

НОВЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ БИС-1,10-ФЕНАНТРОЛИН-2,9-ДИАМИДЫ. СИНТЕЗ И СТЕРЕОДИНАМИКА В РАСТВОРАХ¹

© 2023 г. Ю. А. Устынчук, В. С. Петров, П. С. Лемпорт,
В. А. Рознятовский, В. Г. Ненайденко*

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
химический факультет, Россия, 119991 Москва, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3
*e-mail: nenajdenko@gmail.com

Поступила в редакцию 03.08.2023 г.
После доработки 14.08.2023 г.
Принята к публикации 15.08.2023 г.

Получены новые примеры макроциклических 1,10-фенантролин-2,9-диамидов, которые содержат в своей структуре два фенантролиновых ядра. Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР спектроскопии и другими методами. Новые макроциклические фенантролины демонстрируют сложное стереодинамическое поведение в растворах. Это явление исследовано с применением спектроскопии ¹H ЯМР при различных температурах.

Ключевые слова: фенантролин, макроцикл, синтез, ЯМР, стереодинамика

DOI: 10.31857/S0514749223100063, **EDN:** OMJTAK

ВВЕДЕНИЕ

Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты представляют собой большой класс *N,N',O,O'*-тетрадентаных лигандов, способных образовывать прочные комплексы с катионами переходных металлов большого радиуса (≥ 1 Å). В последние годы они особенно активно исследуются в качестве экстрагентов для разделения лантанидов (Ln) и актинидов (An) в современных технологиях переработки и утилизации отработавшего ядерного топлива [1–6]. Несомненными достоинствами этих лигандов являются их высокая гидролитическая и радиационная устойчивость и способность образовывать в сильно кислых средах растворимые в органических растворителях комплексы с катионами Ln и An, проявляя высокую селективность. Экстракционные свойства этих лигандов можно подстраивать под требования конкретной задачи, варьируя структуру амидных фрагментов и вводя

заместители в фенантролиновые ядра. Несмотря на то, что ядро 1,10-фенантролина является одним из наиболее часто используемых строительных блоков для конструирования макроциклических молекул [7], сведения о макроциклических диамидах 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот в литературе представлены лишь единичными примерами [8, 9]. Недавно нами были получены первые примеры макроциклических фенантролиндиамидов **1** и **2**, содержащих в своём строении сразу два фенантролиновых ядра [9] (рис. 1).

Оказалось, что такие макроциклы, в отличие от диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты открытой структуры [1, 10–12], теряют способность экстрагировать катионы Ln³⁺ и An³⁺ из кислых сред, хотя образуют с ними комплексы стехиометрии 1:1 и 1:2 в органических растворителях. При этом они приобретают способность экстрагировать катионы Ln³⁺ и An³⁺ из нейтральных и щелочных водных растворов. Важно заметить, что полученные макроциклы **1** и **2** являют-

¹ Статья посвящается академику РАН Б.А. Трофимову в связи с его 85-летием.

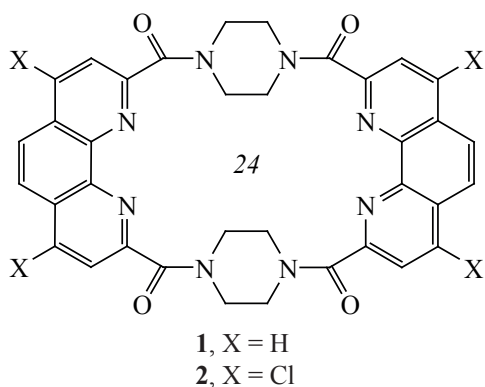


Рис. 1. Структуры макроциклов 1 и 2

ся конформационно жёсткими, что накладывает определённые ограничения на возможность подстройки их координационных полостей под катионы металлов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе мы расширили ряд таких соединений, осуществив синтез двух новых макроциклических фенантролиндиаминов, содержащих одновременно два структурных фрагмента 1,10-фенантролина. Исходя из дихлорангидридов соответствующих 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот и *N,N'*-диметилэтилендиамин в присутствии триэтиламина с выходами до 48% мы получили макроциклы **3** и **4** (схема 1). Методика синтеза и аналитические данные полученных макроциклов приведены в Экспериментальной части.

