

На правах рукописи



Закирова Гладис Гидовна

**Каталитическое фосфорилирование
(гетеро)арилгалогенидов в синтезе перспективных
экстрагентов для разделения f -элементов**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре радиохимии Химического факультета Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**Научный
руководитель:**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Борисова Наталия Евгеньевна

**Официальные
оппоненты:**

Аверин Алексей Дмитриевич
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
кафедры органической химии Химического факультета ФГБОУ
«Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова»

Гаврилов Константин Николаевич
доктор химических наук, профессор
заведующий кафедрой химии Естественно-географического
факультета ФГБОУ «Рязанский государственный университет
имени С.А. Есенина»

Перекалин Дмитрий Сергеевич
доктор химических наук, заведующий лабораторией №133
ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН)»

Защита диссертации состоится «04» марта 2020 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета МГУ.02.01 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, химический факультет, аудитория 446.

e-mail: tvn@org.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:
<https://istina.msu.ru/dissertations/251721753/>

Автореферат разослан «31» января 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.01
доктор химических наук, профессор



Магдесиева Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Третичные фосфиноксиды, содержащие гетероциклические фрагменты, имеют широкое практическое применение в области координационной химии в качестве хелатирующих лигандов благодаря высокой термической, окислительной и гидролитической стабильности. Известны их комплексы как с ранними, так и с поздними переходными металлами, однако наибольший интерес представляет их комплексообразование с ионами f -элементов из-за интересных фотофизических характеристик комплексов лантаноидов и высокой практической важности изучения комплексов актинидов. Последние входят в состав отработанного ядерного топлива (ОЯТ) атомных электростанций (АЭС), которое содержит около 1% (по массе) трансурановых элементов (ТУЭ). Наиболее опасными ТУЭ являются минорные актиниды – америций (Am), кюрий (Cm) и нептуний (Np) – вследствие высокой активности, интенсивного тепловыделения и значительных периодов полураспада. По этой причине необходимо проводить переработку ОЯТ, чтобы снизить его радиационную опасность для человека и окружающей среды.

Актиниды в ОЯТ, как правило, находятся в смеси с лантаноидами, обладающими схожим с актинидами атомным строением и, следовательно, химическим поведением, что сильно усложняет задачу выделения минорных актинидов из ОЯТ. В настоящее время данную проблему решают с помощью экстракционных методов, которые включают в себя использование специальных органических соединений (экстрагентов). Данный подход основывается на селективном связывании лиганда с тем или иным ионом металла и его выделении из смеси в составе комплексного соединения. Таким образом, поиск подходящих экстрагентов для выделения и разделения актинидов и лантаноидов является сложной задачей, которая имеет большую актуальность в развитых странах, использующих ядерную энергетику.

У предложенных на настоящий момент экстрагентов есть определенные недостатки, такие как неудовлетворительная гидролитическая и радиолитическая устойчивость, низкая эффективность и/или селективность и т.д. В литературе наиболее широко представлены экстрагенты, содержащие донорные центры одного определенного типа – жесткие (кислородные) или мягкие (азотные или серные). Лиганды с жесткими группами (чаще всего в составе амидных или фосфиноксидных фрагментов) демонстрируют высокую эффективность связывания с ионами f -элементов, но при этом имеют низкую селективность; реагенты с мягкими центрами (атом азота в гетероциклах, атом серы в производных тиофосфоновых кислот), напротив, характеризуются высокой

селективностью, но их использование осложняется низкой эффективностью. В нашей работе мы решили совместить в одной структуре сразу два разных донорных центра для связывания, чтобы добиться их синергического эффекта: целевыми соединениями нашего исследования являются N,O- или N,S-донорные фосфиноксидные и фосфинсульфидные производные азотсодержащих гетероциклов, впервые предложенные для экстракционного разделения ионов *f*-элементов.

Известно большое количество методов получения третичных фосфиноксидов с тремя арильными заместителями, однако количество синтетических подходов к фосфиноксидам, несущим хотя бы одну гетероарильную группу, крайне ограничено. Для синтеза библиотеки (гетероарендиил)бис(диорганилфосфиноксидов) необходимо варьировать как природу гетероциклов, так и остальных органических групп, поэтому синтетический метод должен обеспечивать хорошие выходы целевых соединений вне зависимости от их структуры. Вторым, но не менее важным, требованием к обсуждаемому методу является возможность использования недорогих материалов, а также лёгкая масштабируемость. Этим параметрам удовлетворяет подход, использующий металл-катализируемую реакцию образования связи фосфор–углерод, которая в одну стадию открыла бы путь к целому семейству третичных фосфиноксидов на основе гетероциклических соединений. Разработка такого метода является актуальной и сложной задачей.

Цель работы заключается в разработке методов получения новых третичных фосфиноксидов на базе гетероциклических соединений с использованием реакции кросс-сочетания.

Задачи работы состояли в а) разработке синтетического подхода к получению бис(фосфиноксидов), содержащих фрагменты шестичленных электронодефицитных гетероциклов: пиридина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина и хинолина; б) разработке синтетического подхода к получению бис(фосфиноксидов) на основе пятичленных электроноизбыточных гетероциклов; в) изучении закономерностей протекания фосфорилирования данных гетероциклических соединений; г) синтезе (гетероарендиил)бис(диорганилфосфиноксидов), содержащих различные органические группы у двух атома фосфора; д) проведении исследования по комплексообразованию с ионами лантаноидов; е) исследовании экстракционных свойств полученных экстрагентов на модельной системе $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, и выяснении влияния заместителей в структурах фосфиноксидов на их экстракционные свойства.

Научная новизна. Разработан универсальный метод палладий-катализируемого синтеза третичных бис(фосфиноксидов), содержащих гетероциклические фрагменты;

изучено влияние природы вторичного фосфиноксида и галогенпроизводных гетероаренов на протекание реакции фосфорилирования.

Найдено, что диарил-, алкиларил- и диалкилфосфиноксиды активно вступают в реакцию с различными арил- и гетероарилгалогенидами в условиях палладиевого катализа. Данный метод позволяет варьировать структуру электрофильного партнера реакции в широких пределах (ароматические соединения бензольного ряда, гетероциклы семейства пиридина и 1,3-азолы, наличие электронодонорных или акцепторных групп и стерической нагрузки); также было показано, что высокие выходы целевых соединений могут быть достигнуты вне зависимости от природы уходящего галогена.

Разработанные условия адаптированы для получения бис(фосфиноксидов), содержащих объемные (вторичные и третичные алкильные и *орто*-замещенные ароматические) заместители на атоме фосфора.

Было найдено, что в условиях палладий-катализируемого фосфорилирования 2,4-дибром-1,3-азолов протекает реакция дегалогенирования под действием вторичных фосфиноксидов.

Впервые показана возможность использования Pd-катализируемого фосфорилирования для поэтапного введения различных фосфиноксидных групп в гетероциклы для синтеза третичных бис(фосфиноксидов) несимметричного строения.

Осуществлен синтез третичных фосфинсульфидов на основе азотистых гетероциклов исходя из соответствующих фосфиноксидов.

Синтезирована серия комплексов лантаноидов с бис(фосфиноксидными) лигандами, изучены их структурные и спектральные особенности.

Все полученные хелатирующие лиганды были впервые использованы в экстракционных испытаниях по выделению и разделению ионов *f*-элементов.

Практическая значимость заключается в разработке синтетического метода, открывающего возможность направленного синтеза N,O- и N,S-донорных экстрагентов для выделения и разделения *f*-элементов.

Изучены закономерности влияния структуры обоих партнеров (вторичного фосфиноксида и галогенарена) на протекание палладий-катализируемого образования связи фосфор–углерод.

Отработано применение Pd-катализируемого фосфорилирования к синтезу ароматических и гетероароматических моно- и бис(фосфиноксидов), содержащих как арильные, так и алкильные заместители (включая стерически затрудненные группы) различной структуры на атоме фосфора.

С использованием предложенного метода была успешно синтезирована библиотека третичных бис(фосфиноксидов) на основе электронодефицитных гетероциклов пиридинового ряда.

Разработанный метод оптимизирован для получения аналогичных соединений на основе пятичленных гетероциклов – имидазола и тиазола.

Отработаны условия тионирования третичных бис(фосфиноксидов) на основе пиридина и 2,2'-бипиридина.

Получены координационные соединения 4f-элементов с бис(фосфиноксидными) лигандами на основе пиридина, изучена их структура в кристалле.

Синтезированное семейство новых N,O- и N,S-донорных соединений было использовано в качестве экстрагентов для разделения пары $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.

