

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Міністерство освіти і науки України  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ВАЩЕНКО ОЛЕКСАНДР ВІТАЛІЙОВИЧ**

УДК 541.49+546.791.6-381+547.792

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ УРАНІЛ-ІОНУ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ  
1,2,4-ТРИАЗОЛІВ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ підпис, ініціали та прізвище здобувача

Науковий керівник, доктор хімічних наук, професор Лампека Р.Д.

Ващенко О.В. Координаційні сполуки ураніл-іону на основі похідних 1,2,4-триазолу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Міністерство освіти і науки України. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Міністерство освіти і науки України – Київ, 2017.

Дисертаційна робота присвячена синтезу, встановленню будови та вивченню фізико-хімічних властивостей координаційних сполук ураніл-іону з похідними 3,5-дизаміщених 1,2,4-триазолів. Вперше синтезовано та охарактеризовано 24 координаційні сполуки уранілу з рядом нових органічних триазольмісних сполук як лігандів. Для синтезу триазольного гетероциклу було обрано метод ацилювання гідразидів карбонових кислот іміноестерами з подальшою внутрішньо-молекулярною циклізацією отриманих амідразонів в 1,2,4-триазоли. Комплексні сполуки було отримано шляхом реакції отриманих лігандів з нітратом або ацетатом уранілу з подальшою кристалізацією КС уранілу з реакційної суміші. Встановлена молекулярна та кристалічна структура 7 комплексних та 1 органічної сполуки. Фізико-хімічні властивості отриманих сполук досліджені методами ІЧ, УФ,  $^1\text{H}$  ЯМР та  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопії, мас-спектрометрії та елементного аналізу.

Методом  $^1\text{H}$  ЯМР встановлено, що найбільш стабільними у розчині є комплекси з лігандами, що містять у своєму складі гідроксифенільні та карбоксиметильні групи. Наявність амінометильних та гідроксиметильних замісників у триазолах веде до утворення комплексів, які повністю дисоціюють на складові частини у розчині ДМСО, що пояснюється низькою міцністю координаційного зв'язку  $\text{U}^{\text{IV}}\text{NH}_2$  та  $\text{U}^{\text{IV}}\text{OH}$ .

Виявлено основні закономірності координації триазольних лігандів ураніл-іоном: три-, тетра-, пентадентатні ліганди утворюють моноядерні комплекси, за виключенням 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолів, що схильні утворювати з ураніл-іоном біядерні комплекси; для пента- та гексадентатних лігандів характерне

утворення нейтральних комплексів, що у випадку лігандів з одним кислим протоном також забезпечується депротонуванням триазольного гетероциклу; у випадку чотиритриазольних лігандів донорні атоми одного із замісників у 3-му або 5-му положенні не координуються ураніл-іоном; карбоксильна група у випадку три- та чотиридентатних триазолілоцтових кислот може координуватися бідентатно-містково з утворенням координаційних полімерів (для тридентатних лігандів) або біядерних комплексів (для чотиридентатних лігандів).

На прикладі комплексів з 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолами досліджено координацію ураніл-іону на флуоресценцію молекул лігандів. Встановлено, що синтезовані комплексні сполуки, проявляють інтенсивну флуоресценцію навіть у розбавлених розчинах ( $C < 10^{-5}$  М/л), що свідчить про перспективність використання 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолів як аналітичних реагентів на ураніл-іон.

Показано, що для синтезу комплексів триазолілоцтових кислот можна використовувати відповідні естери, які *in situ* піддаються реакції гідролізу. Досліджено взаємодію ураніл-іону з естерами триазолілоцтових кислот, запропоновано схему реакцій їх гідролізу та їх подальшого комплексоутворення. Показана ключова роль ураніл-іону в процесі гідролізу естерів триазолілоцтових кислот. Встановлено, що у випадку чотиритриазольних лігандів естерна група не гідролізує, оскільки не приймає участь в утворенні комплексних зв'язків з ураніл-іоном.

Запропоновано метод синтезу ліпофільного ліганду на основі диестеру тритриазолілдиоцтової кислоти, який полягає в алкілюванні триазольного гетероциклу хлоралканами, та показано можливість його використання як екстрагента ураніл-іону з водних розчинів. Розглянуто перспективність розробки нових екстрагентів на основі похідних 1,2,4-триазолів.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, ураніл-іон, ЯМР-спектроскопія, флуоресценція, гідроліз, екстракція.

## SUMMARY

Vashchenko O.V. Coordination compounds of uranyl ion with 1,2,4-triazole derivatives. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Chemical Sciences in specialty 02.00.01 – Inorganic Chemistry. Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine. Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine. – Kyiv, 2017.

