

4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диамиды: синтез и комплексы с нитратами РЗЭ

Авакян Н.А., Лемпорт П.С., Петров В.С., Гудованный А.О., Ненайденко В.Г.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия, E-mail: nane.avakyan@mail.ru

Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты являются одним из наиболее изучаемых классов лигандов для переработки отходов атомной энергетики. [1]

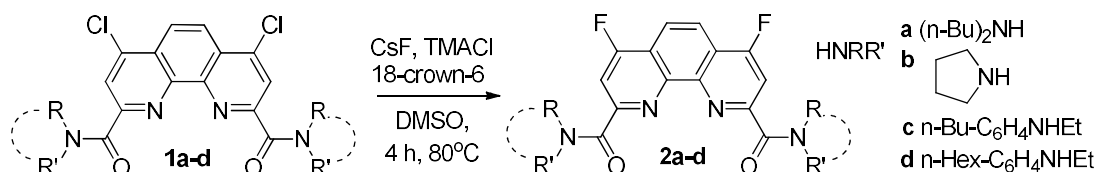
Введение атомов фтора в целевую молекулу может менять такие важнейшие параметры, как липофильность, растворимость, селективность связывания с *f*-элементами.

Несмотря на исключительную важность фторсодержащих гетероциклических соединений, в литературе описаны лишь единичные примеры фторсодержащих 1,10-фенантролинов, в то время как примеры фторированных фенантролиндиамидов неизвестны.

Одним из наиболее эффективных подходов к введению атома фтора в ароматические N-гетероциклы является нуклеофильное замещение атомов других галогенов.

В настоящей работе нами была получена серия первых 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диамидов на основе соответствующих хлорсодержащих предшественников (схема 1).

Схема 1



Подбор условий для протекания реакции фторирования был осуществлен с применением метода спектроскопии ЯМР на ядрах ¹⁹F. В результате с выходами от 74 до 88% получены фторсодержащие лиганды **2a-d**, их структура была подтверждена в том числе методом РСА.

Соединения **2a-d** являются перспективными объектами для разделения *f*-элементов, поэтому в рамках данной работы на основе лиганда **2a** мы получили серию комплексных соединений с нитратами некоторых РЗЭ, в частности, La, Nd, Eu, Gd и Lu.

Согласно данным РСА, комплексы **2a** с нитратами La, Nd, Eu и Gd изоструктурны, атом металла связан со всеми координационными центрами фенантролиндиамида и тремя бидентатно-координированными нитрато-группами, достигая координационного числа 10.

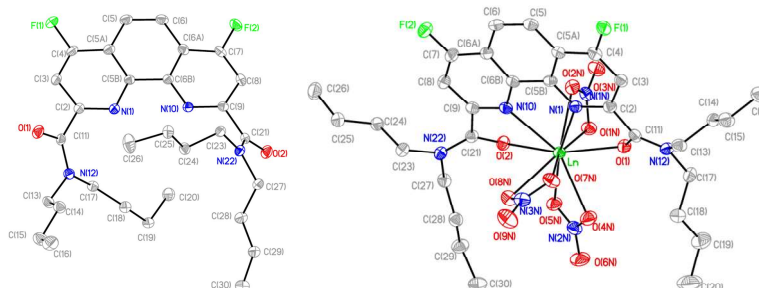


Рисунок 1. Структура лиганда **2a** (слева) и комплексов **2a·Ln(NO₃)₃** (справа)

В комплексе **2a·Lu(NO₃)₃** одна из нитрато-групп замещается молекулой воды, и координационное число лантаноида снижается до 9. Схожий эффект лантаноидного сжатия на структуру комплексов фенантролиндиамидов мы уже наблюдали ранее. [2]

В настоящее время мы планируем исследовать экстракционные свойства полученных фторсодержащих диамидов **2a-d**, изучить их устойчивость к гидролизу и радиолизу.

Литература

[1] Leoncini, A. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 7229-7273.

[2] Lemport, P. S. et al. *Mendeleev Commun.* **2021**, 31, 853-855

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-33-70060) и РНФ (грант № 21-73-10067).