Положения, выносимые на защиту:

1. Третичные моно- и бис- диарил-, алкиларил, и диалкилфосфиноксиды получают при взаимодействии галогенпроизводных аренов и гетероаренов пиридинового ряда с соответствующими вторичными фосфиноксидами в условиях Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания при использовании бидентатных фосфиновых лигандов.
2. Взаимодействие 2,4-дибром-1,3-азолов с двукратным избытком вторичного фосфиноксида в условиях палладиевого катализа приводит преимущественно к продукту монодегалогенирования вместо ожидаемого двукратного кросс-сочетания.
3. Третичные бис(фосфиноксиды) несимметричного строения на основе хинолина, пиридина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, тиазола и имидазола получают при последовательном введении двух фосфиноксидных групп в условиях палладиевого катализа с выделением промежуточного галогенсодержащего производного.
4. Оптимальным реагентом для тионирования третичных бис(фосфиноксидов), содержащих гетероциклические фрагменты, является декасульфид тетрафосфора.
5. Взаимодействие пиридин-2,6-диилбис(дифенилфосфиноксида) с нитратами лантаноидов приводит к образованию координационных соединений, имеющих полимерную структуру в кристаллической фазе.
6. Полученные N,O- и N,S-донорные соединения в условиях двухфазной экстракции в системе вода–органический растворитель способны к селективному связыванию ионов f-элементов и их переносу в органическую фазу.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 21 печатная работа: 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете

МГУ по специальности 02.00.03 – органическая химия, и 16 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих российских и международных конференциях: Кластер конференций «Оргхим-2016» (Санкт-Петербург, Россия, 2016); XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017» (Москва, Россия, 2017); XX Всероссийская молодежная школа-конференция по органической химии (Казань, Россия, 2017); XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, Россия, 2017); 4ая Зимняя конференция молодых ученых по органической химии «WSOC-2018» (Красновидово, Россия, 2018); XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018» (Москва, Россия, 2018); 18th Radiochemical Conference (Марианске-Лазне, Чехия, 2018); Eighth Biennial Symposium on “Emerging Trends in Separation Science and Technology (Гоа, Индия, 2018); 19th Tetrahedron Symposium (Рива дель Гарда, Италия, 2018); IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, Россия, 2018); 43rd International Conference on Coordination Chemistry (Сендай, Япония, 2018); Динамические процессы в химии элементоорганических соединений (Казань, Россия, 2018); XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, Россия, 2019); The Fifth International Scientific Conference «Advances in Synthesis And Complexing» (Москва, Россия, 2019); The Seventh International Conference on Radiation in Various Fields of Research (Херцег-Нови, Черногория, 2019).

Личный вклад автора. Автор проводил сбор и анализ литературных данных по теме исследования, синтез, выделение и очистку целевых и промежуточных соединений, анализ данных, полученных методами ЯМР, масс-спектропии и РСА, принимал непосредственное участие в составлении плана исследований, обсуждении полученных результатов, подготовке их к публикации в научных журналах и их представлении на научных конференциях.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из 7 разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 118 схем, 19 рисунков и 21 таблицу. Список литературы включает 239 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Для получения целевых соединений (рисунок 1) с учетом их возможного практического применения требуется разработка новых, эффективных и универсальных условий синтеза фосфорилированных гетероциклов. Такой метод должен обладать следующими характеристиками: доступность исходных соединений, минимально возможное количество стадий, высокие и воспроизводимые выходы для различных субстратов, масштабируемость методик и т.д.

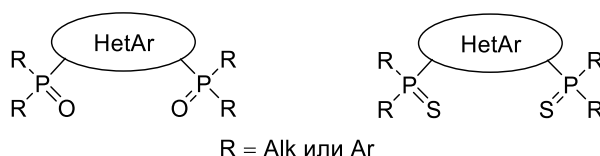


Рисунок 1. Общий вид исследуемых в работе третичных фосфиноксидов (слева) и третичных фосфинсульфидов (справа).

На основании литературного обзора выбран метод синтеза с помощью реакции кросс-сочетания (схема 1) между вторичными фосфиноксидами и гетероциклическими галогенидами. Данная реакция позволяет в одну стадию получить третичные фосфиноксиды, кроме того, в зависимости от условий реакции и структуры исходных соединений выходы могут достигать 90–99%.

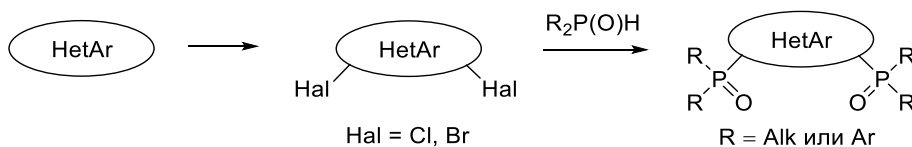


Схема 1

Ниже (рисунок 2) приведены исследуемые в работе гетероциклические соединения с указанием расположения фосфорсодержащих групп. Все они подразделяются на две группы – с одним донорным атомом азота и с двумя, причем в обеих группах варьируются основные для координационной химии параметры – расстояния между донорными атомами и ионом металла.

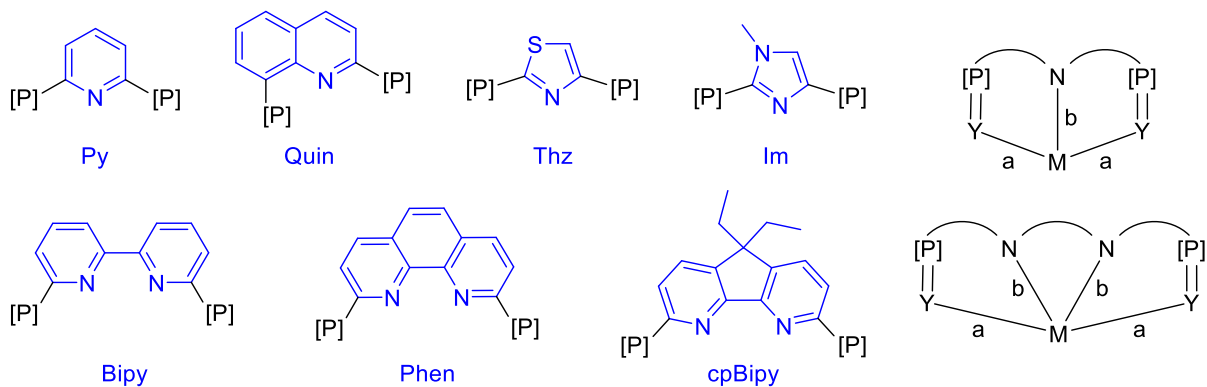


Рисунок 2. Общий вид целевых фосфорорганических соединений и комплексов металлов на их основе.

Синтез вторичных фосфиноксидов

Вторичные фосфиноксиды, используемые в работе, делятся на два типа: симметричные ($R=R'$) и несимметричные ($R \neq R'$) (таблица 1). Соединения обоих типов были синтезированы либо через реакцию гидролиза соответствующих коммерчески доступных диорганилфосфинхлоридов (Ph_2POCH , **1–3**, **15**), либо через взаимодействие реактивов Гриньяра с диэтилфосфитом (**4–14**) или этил фенилфосфинатом (**16–18**).

Таблица 1. Получение вторичных фосфиноксидов симметричного и несимметричного строения.

$ \begin{array}{c} \text{I} \\ \text{R}-\text{P}(\text{X})-\text{R}' \xrightarrow[\text{ТГФ}]{\text{H}_2\text{O}} \text{H}-\text{P}(\text{O})-\text{R}' \\ \text{R}=\text{R}' \text{ или } \text{R} \neq \text{R}' \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{II} \\ \text{R}'\text{X} \xrightarrow[2) \text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OEt})_2 \text{ или } \text{PhP}(\text{O})\text{H}(\text{OEt})]{1) \text{Mg, ТГФ}} \text{H}-\text{P}(\text{O})-\text{R}' \end{array} $						
№	R	R'	X	Условия	Продукт	Выход, %
1		Ph	Cl	I	Ph_2POCH	91
2		Cy	Cl	I	1	83
3		<i>t</i> Bu	Cl	I	2	79
4		2-MePh	Br	II	3	82
5		3-MePh	Br	II	4	81
6		3-EtPh	I	II	5	77
7		4-EtPh	I	II	6	75
8		3,5-Me ₂ Ph	Br	II	7	81
9		3,5-Et ₂ Ph	Br	II	8	75
10		4-MeOPh	Br	II	9	79
11		4-MeO-3,5-Me ₂ Ph	Br	II	10	74
12		4-FPh	Br	II	11	85
13		4-CF ₃ Ph	Br	II	12	82
14		<i>n</i> Oct	Cl	II	13	74
15	Ph	<i>t</i> Bu	Cl	I	14	98
16	Ph	3,5-Me ₂ Ph	Br	II	15	88
17	Ph	Cy	Cl	II	16	79
18	Ph	<i>n</i> Oct	Cl	II	17	75

Синтез гетероарен- α, α' -диилбис(дифенилфосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$

В ходе экспериментов по оптимизации реакции кросс-сочетания между 2,9-дихлор-1,10-фенантролином (**PhenCl₂**) / 2,6-дихлорпиридином (**PyCl₂**) и Ph_2POCH варьировались такие параметры как металлический прекурсор (катализаторы на основе Pd и Ni), фосфиновый лиганд (моно и бидентатные), растворитель (ДМФА, PhMe, ТГФ, диоксан), время (2–14 ч), температура реакции (50–110 °C), а также количество катализатора (0.1–20 мол. %).

На основании данных по оптимизации процесса фосфорилирования найдено, что самыми подходящими условиями проведения данной реакции оказались следующие:

каталитическая система – Pd(OAc)₂/dppf в количестве 2 мол. %/4 мол. %, соответственно; основание – Cs₂CO₃; растворитель – ДМФА; температура – 110 °С, время – 7 часов.

В приведенных условиях реакцию удалось успешно распространить на другие гетероциклы, такие как 6,6'-дихлор-2,2'-бипиридин (**BipyCl₂**) и 2,8-дихлор-5,5-диэтил-5H-циклопента[2,1-b:3,4-b']дипиридин (**cpBipyCl₂**) (схема 2).