The dissertation is dedicated to the synthesis of coordination compounds of uranyl ion with derivatives of 3,5-disubstituted 1,2,4-triazoles and investigation of their structure and physico-chemical properties. 24 New complexes of uranyl ion with triazole-containing compounds as ligands have been synthesized and characterized. 1,2,4-Triazole heterocycle was obtained by acylation of hydrazides of carboxylic acids with iminoesters with further intramolecular cyclization of corresponding amidrazones into triazoles. Uranyl complexes were obtained by reactions of triazole ligands with uranyl nitrate or acetate with further crystallization of coordination compounds from the reaction mixtures. The molecular and crystal structures of 7 complexes and 1 organic compound were established. Physico-chemical properties of the obtained compounds were investigated by means of IR, UV,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis.

Using  $^1\text{H}$  NMR technique, it was found that complexes of carboxymethyl- and phenol-substituted ligands are most stable in solution. Interaction of uranyl salts with aminomethyl- and hydroxymethyl substituted triazole ligands leads to the formation of complexes that are completely dissociated in a DMSO solution which is due to the low strength of the coordination bonds  $\text{U}\cdots\text{NH}_2$  and  $\text{U}\cdots\text{OH}$ .

Key features of interaction between triazole based ligands and uranyl ion were found: tri-, tetra-, pentadentate ligands form mononuclear complexes with uranyl ion, with the exception of 3-hydroxymethyl-1,2,4-triazole complexes, which are prone to formation of binuclear complexes; for penta- and hexadentate ligands formation of neutral complexes with uranyl ion is characteristic, which in the case of ligands containing one acidic proton is also provided by deprotonation of the triazole heterocycle; the donor atoms in one of the substituents in the 3rd or 5th position of

tetratriazole ligands are not coordinated by uranyl ion; in complexes of tri- and tetradentate triazolylacetic acids, carboxylic group can be bidentately-coordinated bridging which leads to form coordination chain (in cases of tridentate ligands) or binuclear complexes (in cases of tetradentate ligands).

Fluorescence of complexes of uranyl ion with 3-(2-pyridyl)-5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazoles to uranyl ion was investigated. Obtained uranyl complexes have strong fluorescence even in diluted ( $C < 10^{-5}$  mol/l) solutions and rather promising for the use of triazole ligands as analytical reagents for the determination of uranyl ion compounds by fluorescence spectroscopy.

Reactions of uranyl salts and triazolylacetic acids esters were investigated. Complexes of uranyl ion with triazolylacetic acids were obtained from corresponding esters which can be hydrolyzed *in situ*. It was shown that in uranyl-catalyzed hydrolysis of esters uranyl ion plays key role. In cases of ligands with four triazole heterocycles, ester group does not hydrolyze since it does not form coordination bonds with uranyl ion.

Method of synthesis of lipophilic ligand based on triazole heterocycle alkylation with the alkyl chlorides and was shown to be possibly useful for extraction of uranyl ion from water solutions. The prospects of development of new 1,2,4-triazole-based uranyl extractants were discussed.

**Keywords:** 1,2,4-triazole, uranyl ion, NMR spectroscopy, fluorescence, hydrolysis, extractions

#### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Хоменко Д.М. Синтез и исследование 5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолилацетата уранила / Д.М.Хоменко, Р.О. Дорошук, О.В. Ващенко, Р.Д. Лампека // Український Хімічний журнал. – 2014. – 80(12). – С. 83–86.
2. Ващенко О.В. Вивчення взаємодії ураніл-йону з етиловим естером 1,2,4-триазолілдиоцтової кислоти / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // Доповіді Національної академії наук України. – 2015. – 4. – С. 99–104.
3. Ващенко О. Синтез та дослідження уранільного комплексу з

дианіоном 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазолу / О. Ващенко, Д. Хоменко, Р. Дорошук, Р. Лампека // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2015. – 1(51). – С. 11–13.

4. Vashchenko O.V. New coordination compounds of uranyl ion with 3-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole and its derivatives: synthesis and investigation of spectral properties / O.V. Vashchenko, D.M. Khomenko, R.O. Doroschuk, R.D. Lampeka // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2015. – 3(2). – P. 109–114.

5. Vashchenko O. Crystal structure of aqua-(nitrate- O)dioxido{2-[3-(pyridin-2-yl- N)-1H-1,2,4-triazol-5-yl-N4]phenolato-O}uranium(VI) acetonitrile monosolvate monohydrate / O. Vashchenko, I. Raspertova, V. Dyakonenko, S. Shishkina, D. Khomenko, R. Doroschuk, R. Lampeka // ActaCryst. - 2016. – E72. – P. 111–113.

