Skålberg M., Spjuth L., Madic C., Solvent extraction of metal ions from nitric acid solution using *N,N*-substituted malonamides. Experimental and crystallographic evidence for two mechanisms of extraction, metal complexation and ion-pair formation, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 649–660
4. Dam H. H., Reinhoudt D. N., Verboom W., Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 367–377
5. Musikas C., Vitorge P., Pattee D., International Solvent Extraction Conference (ISEC'83), Denver, Colorado, Aug. 26-Sept. 2, 1983, p 6.
6. Kolarik Z., Complexation and Separation of Lanthanides(III) and Actinides(III) by Heterocyclic N-Donors in Solutions, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4208–4252
7. Kolarik Z., Mullich U., Gassner F., Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2,6-di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines, *SolVent Extr. Ion Exch.* **1999**, 17, 1155-1170
8. Kolarik Z., Mullich U., Gassner F., Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines, *SolVent Extr. Ion Exch.* **1999**, 17, 23-32
9. Foreman M. R. St J., Hudson M. J., Geist A., Madic C., Weigl M., *SolVent Extr. Ion Exch.* **2005**, 23, 645
10. Nilsson M., Andersson S., Drouet F., Ekberg C., Foreman M., Hudson M., Liljenzin J.-O., Magnusson D., Skarnemark G., Extraction properties of 6,6'-Bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4] triazin-3-yl)-[2,20]bipyridinyl (C5-BTBP), *SolVent Extr. Ion Exch.* **2006**, 24, 299-318.
11. Drew M. G. B., Hill C., Hudson M. J., Iveson P. B., Madic C., Vaillant L., Youngs T. G. A., Separation of lanthanides and actinides(III) using tridentate benzimidazole, benzoxazole and benzothiazole ligands, *New J. Chem.* **2004**, 28, 462.
12. Boubals N., Drew M. G. B., Hill C., Hudson M. J., Iveson P. B., Madic C., Russell M. L., Youngs T. G. A., Americium(III) and europium(III) solvent extraction studies of amide-substituted triazine ligands and complexes formed with ytterbium(III) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 55-62

13. Cordier P. Y., Hill C., Baron P., Madic C., Hudson M. J., Liljenzin J. O., Am (III) /Eu (III) separation at low pH using synergistic mixtures composed of carboxylic acids and neutral nitrogen polydentate ligands *J. Alloys Compd.* **1998**, 271-273, 738-741
14. Weigl M., Müllich U., Geist A., Gompper K., Zevaco T., Stephan H., Alkyl-substituted 2,6-dioxadiazolylpyridines as selective extractants for trivalent actinides, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 256, No. 3, **2003**, 403-412
15. Boubals N., Drew M. G. B., Hill C., Hudson M. J., Iveson P. B., Madic C., Russell M. L., Youngs T. G. A., Americium(III) and europium(III) solvent extraction studies of amide-substituted triazine ligands and complexes formed with ytterbium(III) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 55-62
16. Hill C., Guillaneux D., Berthon L. In Proceedings of the International SolVent Extraction Conference, ISEC 2002, Cape Town South Africa, March 17-21, 2002, Sole, K. C., Cole, P. M., Preston, J. S., Robinson, D. J., Eds., Chris van Rensburg Publishers: Melville, South Africa, 2002, Vol. 2, p 1205.
17. Аляпышев М. Ю., Экстракция радионуклидов диамидами дипиколиновой кислоты, *Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук*, С.-Петербург, **2008**
18. Alyapyshev M. Yu., Babain V. A., Smirnov I. V., Shadrin A. Yu., Separation of americium and europium from solutions of nitric and perchloric acid using dipicolinic acid diamides, *Czechoslovak Journal of Physics*, Vol. 56, **2006**, Suppl. D, D469-D475
19. Qian C., Wang L., Asymmetric hetero-Diels–Alder reaction of glyoxylate esters and Danishefsky's diene catalyzed by chiral bis(oxazoline)–lanthanide complexes, *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41, 2203-2206
20. Parks J. E., Wagner B. E., Holm R. H., Syntheses employing pyridyllithium reagents: new routes to 2,6-disubstituted pyridines and 6,6'-disubstituted 2,2'-bipyridyls, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1973**, 56, 53-66
21. Buhleier E., Wehner W., Vogtle F., *Chem. Ber.*, **1978**, 111, 200-204
22. Burstall F. H., Researches on the polypyridyls, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1662-1669
23. Vogtle F., Hochberg R., Kochendorfer F., Windscheif P-M., Volkmann M., Jansen M., *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 2181-2185
24. Wang Z., Reibenspies J., Motekaitus R. J., Martell A. E., Unusual stabilities of 6,6'-bis(aminomethyl)-2,2'-bipyridyl chelates of transition-metal ions and crystal structures of the ligand and its copper(II) and nickel(II) complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1511-1518