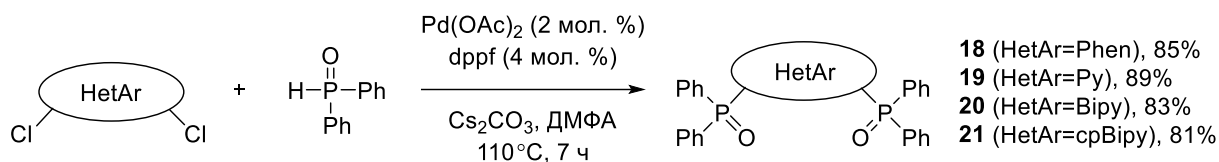


Схема 2

Таким образом, были синтезированы четыре новых третичных фосфиноксида на основе четырех разных гетероциклов – **PhenCl₂**, **BipyCl₂**, **PyCl₂**, **cpBipyCl₂**.

Синтез (гетеро)арилдифенилфосфиноксидов – HerArP(O)Ph₂ и ArP(O)Ph₂

В разработанных условиях в реакцию кросс-сочетания была введена серия гетероарилгалогенидов различного строения (схема 3). Количество основания и каталитической системы было сокращено в два раза по сравнению с получением бис(фосфиноксидов). Независимо от электронных свойств заместителя (**23–25**, **29**), структуры гетероциклического соединения (**30**, **31**), позиции (**22**, **28**) и природы галогена (Br, Cl) соответствующие продукты получены с отличными выходами.

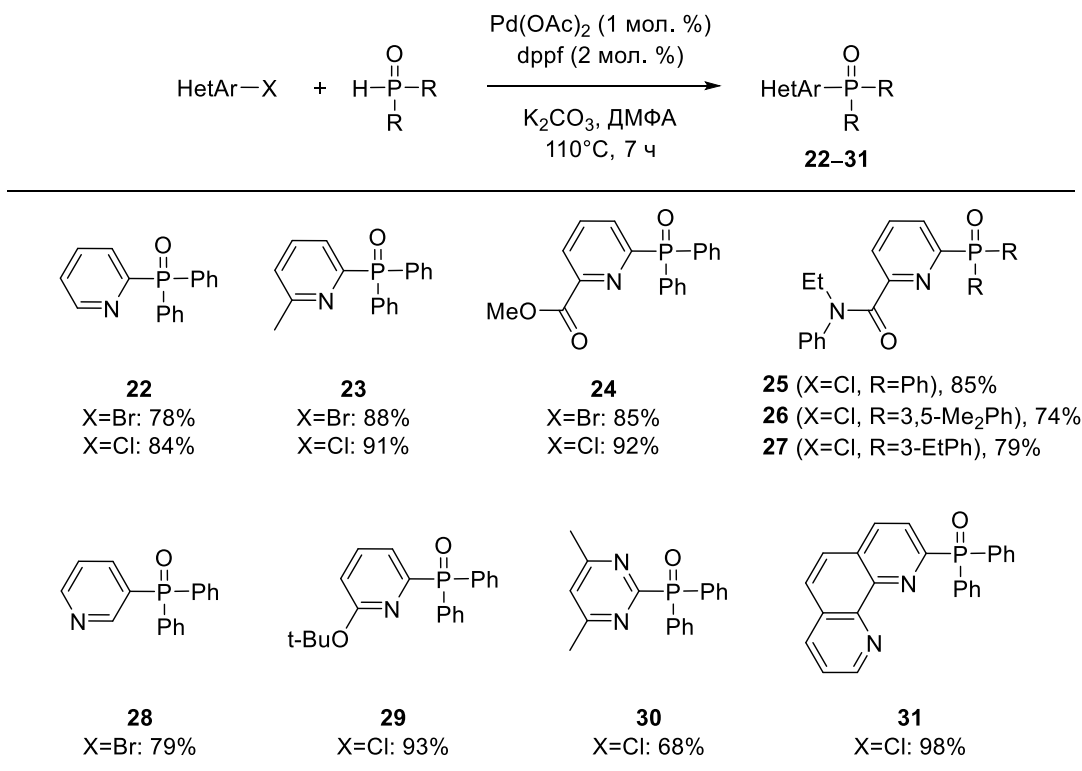


Схема 3

Те же условия реакции кросс-сочетания были использованы и для арилгалогенидов с целью изучения границ их применимости (схема 4). Исходя из галогенбензолов с разными заместителями (**32**, **33**, **35–39**), 1-бромнафталина (**34**) и 2,2'-дибром-1,1'-бифенила (**40**) были получены соответствующие третичные фосфиноксиды. Наличие различных электроноакцепторных (F, COOMe) и электронодонорных групп (Me, OMe), а также их положение в ароматическом кольце практически не повлияло на результат реакции: все соответствующие фосфиноксиды были получены с выходами от хороших до отличных.

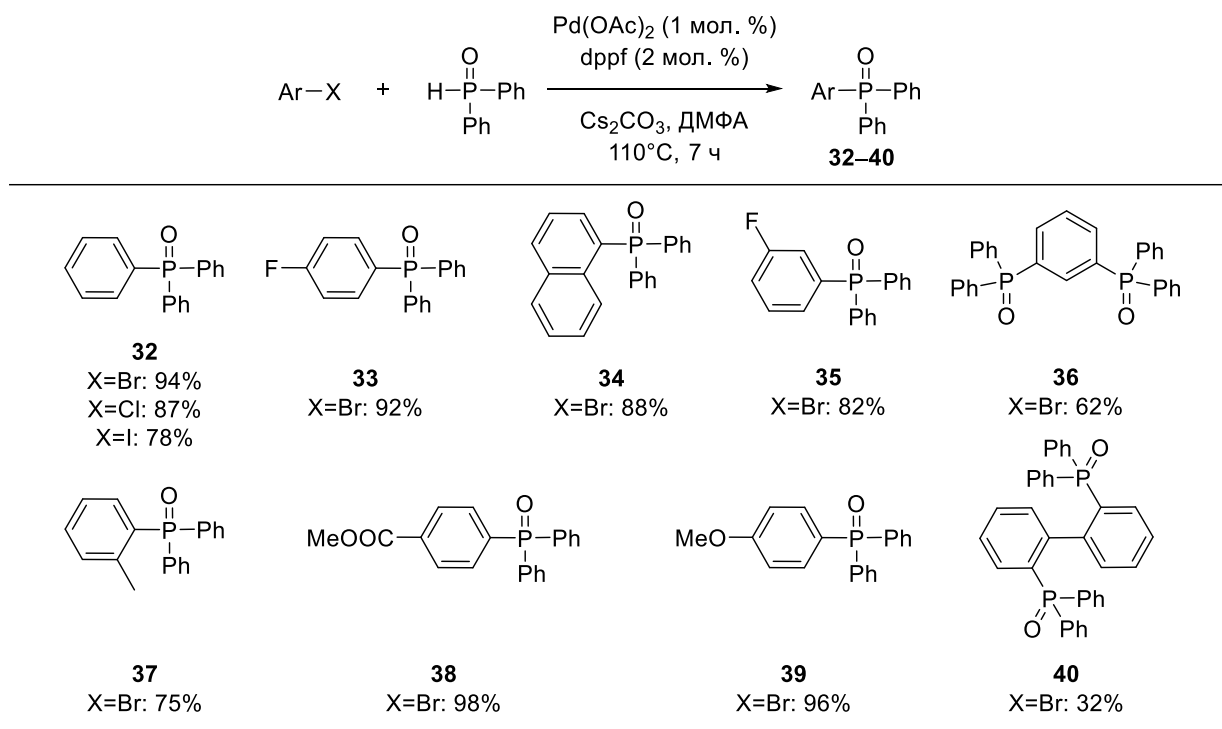


Схема 4

Синтез гетероарен- α,α' -диилбис(диарилфосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{Ar}_2)_2$

После успешного синтеза (гетеро)арилдифенилфосфиноксидов было исследовано влияние заместителей в фенильных кольцах вторичных фосфиноксидов на протекание реакции кросс-сочетания. Реакция 2,6-дихлорпиридина с различными вторичными фосфиноксидами, содержащими электронодонорные алкильные или алкоксильные группы, с высокими выходами приводит к соответствующим третичным фосфиноксидам (**41–47**, таблица 2). Напротив, в случае электроноакцепторных фторсодержащих заместителей в кольце (F, CF₃) образуются только следовые количества целевых **50** и **51**.

Были успешно получены бис(диарилфосфиноксиды) на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина (**52–55**, таблица 2). Более низкие выходы в случае (фенантролин-2,9-диил)бис(диарилфосфиноксидов) (**53–55**) объясняются образованием побочных триарилзамещенных фосфиноксидов (в соответствии с данными ЯМР спектров), которые могли получиться вследствие обмена арильных групп между палладием и фосфором в dppf.

Использование более сильного основания – *t*BuOK для ускорения стадии трансметаллирования и замена *dppf* на более затрудненный лиганд – *dppf* – для улучшения стадии восстановительного элиминирования позволили успешно синтезировать стерически нагруженные фосфиноксидные лиганды (**59–63**) на основе пиридина, 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина (схема 6). Отметим, что (1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(дициклогексилфосфиноксид) выделить так и не удалось из-за образования сложной смеси продуктов.