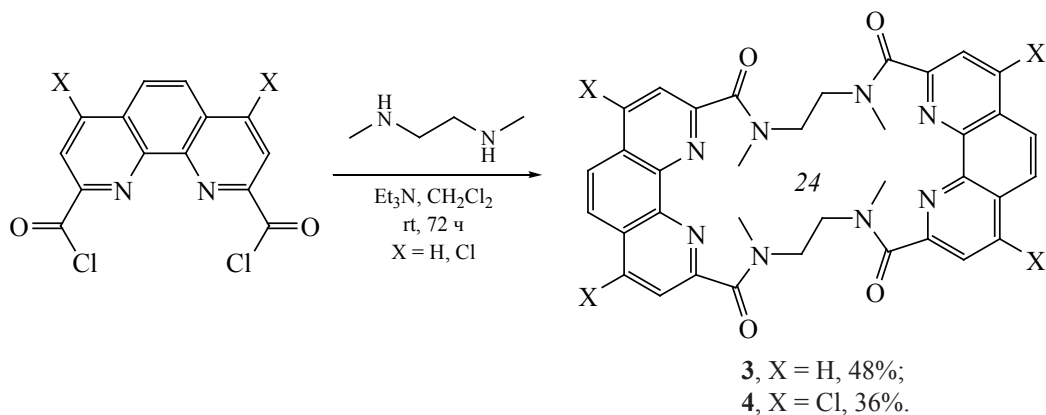
Макроциклы **3** и **4** представляют собой белые порошки, разлагающиеся без плавления при температуре выше 400°C, ограниченно растворимые

в хлороформе и хлористом метиле, ДМСО и ДМФА. Структуры этих соединений были установлены по данным спектроскопии ^1H , ^{13}C -ЯМР, ИК спектров и масс-спектрометрии (HRMS и MALDI). В их ИК спектрах полосы $\nu(\text{CO})$ проявляются при 1627 cm^{-1} для **3** и 1634 cm^{-1} для **4**.

Макроциклы **3** и **4** содержат в структурах этилендиаминовые звенья. Из-за ограниченного вращения относительно амидных связей макроциклы **3** и **4** демонстрируют сложное стереодинамическое поведение в растворах. Ранее мы наблюдали такое поведение для диаминов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты открытой структуры [10, 13, 14]. Результаты проведённых нами квантово-механических расчётов показывают, что для макроциклов **3** и **4** существует большое количество конформеров, энергии которых могут отличаться на величину порядка 1 ккал/моль. Это наглядно прослеживается при исследовании стереодинамического поведения этих макроциклов в растворах методом спектроскопии ЯМР.

Спектры ^1H -ЯМР (рис. 2, а) и ^{13}C -ЯМР (рис. 2, б) макроцикла **3** показывают, что при температуре 22°C все сигналы находятся в быстром (в шкале времени ЯМР) обмене друг с другом. Уширены только сигналы CH_2 -групп этилендиаминовых фрагментов. Но при нагревании это уширение исчезает (рис. 2, с). Характерно, что при 22°C химические сдвиги $\text{H}^{3,4}$ и $\text{H}^{7,8}$ совпадают, но при 50°C они различны, что и приводит к появлению АВ-расщепления (рис. 2, е). Сигнал протонов метильных групп проявляет обменное уширение при понижении температуры (рис. 2, d).