25. Синтезы органических препаратов (под ред. Б. А. Казанского). Сборник 4. М.: Издательство иностранной литературы. **1953**. С. 94-96
26. Bunzli J-C. G., Charbonniere L. J., Ziessel R. F., Structural and photophysical properties of Ln^{III} complexes with 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid: surprising formation of a H-bonded network of bimetallic entities, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1917-1923
27. Rode T., Breitmaier E., *Synthesis*, **1987**, 31
28. Picard C., Arnaud N., Tisnès P., Desymmetrization Reactions: A Convenient Synthesis of Aromatic Diamide Diamines, *Synthesis*, **2001**, 10, 1471–1478
29. Feng M., Chan K. S., Synthesis and Reactivity of Nonbridged Metal-Metal Bonded Rhodium and Iridium Phenanthroline-Based N_2O_2 Dimers, *Organometallics*, **2002**, 21, 2743-2750
30. Schmitt M., Ammon H., A Short Synthetic Route to 4,7-Dihalogenated 1,10-Phenanthrolines with Additional Groups in 3,8-Position: Soluble Precursors for Macrocyclic Oligophenanthrolines, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 785-792
31. Meth-Cohn O., Rhouati S., Tarnowski B., Robinson A., Versatile New Synthesis of Quinolines and Related Fused Pyridines. Part 8. Conversion of Anilides into 3-Substituted Quinolines and into Quinoxalines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1981**, 1537-1543
32. Bell T. W., Hu L-Y., Patel S. V., Alkylation of Heteroaryl Halides by 2:1 Grignard Reagent/Cu(I) Mixtures. Synthesis of Alkylated Octahydrodibenzo[b,j][1,10]phenanthrolines, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3847-3850
33. Graf G. I., Hastreiter D., da Silva L. E., Rebelo R. A., Montalbanb A. G., McKillop A., The synthesis of aromatic diazatricycles from phenylenediamine-bis(methylene Meldrum's acid) derivatives, *Tetrahedron*, 58, **2002**, 9095–9100
34. Altman R. A., Buchwald S. L., 4,7-Dimethoxy-1,10-Phenanthroline: An Excellent Ligand for the Cu-Catalyzed N-Arylation of Imidazoles, *Organic Letters*, **2006**, 8, 13 2779-2782
35. Cardwell T. J., Cattrall R. W., Deady L. W., Murphy K. A., Tan S. S., Potentiometric Sensors Based on Macrocyclic Ligands: 1,8-Naphthyridine and 1,10-phenanthroline Derivatives, *Aust. J. Chem.*, **1992**, 681-689
36. Newkome G. R., Kiefer G. E., Puckett W. E., Vreeland T., α -Methyl Functionalization of Electron-Poor Heterocycles: 2,9-Bis(chloromethyl)- 1,10-phenanthroline. Synthesis of a [3.3]Cyclophane Containing the 1,10-Phenanthroline Moiety, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 5112-5114
37. Chandler C. J., Leslie W. D., Reiss J. A., Synthesis of some 2,0-disubstituted-1,10-phenanthrolines, *J. Heterocyclic. Chem.*, 18, **1981**, 599-601

38. Wang T., Bradshaw J. S., Huszthy P., Kou X., Dalley N. K., Izatt R. M., Recognition by a new chiral dimethyl-substituted pyrenethrolino-18-crown-6 diester ligand of the enantiomers of various organic ammonium perchlorates, *J. Heterocyclic. Chem.*, **1994**, 31, 1
39. Хейнс А., Методы окисления органических соединений, М. Мир, 1988
40. Kaye P. T, Wellington K. W., Designer ligands VI. Synthesis of 1,10-phenanthroline-based polydentate ligands, *Synth. Comm.*, **2001**, 31(6), 799–804
41. Gude L., Fernandez M-J., Grant K. B., Lorente A., Syntheses and copper(II)-dependent DNA photocleavage by acridine and anthracene 1,10-phenanthroline conjugate systems, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 1856-1862
42. Qiao Y-H., Lin H., Lin H.-K., Study on Synthesis and Binding Ability of a New Anion Receptor Containing NH Binding Sites, *Chinese Journal of Chemistry*, **2007**, 25, 683—687
43. Cian A. D., DeLemos E., Mergny J-L., Teulade-Fichou M-P., Monchaud D., Highly Efficient G-Quadruplex Recognition by Bisquinolinium Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1856-1857
44. Borgne T. L., Bénech J-M., Floquet S., Bernardinelli G., Aliprandini G., Bettens P., Piguet C., Monometallic lanthanide complexes with tridentate 2,6-dicarboxamidopyridine ligands. Influence of peripheral substitutions on steric congestion and antenna effect, *J. Chem. Soc., DaltonTrans.*, **2003**, 3856–3868
45. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л., Спектрофотометрический анализ в органической химии, Л.: Химия, 1975 год, стр. 65-70
46. Булатов М. И., Калинин И. П., Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, Л.: Химия, 1972 год, стр. 197-198
47. SMART (control) and SAINT (integration) software, version 5.0 Bruker AXS Inc., Madison, WI, **1997**
48. G. M. Sheldrick SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen. Germany. **1997**
49. G.M.Sheldrick. SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, **1997**