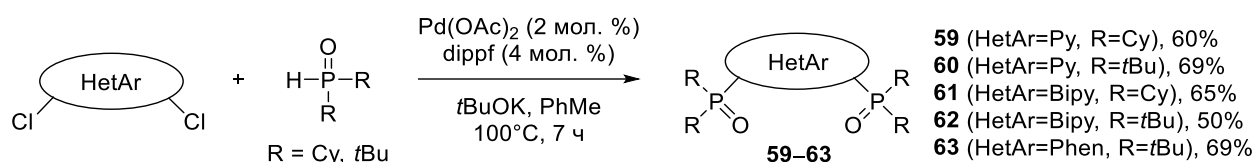


Схема 6

Результаты описанных выше экспериментов свидетельствуют о том, что $n\text{Oct}_2\text{P(O)H}$ с точки зрения реакционной способности находится между $\text{Ar}_2\text{P(O)H}$ и стерически затрудненными $\text{Alk}_2\text{P(O)H}$ (где Alk = Cy, *t*Bu).

Синтез гетероарен- α,α' -диилбис((алкил)(арил)фосфиноксидов) – $\text{HetAr(P(O)AlkAr)}_2$

Интересно влияние объема алкильного заместителя при введении в реакцию кросс-сочетания арилалкилфосфиноксидов. При использовании стерически затрудненного фенил(*трет*-бутил)фосфиноксида ($\text{Ph}t\text{BuP(O)H}$, схема 7) успешно получены третичные фосфиноксиды из дихлорпроизводных пиридина, 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина (**64, 65**) в условиях, аналогичных получению их тетрафенильных аналогов (**18–20**).

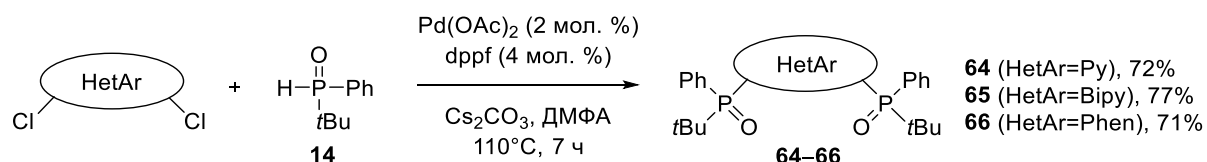


Схема 7

Для введения в реакцию октил(фенил)фосфиноксида потребовались такие же условия, как при получении его бис(диоктильного) аналога (**57**) (схема 8).

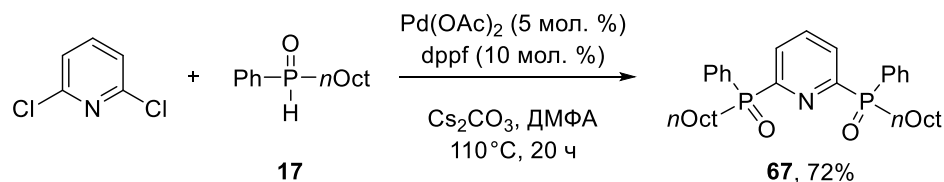


Схема 8

Циклогексил(фенил)фосфиноксид вступает в реакцию кросс-сочетания только в условиях синтеза фосфиноксидов со стерически затрудненными группами ($\text{Pd(OAc)}_2/\text{dppf}$ (2/4 мол. %), *t*BuOK, ДМФА, 7 ч) (схема 9). При использовании стандартных условий получения третичных ароматических фосфиноксидов ($\text{Pd(OAc)}_2/\text{dppf}$ (2/4 мол. %), Cs_2CO_3 ,

ДМФА, 7 ч) в спектрах наблюдались только исходные соединения, а в условиях синтеза **56–58** ($\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$ (5/10 мол. %), Cs_2CO_3 , ДМФА, 20 ч) реакция не доходила до конца.

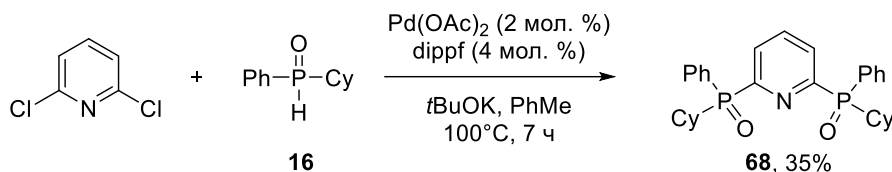


Схема 9

Суммируя предыдущие разделы можно заключить, что Pd-катализируемое фосфорилирование позволяет получить широкий набор новых третичных фосфиноксидов, содержащих как (гетеро)арильные, так и алкильные фрагменты. Оптимальными для протекания данного превращения являются следующие условия: $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}/\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$, однако при наличии стерически затрудненных заместителей на атоме фосфора (Cy, *t*Bu) наилучшие результаты достигаются в условиях $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}/t\text{BuOK}/\text{PhMe}$.

Синтез гетероарен- α,α' -диилбис(фосфоновых кислот) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$

В качестве водорастворимых аналогов третичных фосфиноксидов могут выступать гетероциклические фосфоновые кислоты. Помимо разницы в растворимости фосфиноксидная группа является более жесткой и основной, чем фосфонатная, что может отразиться на селективности комплексообразования. Фосфонаты были синтезированы с использованием реакции кросс-сочетания*, а сами кислоты были получены кислотным гидролизом.

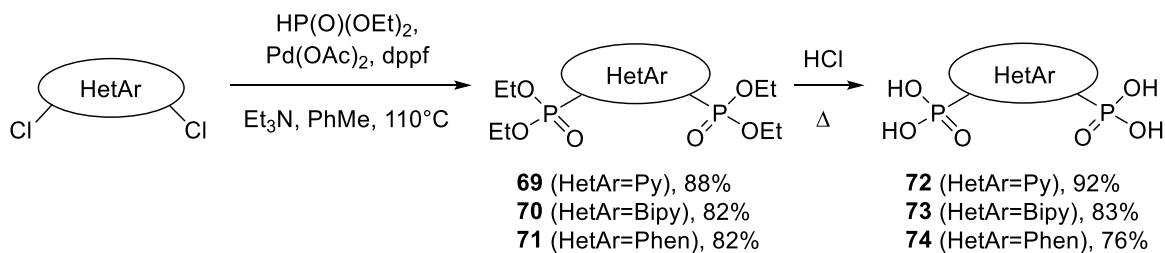


Схема 10

На первой стадии синтеза (схема 10) использование dppf в качестве фосфинового лиганда и Et_3N в качестве основания позволило получить все эфиры фосфоновых кислот с высокими выходами (82–88%). Гидролиз проводился путем кипячения эфиров в 6М соляной кислоте в течение нескольких часов.

* A. Mitrofanov, A. Bessmertnykh Lemeune, C. Stern, R. Guillard, N. Gulyukina and I. Beletskaya, *Synthesis*, 2012, **44**, 3805–3810.

Синтез гетероарен- α,α' -диилбис(дифенилфосфиноксидов) – HetAr(P(O)Ph)₂
(HetAr = Quin, Thz, Im)

8-Бром-2-хлорхинолин (**QuinBrCl**) при взаимодействии с Ph₂POH в условиях синтеза **18–21** образует преимущественно два вещества: продукт реакции кросс-сочетания по пиридильному фрагменту (без атома брома) и целевой **75** (в примерно равных количествах). Модификация условий реакции, заключающаяся в замене растворителя (вероятно, ДМФА мог принять участие в побочном процессе дебромирования) и фосфинового лиганда, положительно отразилась на результате реакции (схема 11) и позволила получить соединение **75** с выходом 74%.

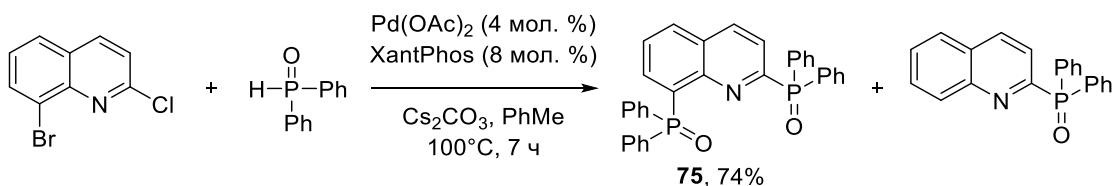


Схема 11

При реакции кросс-сочетания между 2,4-дибромтиазолом (**ThzBr₂**) и Ph₂POH в зависимости от условий проведения образуются различные продукты (схема 12).