Схема 1. Синтез макроциклов 3 и 4



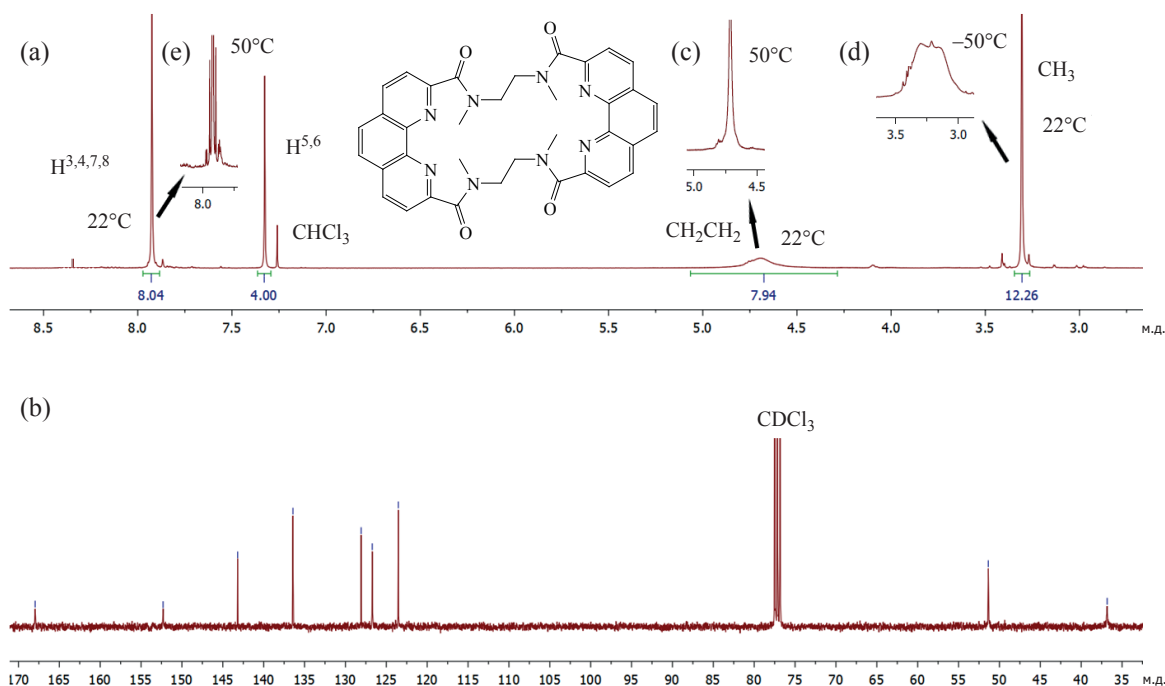


Рис. 2. Спектры ^1H -ЯМР (а) и ^{13}C -ЯМР (б) макроцикла **3** в CDCl_3 при 22°C. На врезках представлен вид сигнала CH_2 -групп при 50°C (с), вид сигнала CH_3 -групп при -50°C (д) и вид сигналов $\text{H}^{3,4}$ и $\text{H}^{7,8}$ при 50°C (е)

Спектры ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР макроцикла **4** схожи с представленными выше для макроцикла **3**. При температуре 22°C обменное уширение отчетливо проявляется не только для сигналов протонов CH_2 -групп метиленовых звеньев, но также и для сигнала $\text{H}^{3,8}$ (рис. 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтезы проводили в атмосфере аргона. Хлористый метилен для проведения синтезов очищали в соответствии с известной методикой [15]. Триэтиламин выдерживали над NaOH в течение 24 ч, затем очищали простой перегонкой.