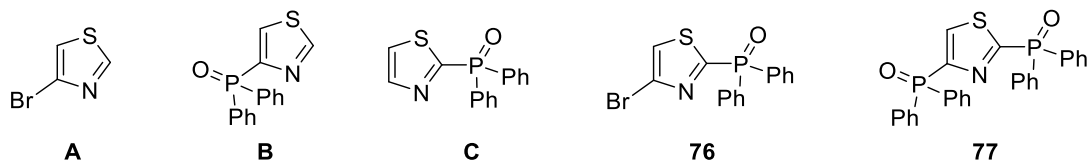


Схема 12

Реакция **ThzBr₂** с 2.4 экв. Ph₂POH преимущественно приводила к дебромированным соединениям **A–C**; интересно отметить, что вещество **A** образовывалось в значительных количествах при использовании моодентатных фосфиновых лигандов (SPhos, XPhos). Смесь **76** и **77** получалась при взаимодействии **ThzBr₂** с 1.1 экв. Ph₂POH с использованием каталитических систем Pd(OAc)₂/dppf и Pd(OAc)₂/XantPhos. Таким образом, был сделан вывод о том, что процесс дебромирования связан с концентрацией Ph₂POH в реакционной смеси: при его избытке основным процессом является образование связи C–H, а при эквимольном соотношении – связи C–P. Целевое соединение **77** удалось синтезировать в две стадии (схема 13) через промежуточное образование монофосфорилированного продукта **76**. Обе стадии проводились в недостатке Ph₂POH, чтобы подавить побочный процесс дебромирования. DPEPhos показал себя более активным, чем dppf, лигандом на стадии введения второй фосфиноксидной группы.

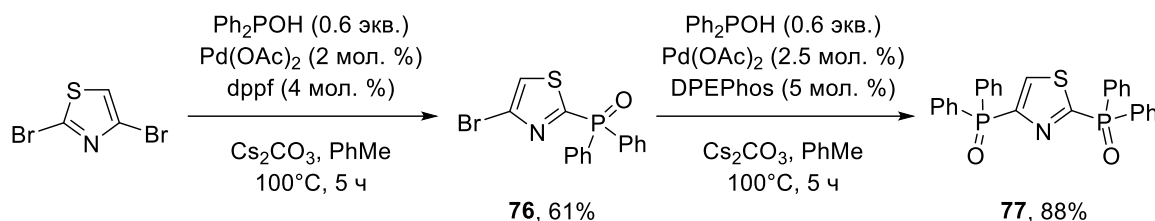


Схема 13

2,4-дибром-1-метил-1*H*-имидазол (**ImBr₂**) также вводили во взаимодействие с 2.4 экв. Ph₂POH, в результате, аналогично **ThzBr₂**, преимущественно образовывались дебромированные соединения **D** (при использовании XPhos) и **E** (при использовании XantPhos) (схема 14). При снижении количества Ph₂POH в два раза, независимо от фосфинового лиганда, образовывалась смесь веществ **D** и **78**.

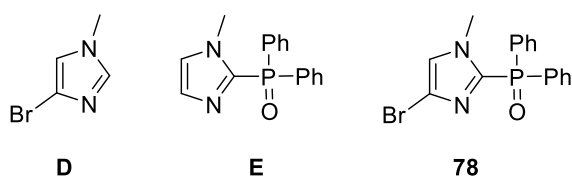


Схема 14

Дальнейшее уменьшение количества исходного вторичного фосфиноксида позволило улучшить соотношение **78/D**. Взаимодействие полученного **78** с избытком Ph₂POH (1.5 экв.), к нашему удивлению, привело к образованию только **79**, в то время как дебромированное побочное соединение **E** не было обнаружено (схема 15). Максимальный выход **79** был достигнут с использованием Pd(OAc)₂ (10 мол. %) и DPEPhos (20 мол. %).

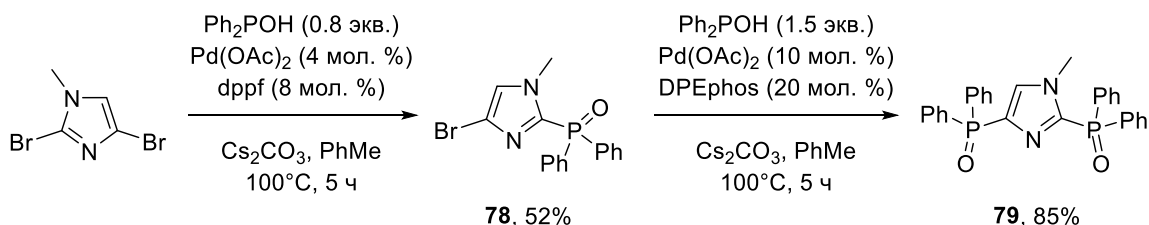


Схема 15

Поведение бромпроизводных хинолина, 1-метилимидазола и тиазола в условиях Pd-катализируемого фосфорилирования характеризуется высокой склонностью к дегалогенированию, скорость которого в значительной степени определяется концентрацией вторичного фосфиноксида. Варьируя указанный параметр удалось получить все целевые соединения с хорошими выходами.

Синтез несимметричных гетероарен- α,α' -диилбис(диорганилфосфиноксидов) – $R_2P(O)HetArP(O)R'_2$

Исследованные закономерности получения бис(фосфиноксидных) производных гетероциклов позволили селективно получать несимметричные соединения, содержащие

две фосфиноксидные группы, в которых заместители на одном атоме фосфоре отличаются от таковых на другом. Один из способов последовательного введения фосфиноксидных групп включает в себя использование дигалогенгетероциклов, содержащих различные по реакционной способности атомы галогена. При проведении первого кросс-сочетания между **QuinBrCl** и Ph_2POH с высоким выходом был получен продукт сочетания по атому хлора **80**, из которого далее был синтезирован несимметричный фосфиноксид **81** (схема 16). Стоит отметить, что ни на одной из стадий побочный процесс дебромирования не протекал.

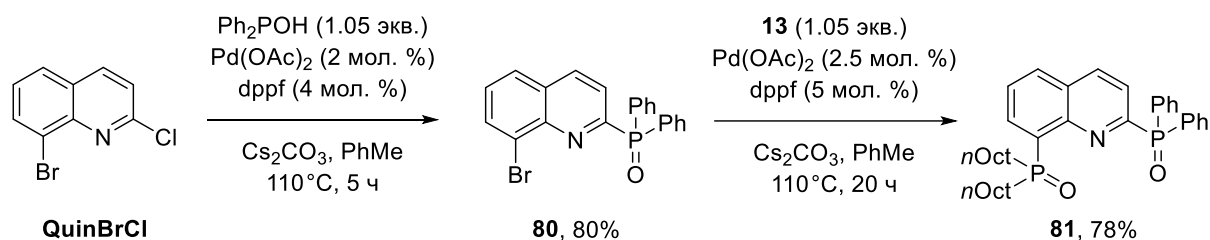


Схема 16

Метод селективного введения двух различных фосфиноксидных групп с выделением промежуточного продукта однократного сочетания также может быть использован для дихлоргетероциклов. На первой стадии в результате взаимодействия между ними и вторичными фосфиноксидами в эквимольном соотношении образовывались нежелательные продукты двойного сочетания. Сокращение количества вторичного фосфиноксида до 0.55 экв. по отношению к исходным дихлоргетероциклам решило данную проблему: соединение **82** было получено с выходом 81% (схема 17). Дальнейшее введение второй фосфиноксидной группы протекало без образования побочных продуктов. В зависимости от того диалкил- или диарилфосфиноксид вводился в реакцию, использовались условия, в которых были получены соответствующие симметричные производные.

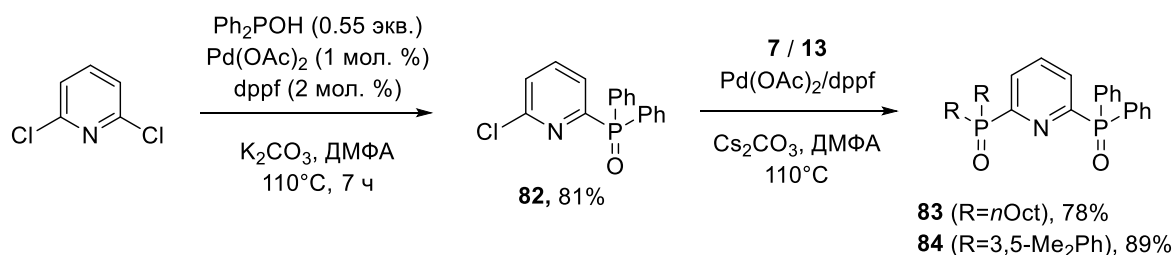
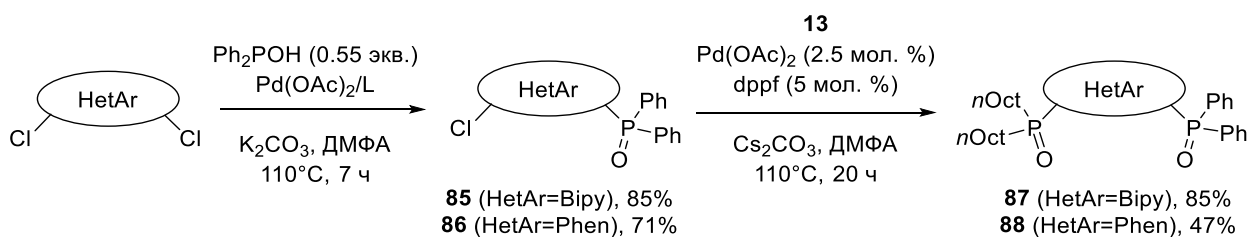
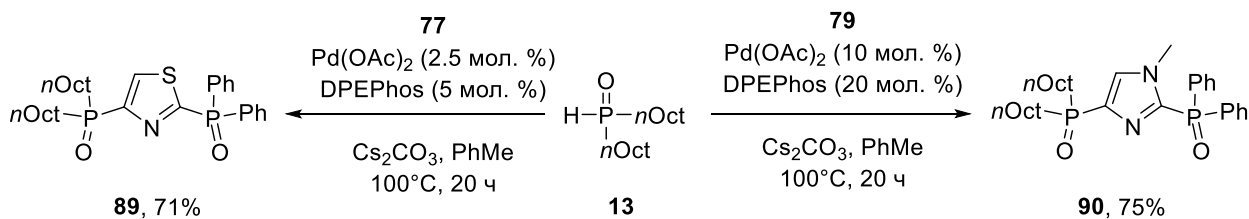


Схема 17

Фосфиноксид **85** был синтезирован в условиях получения соединения **82**, а наилучшие результаты при получении вещества **86** были достигнуты в присутствии DPEPhos (4 мол. %) в качестве фосфинового лиганда (схема 18).



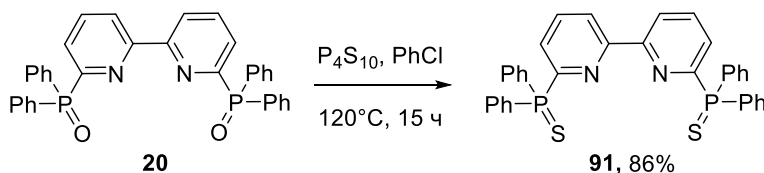
На основе **ThzBr₂** и **ImBr₂** в аналогичных условиях удалось получить несимметричные производные **89** и **90** (схема 19).



Таким образом, двухстадийное Pd-катализируемое кросс-сочетание, в котором на первой стадии используется недостаток вторичного фосфиноксида, является оптимальным синтетическим подходом к несимметричным бис(фосфиноксидам) на основе пиридина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, тиазола и имидазола. Если исходное соединение содержит два разных по природе и реакционной способности атома галогена, то обе стадии по введению фосфиноксидных групп успешно протекают с использованием эквимольного количества вторичного фосфиноксида.

Синтез гетероарен- α,α' -диилбис(диорганилфосфинсульфидов) – **HetAr(P(S)R₂)₂**

Синтез фосфинсульфидов осуществлялся для сравнения их экстракционного поведения с соответствующими оксидами, поэтому оптимальным способом их получения оказалось тионирование фосфиноксидов. При взаимодействии реагента Лоуссона с **20** в кипящем толуоле или хлорбензоле соответствующий фосфинсульфид **91** образовался в следовых количествах, а основными соединениями был соответствующий моносulfид и непрореагировавший исходный фосфиноксид. Увеличение количества реагента Лоуссона и времени реакции не увеличило выход **91**, что, вероятно, связано с разложением данного реагента в условиях реакции. Использование 2 экв. **P₄S₁₀** в хлорбензоле при 120°C позволило получить бис(фосфинсульфид) **91** с высоким выходом (схема 20).



Указанную методику удалось распространить на различные пиридинсодержащие фосфинсульфиды как симметричного, так и несимметричного строения (схема 21). Чуть более низкие выходы наблюдались для соединений со стерически затрудненными заместителями на атоме фосфора (**96**, **99**), в то время как все остальные вещества были получены с высокими выходами.

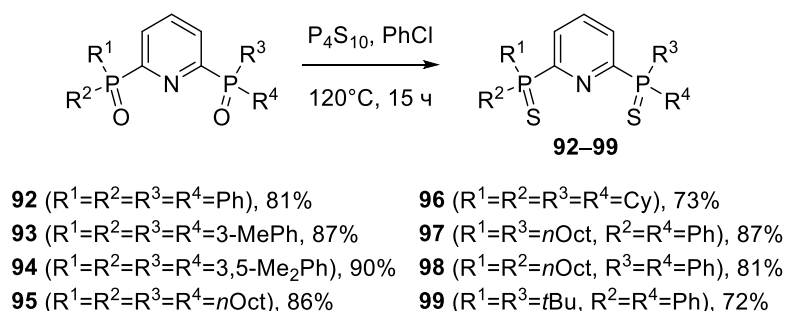


Схема 21

Изучение строения лигандов методом рентгеноструктурного анализа (РСА)

Данные РСА показали, что в кристалле все исследованные фосфиноксидные и фосфинсульфидные соединения не предорганизованы для связывания ионов металла: фосфиноксидные(сульфидные) группы развернуты таким образом, что донорные атомы N и O(S) максимально удалены друг от друга. Кроме того, атомы азота потенциальных тетрадентатных лигандов сближены между собой только в том случае, если их положение закреплено в гетероциклическом фрагменте (1,10-фенантролин, 4,5-диазафлуорен).

Соединение 21. Два пиридиновых кольца (рисунок 3) практически лежат в одной плоскости (угол C-N-N-C составляет 1.35°). Атомы кислорода лежат в плоскости гетероцикла и максимально удалены друг от друга ($10.67 \text{ \AA}$); все четыре фенильных кольца повернуты друг к другу (ближайшие контакты между атомами водорода в *мета*-положениях составляют 2.645 и $2.831 \text{ \AA}$).

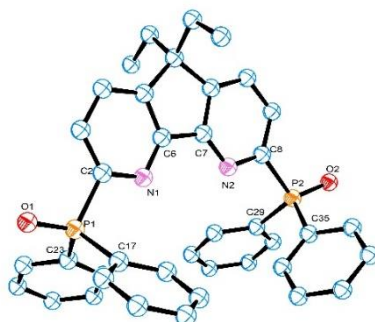


Рисунок 3. Кристаллическая структура лиганда **21**. Атомы водорода опущены для простоты. Термические эллипсоиды приведены для 30% вероятности.

Соединение 66. Гетероарен- α,α' -диилбис((алкил)(арил)фосфиноксиды) были получены в виде смеси диастереомеров в соотношении 1:1. Один из диастереомеров вещества **66** был выделен в индивидуальном виде. Установлено, что он имеет *транс*-конфигурацию (рисунок 4). Геометрия атомов фосфора близка к тетраэдрической, обе P=O группы находятся в анти-конформации по отношению к гетероциклическому кольцу. P–O связь имеет длину 1.485 Å, длина связи C1–P1 составляет 1.828 Å. Расстояние P–C сильно зависит от природы заместителей на атоме фосфора. Например, связь P1–C7 (между фенильным кольцом и атомом фосфора) составляет 1.808 Å, в то время как длина связи P1–C13 (между *трет*-бутильной группой и атомом фосфора) больше и составляет 1.835 Å.

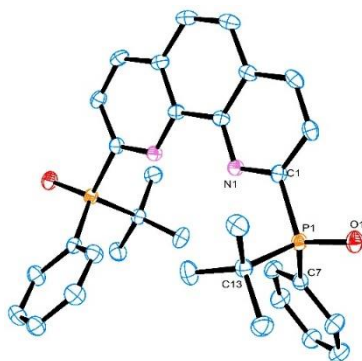


Рисунок 4. Кристаллическая структура *транс*-изомера **66**. Атомы водорода опущены для простоты. Термические эллипсоиды приведены для 30% вероятности.

Соединение 91. Два пиридиновых кольца бипиридинового каркаса лежат в одной плоскости и имеют *анти*-конформацию. Длины связей фосфор–фенил имеют значения 1.811 и 1.815 Å, в то время как связь фосфор–пиридин несколько длиннее (1.840 Å). Связи фосфор–сера имеют длину 1.942 Å, причем они симметрично выходят из плоскости каркаса на 16.91°. Углы C–P–C лежат в интервале 103.80°–107.21°, а углы P–C–N имеют значение 117.10° (рисунок 5).

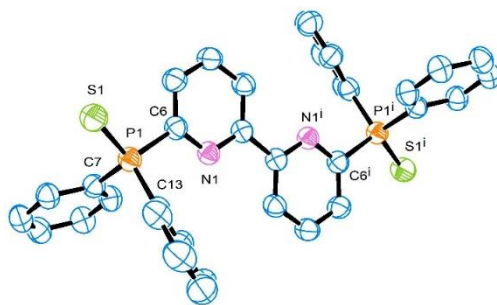


Рисунок 5. Кристаллическая структура лиганда **91**. Атомы водорода опущены для простоты. Термические эллипсоиды приведены для 30% вероятности.

Исследование структуры комплексных соединений 4f-элементов

Для получения данных о взаимодействии третичных фосфиноксидов с ионами металлов, были синтезированы комплексы бис(фосфиноксидных) лигандов с лантаноидами

и изучены их кристаллические структуры. Для этого был выбран лиганд **19**, который вводили во взаимодействие с нитратами всех лантаноидов (кроме радиоактивного прометия) в абсолютном ацетонитриле (схема 22). В результате с высокими выходами были получены 14 комплексов лантаноидов, которые были охарактеризованы методами масс-спектрометрии, ЯМР и элементного анализа.