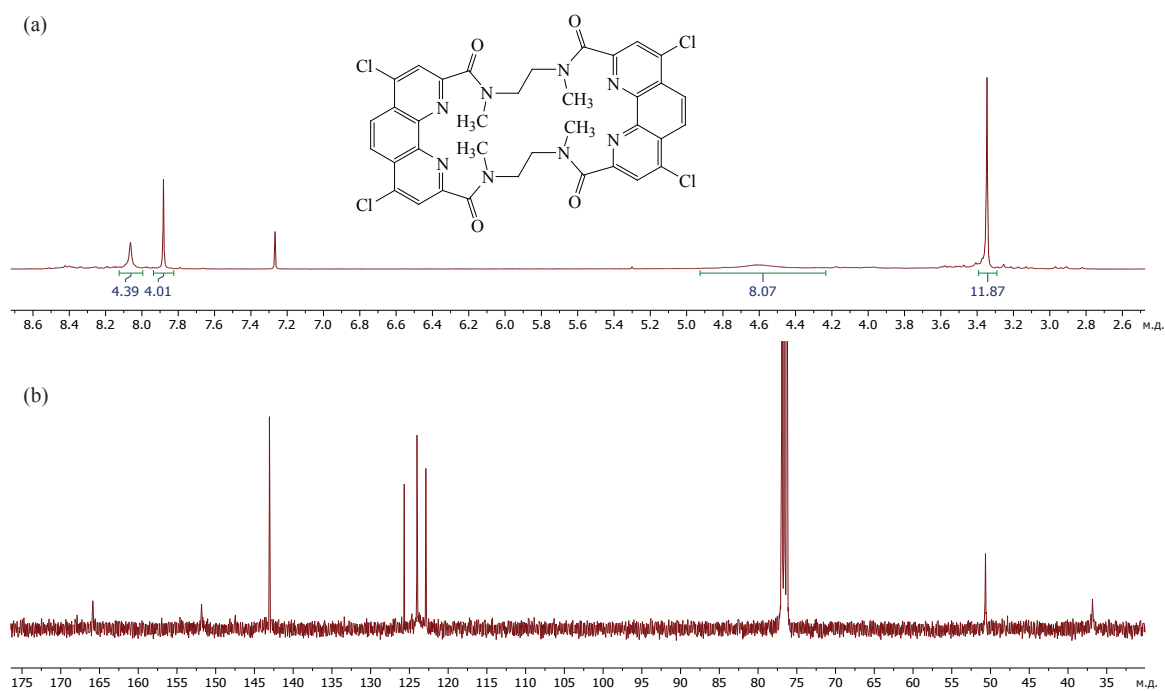
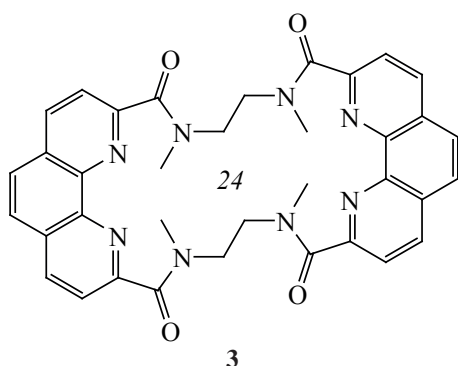
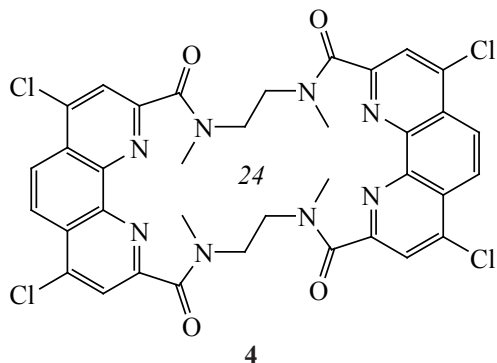


Рис. 3. Спектры ^1H -ЯМР (а) и ^{13}C -ЯМР (б) макроцикла **4** в CDCl_3 при 22°C.



Спектры ЯМР были записаны на спектрометре Agilent 400-MR с рабочими частотами 400.1 (^1H) и 100.6 (^{13}C) МГц соответственно. Предварительные спектры ЯМР ^1H были записаны на спектрометре Magritek Spinsolve 60 с рабочей частотой 60 МГц. В качестве дейтерированных растворителей применяли CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$. ИК спектры регистрировали на ИК спектрометре с преобразованием Фурье IR 200 фирмы ThermoNicolet. Регистрация спектров проводилась при разрешении 4 см^{-1} , число сканов 20. Масс-спектры высокого разрешения были получены на спектрометре MicroTof Bruker Daltonics and Orbitrap Elite Instrument с использованием ионизации распылением в электрическом поле (ESI).

В атмосфере аргона при комнатной температуре в колбу объёмом 2 л к 500 мл сухого CH_2Cl_2 синхронно по каплям при перемешивании добавляли раствор N,N' -диметилэтилендиамин (2 ммоль, 176 мг) и триэтиламина (5 ммоль, 0.7 мл) в 200 мл сухого CH_2Cl_2 , а также раствор соответствующего ацилдихлорида (2 ммоль) в 200 мл сухого CH_2Cl_2 . После добавления указанных выше растворов реакционную смесь перемешивали в течение 72 ч при комнатной температуре. Далее реакционную



смесь концентрировали в вакууме (10 мм рт.ст.) до 1/10 изначального объёма, промывали дистиллированной водой ($3 \times 100\text{ мл}$), органическую фазу высушивали над безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляли в вакууме (10 мм рт.ст.). Остаток подвергали хроматографической очистке, используя в качестве элюента смесь CH_2Cl_2 и EtOH (соотношение 3:1), в результате получая желаемый макроцикл **3** либо **4**.