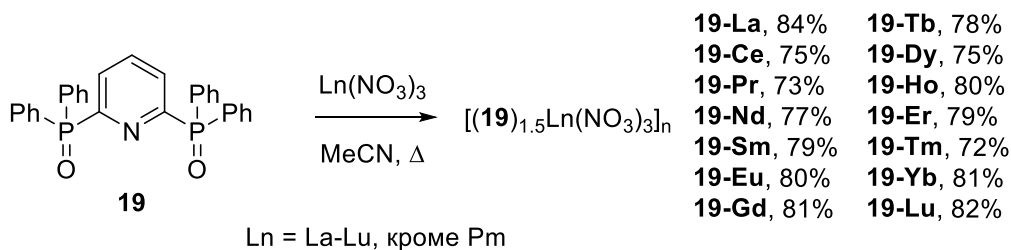


Схема 22

Для **19-Eu** (из ацетонитрильного и нитробензольного растворов) и **19-Lu** (из ацетонитрильного раствора) удалось вырастить монокристаллы. Оказалось, что в кристалле во всех случаях комплекс имеет структуру регулярного полимера (рисунок 6), в котором каждый ион металла связан с тремя фосфиноксидными группами трех лигандов и тремя нитрат-анионами, а каждая единица лиганда – с двумя ионами металла. Таким образом, координационное число иона лантаноида составляет 9, которое является типичным для соединений 4*f*-элементов.

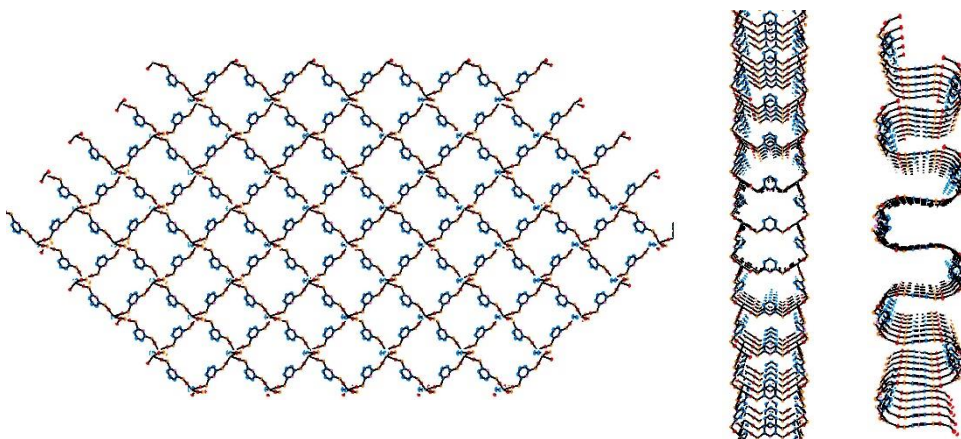
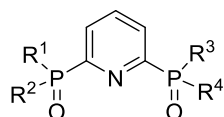


Рисунок 6. Вид кристаллической структуры **19-Lu**. Слева–направо: перпендикулярно кристаллографической плоскости 001, 100, 010. Все атомы водорода, фенильные и нитратные группы опущены для простоты. Термические эллипсоиды приведены для 30% вероятности.

Экстракционные испытания лигандов по извлечению ионов *f*-элементов[†]

Экстракционные свойства всех полученных в работе фосфорорганических соединений были исследованы на примере разделения модельной пары[‡] Am³⁺/Eu³⁺. В результате этих экспериментов были получены коэффициенты распределения для каждого металла (D(Am) и D(Eu)), а также фактор селективности – SF(Am/Eu). Самые высокие факторы селективности наблюдаются у соединений, содержащих фенильный и 3,5-диметилфенильный фрагменты (№1–2, №5, таблица 3).

Таблица 3^а. Результаты экстракции для некоторых пиридинсодержащих бис(фосфиноксидов).



№	Лиганд	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	D(Am)	D(Eu)	SF
1	45			3,5-Me ₂ Ph		2600	100	26
2	47	3,5-Me ₂ Ph	Ph	3,5-Me ₂ Ph	Ph	370	11	34
3	48			4-MeOPh		3000	330	9
4	49			4-MeO-3,5-Me ₂ Ph		378	30	12.6
5	84	3,5-Me ₂ Ph			Ph	380	12	32

^аУсловия экстракции: орг. фаза – 0.001 М лиганда в нитробензоле; вод. фаза – радиометрические количества ²⁴¹Am и ¹⁵²Eu в растворе 3М азотной кислоты.

Одни из лучших значений D(Am) были получены для соединений **45** (№1) и **48** (№3), однако **45** обладает более высокой селективностью.

На рисунке 7 представлено влияние заместителей на атоме фосфора в фосфиноксидной группе пиридинского лиганда на величину D(Am). Самые низкие коэффициенты распределения соответствуют лигандам с циклогексильными (D(Am) ≈ 0,02) и *трет*-бутильными (D(Am) ≈ 0,003) группами; при замене одного алкильного заместителя на фенил D(Am) вырастает на несколько порядков. Интересно, что D(Am) у соединений, содержащих фенильные и октильные заместители, примерно одинаковы. Максимальные значения D(Am) демонстрируют третичные фосфиноксиды с алкилфенильными группами (R=3,5-Me₂Ph): использование четырех таких заместителей на атоме фосфора приводит к увеличению коэффициента распределения америция на два порядка по сравнению с аналогичным соединением, несущим незамещенные фенильные группы. Таким образом, экстракция практически полностью подавляется в случае наличия в пиридинском лиганде стерически затрудненных алкильных групп, однако при переходе к ароматическим

[†] Работа проводилась совместно с сотрудниками кафедры радиохимии Химического факультета МГУ.

[‡] Разделение америция с лантаноидами является обязательным условием его дальнейшего использования в качестве компонента топлива. Наибольшую сложность представляет отделение европия – аналога америция из 4*f*-ряда.

аналогам, в особенности к соединениям с 3,5-диметилфенильными заместителями, $D(\text{Am})$ значительно увеличивается.

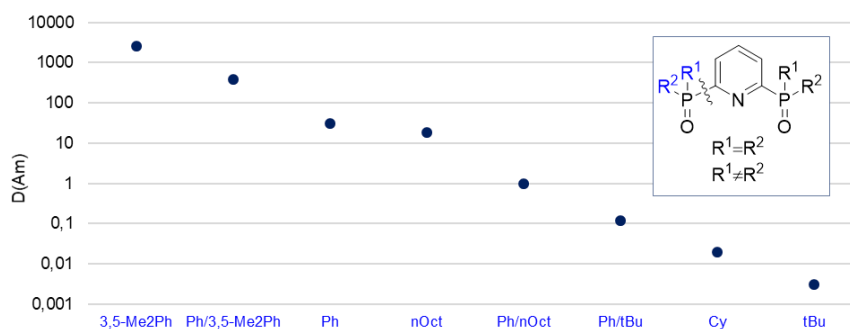


Рисунок 7. Зависимость $D(\text{Am})$ от природы заместителя на атоме фосфора в фосфиноксидной группе.

Соединения на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина обладали на порядок худшими экстракционными свойствами по сравнению с пиридиновыми аналогами. У всех бипиридинсодержащих лигандов $D(\text{Am})$, $D(\text{Eu}) < 1$, селективность при этом также низкая ($\text{SF} \approx 1$). Вещества на основе 1,10-фенантролина имели более высокую (по сравнению с 2,2'-бипиридином) эффективность извлечения металлов ($D(\text{Am}) = 10\text{--}40$), но такую же низкую селективность ($\text{SF} = 1\text{--}2$).

Синтезированные фосфинсульфидные лиганды были протестированы в тех же условиях (таблица 4). При экстракции из 3М HNO_3 соединения с октильными группами (№1–3) имели высокую эффективность извлечения металлов ($D \sim 10^2$); для бис(фосфинсульфидов) **91–94**, **96**, **99** $D < 1$. Лиганды **95** и **98** проявляли селективность по отношению к Eu ($\text{SF} < 1$) в отличие от **97** ($\text{SF} \approx 1$). При экстракции из раствора 3М NH_4NO_3 наблюдалась инверсия селективности ($\text{SF}(\text{Am}/\text{Eu}) < 1$) практически у всех лигандов. Следует отметить, что это первый пример инверсии селективности в паре Am/Eu при замене заместителей при атоме фосфора.

Таблица 4^а. Результаты экстракции для некоторых пиридин содержащих бис(фосфинсульфидов).

№	Лиганд	R^1	R^2	R^3	R^4	3М HNO_3			3М NH_4NO_3		
						$D(\text{Am})$	$D(\text{Eu})$	SF	$D(\text{Am})$	$D(\text{Eu})$	SF
1	95		$n\text{Oct}$			283	504	0.6	88	112	0.8
2	97	Ph	$n\text{Oct}$	Ph	$n\text{Oct}$	657	385	1.7	165	159	1
3	98		$n\text{Oct}$		Ph	375	564	0.7	140	204	0.7

^аУсловия экстракции: орг. фаза – 0,01 М лиганда в 1-нитро-3-(трифторметил)бензоле; вод. фаза – радиометрические количества ^{241}Am и ^{152}Eu в 3М HNO_3 или 3М NH_4NO_3 .