3,6,10,13-Тетрааза-3,6,10,13-тетраметил-1,8(2,9)-дифенантролинциклотетрадекафан-2,7,9,14-тетраон (3). Выход 307 мг (48%), белый порошок, т.разл. $> 400^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3066, 2928 (C–H валентные колебания), 1627 (C=O), 1548, 1477, 1447 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 3.32 м (12H, CH_3), 4.35–5.00 м (8H, CH_2), 7.34 с (4H, Phen- $\text{CH}^{5,6}$), 7.94 с (8H, Phen- $\text{CH}^{3,8,4,7}$). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 36.8 (CH_3), 51.4 (CH_2), 123.5 (Phen- $\text{C}^{3,8}$), 126.7 (Phen- $\text{C}^{5,6}$), 128.1 (Phen- $\text{C}^{4',6'}$), 136.4 (Phen- $\text{C}^{4,7}$), 143.2 (Phen- $\text{C}^{1',10'}$), 152.3 (Phen- $\text{C}^{2,9}$), 168.0 (C=O). Масс-спектр (HRMS, ESI-TOF), m/z : 641.2605 [$M + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_8\text{O}_4$. $M + \text{H}$ 641.2619.

3,6,10,13-Тетрааза-3,6,10,13-тетраметил-1,8(2,9)-дифенантролин-1⁴,1⁷,5⁴,5⁷-тетрахлорциклотетрадекафан-2,7,9,14-тетраон (4). Выход 280 мг (36%), белый порошок, т.разл. $> 400^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3089, 3061, 2931 (C–H валентные колебания), 1634, 1610 (C=O), 1532, 1463, 1447 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 3.35 с (12H, CH_3), 4.15–5.02 м (8H, CH_2), 7.90 с (4H, Phen- $\text{CH}^{3,8}$), 8.07 с (4H, Phen- $\text{CH}^{5,6}$). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 37.4 (CH_3), 51.2 (CH_2), 123.4 (Phen- $\text{C}^{3,8}$), 124.6 (Phen- $\text{C}^{4',6'}$), 126.2 (Phen- $\text{C}^{5,6}$), 143.6 (Phen- $\text{C}^{1',10'}$), 152.4 (Phen- $\text{C}^{2,9}$), 166.4 (C=O). Масс-спектр (HRMS, ESI-TOF), m/z : 777.1063 [$M + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_4$. $M + \text{H}$ 777.1060.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами получено два новых примера макроциклических фенантролиндиамидов, содержащих в своём строении два 1,10-фенантролиновых ядра. В этих соединениях фенантролиновые фрагменты связаны подвижными линкерами N,N' -диметилэтилендиамин. Исследование сте-

реодинамического поведения новых макроциклов показало, что новые лиганды более конформационно лабильны по сравнению с полученными ранее пиперазиновыми производными. Это позволяет рассчитывать на более эффективную подстройку геометрии новых макроциклов для связывания и разделения *f*-элементов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признают поддержку со стороны программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Предварительные спектры ЯМР получены с использованием спектрометра Magritek Spinsolve 60 MHz, идентификатор в системе «Истина МГУ» 545023931.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10067, «Макроциклические фенантролиновые лиганды для разделения *f*-элементов в атомной энергетике».

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Рознятовский Виталий Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5673-8931>

Лемпорт Павел Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4210-7901>

Петров Валентин Станиславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3093-4934>

Ненайденко Валентин Георгиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9162-5169>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ustynyuk Yu.A., Borisova N.E., Babain V.A., Gloriov V.I.P., Manuilov A.Y., Kalmykov S.N., Alyapyshev M.Yu., Tkachenko L.I., Kenf E.V., Ustynyuk N.A. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7466–7469. doi 10.1039/c5cc01620g
2. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 7229–7273. doi 10.1039/C7CS00574A
3. Alyapyshev M., Babain V., Kirsanov D. *Energies*. **2022**, 15, 7380. doi 10.3390/en15197380