Экстракционные испытания показали, что N,O-донорные соединения на основе пиридина, в отличие от N,S-донорных аналогов, являются перспективными экстрагентами, так как высокоселективно связывают актиниды в присутствии лантаноидов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан удобный, универсальный и масштабируемый подход к синтезу новых третичных фосфиноксидов, содержащих как арильные, так и гетероарильные (пиридина, пиримидина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, 4,5-диазафлуорена, хинолина, имидазола, тиазола) фрагменты на основе реакции Pd-катализируемого фосфорилирования. Изучены закономерности протекания указанного превращения и найдены оптимальные условия для синтеза целевых соединений.
2. Обнаружено, что для бромпроизводных хинолина, 1-метилимидазола и тиазола проведение каталитического фосфорилирования осложняется побочным процессом дебромирования. Найдено, что значительное влияние на скорости конкурирующих процессов оказывает концентрация вторичного фосфиноксида.
3. Предложен синтетический подход к несимметричным бис(фосфиноксидам) на основе хинолина, пиридина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, тиазола и имидазола. Показана возможность последовательного введения фосфиноксидных групп; оптимизированы условия однократного кросс-сочетания для диалогенидов.
4. Синтезированы новые третичные бис(фосфинсульфиды) на основе пиридина и 2,2'-бипиридина, показано, что для получения этих соединений оптимальным тионирующим агентом является декасульфид тетрафосфора, а не реагент Лоуссона.
5. Синтезированы комплексы всех (кроме Pm) лантаноидов с пиридин-2,6-диилбис(дифенилфосфиноксидом). Получены рентгеноструктурные данные, указывающие на их полимерное строение в кристалле.
6. Для всех бис(диорганилфосфинхалькогенидов), синтезированных в ходе работы, проведены экстракционные испытания по извлечению модельной пары Am/Eu. Получены данные по коэффициентам распределения и селективности: N,O-донорные экстрагенты показали высокую селективность к актинидам в присутствии лантаноидов, в то время как для N,S-донорных аналогов наблюдалась инверсия селективности в паре Am/Eu.

Основные результаты работы изложены в публикациях:

Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ:

1. **Zakirova G.G.**, Mladentsev D.Yu., Borisova N.E. Synthesis of chelating tertiary phosphine oxides via palladium-catalysed C–P bond formation // *Tetrahedron Lett.* – **2017.** – Т. 58, № 35. – С. 3415-3417. Impact Factor – 2.259.
2. **Zakirova G.G.**, Mladentsev D.Yu., Borisova N.E. Palladium-Catalyzed C–P Cross-Coupling between (Het)aryl Halides and Secondary Phosphine Oxides // *Synthesis.* – **2019.** – Т. 51, № 11. – С. 2379-2386. Impact Factor – 2.867.
3. **Zakirova G.G.**, Matveev P.I., Mladentsev D.Yu., Evsiunina M.V., Tafeenko V.A., Borisova N.E. N,S-containing soft ligands for extractive separation of f-metals: synthesis and unexpected inverse selectivity // *Mendeleev Commun.* – **2019.** – Т. 29, № 4. – С. 463-465. Impact Factor – 2.010.
4. Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G., **Zakirova G.G.**, Petrov V.G., Belova E.V., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. First phosphine oxide-based extractant with high Am/Cm selectivity // *Dalton Trans.* – **2019.** – Т. 48, № 8. – С. 2554-2559. Impact Factor – 4.052.
5. Bhattacharyya A., Ansari S.A., Matveev P.I., **Zakirova G.G.**, Borisova N.E., Petrov V.G., Sumyanova T., Verma P.K., Kalmykov S.N., Mohapatra P.K. Unfolding the complexation and extraction of Am³⁺ and Eu³⁺ using N-heterocyclic aromatic diphosphonic acids: a combined experimental and DFT studies // *Dalton Trans.* – **2019.** – Т. 48, № 43. – С. 16279-16288. Impact Factor – 4.052.

Другие публикации:

6. **Закирова Г.Г.**, Борисова Н.Е. Синтез новых N2-донорных лигандов на основе 2,2'-бипиридилов содержащих 3,3'-мостиковую группу // *Кластер конференций «Оргхим-2016». Сборник тезисов докладов.* Санкт-Петербург. 27 июня – 1 июля 2016. – С. 105.
7. **Закирова Г.Г.**, Матвеев П.И. Синтез новых N,N',O,O' – тетрадентатных донорных экстрагентов для РЗЭ // *XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017». Сборник тезисов докладов.* Москва. 10-14 апреля 2017. – С. 536.
8. **Закирова Г.Г.**, Борисова Н.Е. Разработка метода синтеза новых лигандов на основе ароматических гетероциклов, содержащих фосфиноксидные группы // *XX Всероссийская молодежная школа-конференция по органической химии. Сборник тезисов докладов.* Казань. 18-21 сентября 2017. – С. 36.
9. **Zakirova G.G.**, Borisova N.E. Development of synthetic method for preparation of heterocycle-based bis(phosphine oxides) // *XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Сборник тезисов докладов.* Нижний Новгород. 2-6 октября 2017. – С. Y27.
10. Borisova N.E., **Zakirova G.G.**, Bakaev. S., Kharcheva A.V., Matveev P.I., Patsaeva S.V., Kalmykov S.N. Diphosphine oxide bearing pyridines as chelating ligands for f-elements // *XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Сборник тезисов докладов.* Нижний Новгород. 2-6 октября 2017. – С. O65.
11. **Закирова Г.Г.**, Матвеев П.И., Борисова Н.Е. Новые гетероциклические хелатирующие лиганды, содержащие фосфиноксидные группы: синтез и экстракционные испытания // *4^{ая} Зимняя конференция молодых ученых по органической химии «WSOC-2018». Сборник тезисов докладов.* Красновидово. 19-23 января 2018. – С. 102.
12. **Закирова Г.Г.** Новые гетероциклические экстрагенты для f-элементов // *XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018». Сборник тезисов докладов.* Москва. 9-13 апреля 2018. – С. 585.

13. Borisova N.E., Matveev P.I., **Zakirova G.G.** Polydentate phosphin oxide-bearing N-heterocycles as extractants for f-elements // *18th Radiochemical Conference. Сборник тезисов докладов. Mariánské Lázně (Чехия). 13-18 мая 2018.* – С. 99.
14. Matveev P.I., Borisova N.E., Petrov V.G., Ivanov A.V., **Zakirova G.G.**, Mohapatra P.K., Ansari S.A., Bhattacharyya A., Kalmykov S.N. New N- and PO-Containing Ligands with Phenanthroline and Pyridine Structure for An(III)/Ln(III) Separation // *Eighth Biennial Symposium on "Emerging Trends in Separation Science and Technology". Сборник тезисов докладов. Гоа (Индия) 2018.* 22-26 мая 2018. – С. 145.
15. **Zakirova G.G.**, Matveev P.I., Borisova N.E., Kalmykov S.N. New heterocyclic chelating ligands contained bis(phosphine oxides) groups as reagents for extraction: synthesis and study of properties // *19th Tetrahedron Symposium. Сборник тезисов докладов. Riva del Garda (Италия). 26-29 июня 2018.* – С. P3.32.
16. **Zakirova G.G.**, Ivanov A.V., Borisova N.E., Matveev P.I. "Hard-and-soft" polydentate pyridines as extractants for f-elements // *43rd International Conference on Coordination Chemistry. Сборник тезисов докладов. Сендай (Япония). 30 июля - 4 августа 2018.* – С. 121.
17. Андреади Н.Г., Матвеев П.И., Митрофанов А.А., Борисова Н.Е., **Закирова Г.Г.**, Петров В.Г., Белова Е.В., Калмыков С.Н., Мясоедов Б.Ф. Жидкостная экстракция An(III) и Ln(III) N-гетероциклическими фосфиноксидами // *IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018». Сборник тезисов докладов. Санкт-Петербург. 17–21 сентября 2018.* – С. 78.
18. **Закирова Г.Г.**, Сумянова Ц.Б., Борисова Н.Е. Синтез новых N,Y (Y=O,S)-донорных лигандов на основе азотистых гетероциклов // *"Динамические процессы в химии элементоорганических соединений". Сборник тезисов докладов. Казань. 6-9 ноября 2018.* – С.97.
19. **Закирова Г.Г.**, Матвеев П.И. Новые фосфинсульфидные лиганды для разделения ионов f-элементов // *XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019». Сборник тезисов докладов. Москва. 8-12 апреля 2019.* – С. 557.
20. Sumyanova Ts. B., Borisova N.E., **Zakirova G.G.**, Korotkov L.A. Structure and stability of the complexes of N-heterocyclic diphenylphosphine oxides with 4f-elements // *The Fifth International Scientific Conference "Advances In Synthesis And Complexing". Сборник тезисов докладов. Москва. 22-26 апреля 2019.* – С. 35.
21. Matveev P.I., Petrov V.G., Andreadi N.G., Borisova N.E., **Zakirova G.G.**, Belova E.V., Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. New pyridine-based phosphine oxides for liquid extraction of Am(III), Cm(III) and Ln(III) // *The Seventh International Conference on Radiation in Various Fields of Research. Сборник тезисов докладов. Herceg Novi (Черногория). 10-14 июня 2019.* – С. 411.

Автор выражает благодарность и признательность: научному руководителю с.н.с., к.х.н. Борисовой Наталье Евгеньевне за предоставление интересной и междисциплинарной темы исследования и помощь в проведении работы, к.х.н. Матвееву Петру Игоревичу за проведение экстракционных экспериментов, к.х.н. Тафеенко Виктору Александровичу за проведение рентгеноструктурного анализа, к.х.н. Иванову Алексею Владимировичу и к.х.н. Гулюкиной Наталье Сергеевне за полезные замечания по оформлению текста работы, Младенцеву Дмитрию Юрьевичу за регистрацию спектров ЯМР и ценные обсуждения результатов работы, родным и близким за поддержку на протяжении всех этапов исследования.