4. Wang Y., Yang Y., Wu Y., Li J., Hu B., Cai Y., Yuan L., Feng W. *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 4922–4933. doi 10.1021/acs.inorgchem.2c04384
5. Alyapyshev M., Ashina J., Dar'in D., Kenf E., Kirsanov D., Tkachenko L., Legin A., Starova G., Babain V. *RSC Adv.* **2016**, 6, 68642–68652. doi 10.1039/c6ra08946a
6. Xiao C.-L., Wu Q.-Y., Wang C.-Z., Zhao Y.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10846–10853. doi 10.1021/ic500816z
7. Bencini A., Lippolis V. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2096–2180. doi 10.1016/j.ccr.2010.04.008
8. Colombo F., Annunziata R., Raimondi L., Benaglia M. *Chirality*. **2006**, 18, 446–456. doi 10.1002/chir.20283
9. Lemport P.S., Petrov V.S., Matveev P.I., Leksina U.M., Roznyatovsky V.A., Gloriov V.I.P., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Budylin G.S., Shirsin E.A., Markov V.Y., Goryunkov A.A., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Nenaidentko V.G. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24, 10261. doi 10.3390/ijms241210261
10. Lemport P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Khult E.K., Nelyubina Yu.V., Isakovskaya K.L., Roznyatovsky V.A., Gloriov V.I.P., Tarasevich B.N., Aldoshin A.S., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Ustynyuk Yu.A., Nenaidentko V.G. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, 9, 4402–4412. doi 10.1039/D2QI00803C
11. Петров В.С., Авакян Н.А., Лемпорт П.С., Матвеев П.И., Евсюнина М.В., Рознятовский В.А., Тарасевич Б.Н., Исаковская К.Л., Устынюк Ю.А., Ненайденко В.Г. *Изв. Ан. Сер. хим.* **2023**, 72, 697–705. [Petrov V.S., Avagyan N.A., Lemport P.S., Matveev P.I., Evsiunina M.V., Roznyatovsky V.A., Tarasevich B.N., Isakovskaya K.L., Ustynyuk Y.A., Nenaidentko V.G. *Russ. Chem. Bull.* **2023**, 72, 697–705.] doi 10.1007/s11172-023-3834-7
12. Lemport P.S., Matveev P.I., Yatsenko A.V., Evsiunina M.V., Petrov V.S., Tarasevich B.N., Roznyatovsky V.A., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Zhokhov S.S., Solov'ev V.P., Aslanov L.A., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Nenaidentko V.G., Ustynyuk Yu.A. *RSC Adv.* **2020**, 10, 26022–26033. doi 10.1039/D0RA05182A
13. Avagyan N.A., Lemport P.S., Lysenko K.A., Gudovanny A.O., Roznyatovsky V.A., Petrov V.S., Vokuev M.F., Ustynyuk Y.A., Nenaidentko V.G. *Molecules*. **2022**, 27, 4705. doi 10.3390/molecules27154705
14. Ustynyuk Yu. A., Lemport P.S., Roznyatovsky V.A., Lyssenko K.A., Gudovanny A.O., Matveev P.I., Khult E.K., Evsiunina M.V., Petrov V.G., Gloriov V.I.P., Pozdeev A.S., Petrov V.S., Avagyan N.A.,

Aldoshin A.S., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G.
Molecules. **2022**, 27, 3114. doi 10.3390/
molecules27103114

15. Райхардт К. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. Ред. В.С. Петросян. М.: Мир, 1991.

New Macrocyclic Bis-1,10-phenanthroline-2,9-diamides. Synthesis and Stereodynamics in Solutions

Yu. A. Ustynyuk, V. S. Petrov, P. S. Lempert, V. A. Roznyatovsky, and V. G. Nenajdenko*

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia
*e-mail: nenajdenko@gmail.com

Received August 3, 2023; revised August 14, 2023; accepted August 15, 2023

New examples of macrocyclic 1,10-phenanthroline-2,9-diamides containing simultaneously two phenanthroline moiety in their structure have been obtained. The structure of the obtained compounds was confirmed by NMR spectroscopy and other methods. New macrocyclic phenanthrolines expectedly exhibit complex stereodynamic behavior in solutions. This effect was studied using ^1H NMR spectroscopy at various temperatures.

Keywords: phenanthroline, macrocycle, synthesis, NMR, stereodynamics