6. Ващенко А.В. Строение и люминесцентные свойства комплексов уранил-иона с производными 3-(2-гидроксифеніл)-5-(2-пиридил)-1,2,4-триазола / А.В. Ващенко, Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорошук, О.В. Севериновская, В.С. Старова, В.В. Трачевский, Р.Д. Лампека // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2016. – 52(1). – С. 34–39.

7. Хоменко Д.Н. Синтез и исследование новых производных 1,2,4-триазолилуксусных кислот / Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорошук, А.В. Ващенко, Р.Д. Лампека // Химия гетероциклических соединений. – 2016. – 52(6). – С. 402–408.

8. Ващенко О. Дослідження взаємодії ураніл-іону з естерами 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот / О. Ващенко, І. Росомаха, Д. Хоменко, Р. Дорошук, Р. Лампека // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2016. – 52. – С. 20–24.

9. Ващенко О.В. Дослідження взаємодії естерів 5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-політриазолілоцтових кислот з ураніл-іоном / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, І.В. Распертова, Р.Д. Лампека // Доповіді Національної академії наук України. – 2017. – 3. – С. 56–62.

10. Ващенко О.В. Синтез та дослідження координаційних сполук ураніл-іону з похідними 1,2,4-триазолу / О. В. Ващенко // VI Всеукраїнська наукова

конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (ХКЧ'14), 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна. – Харків, Україна. – 2014. – С. 33.

11. Павлівська Ю.А. Флуоресцентні властивості комплексів уранілу з похідними 1,2,4-триазолу / Ю.А. Павлівська, А.В. Ващенко // Київська конференція з Аналітичної хімії: сучасні тенденції 2014, 9-12 червня 2014 року: тези доповідей – КНУ ім. Т. Шевченка. – Київ, Україна. – 2014 – С. 58.

12. Ващенко О.В. Синтез та дослідження координаційних сполук уранілу з похідними 1,2,4-триазолу / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // XIX Українська конференція неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня 2014 р.: збірник тез доповідей. – Одеса, Україна. – 2014. – С. 33.

13. Ващенко О.В. Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей координаційних сполук уранілу з похідними 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолів / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // VII всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2015” (ХКЧ'15), 20-22 квітня, тези доповідей. – Харків, Україна. – 2015. – С. 20.

14. Ващенко О.В. Синтез та дослідження нових сполук класу 1,2,4-триазолоцтових кислот / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // Матеріали VI Української конференції “Домбровські хімічні читання-2015”, 22-25 вересня 2015 року, м.Чернівці, Україна. – 2015. – С. 106.

15. Ващенко О.В. Синтез нових координаційних сполук уранілу на основі похідних 1,2,4-триазолу / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // Шістнадцята Міжнародна Конференція Студентів та Аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 20-22 травня 2015 року, Збірка тез доповідей. – Київ, Україна. – 2015. – С. 7.

16. Павлівська Ю.А. Комплекси уранілу з похідними 1,2,4-триазолу як люмінесцентні біомаркери / Ю.А. Павлівська, А.В. Ващенко, В.С. Старова // Шістнадцята Міжнародна Конференція Студентів та Аспірантів “Сучасні

проблеми хімії”, 20-22 травня 2015 року, Збірка тез доповідей. – Київ, Україна. – 2015. – С. 60.

17. Ващенко О.В. Синтез та дослідження нових координаційних сполук ураніл-іону на основі похідних 2-дигідроксифеніл-1,2,4-триазолів / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання”, 24-27 травня 2015 р. – Львів, Україна. – 2015. – С. 78.

18. Vaschenko O.V. Synthesis and study of new coordination compounds of uranyl ion with 1,2,4-triazole derivatives / O.V. Vaschenko, D.M. Khomenko, R.O. Doroschuk, R.D. Lampeka // VIII<sup>th</sup> International chemistry conference “Kyiv-Toulouse”, 1-4 June 2015. – Toulouse, France. – 2015. – P. 120.

19. Vashchenko O.V. Synthesis and study of coordination compounds of uranyl ion with 1,2,4-triazole derivatives / O.V. Vashchenko // XVIII Наукова молодіжна конференція “Проблеми та досягнення сучасної хімії” ЗБІРНИК ТЕЗ ДОПОВІДЕЙ, Київ, ТОВ НВП “Інтерсервіс”, 17-20 травня 2016 р. – Одеса, Україна. – 2016. – С. 22.

20. Ващенко О.В. Координаційні сполуки ураніл-іону на основі похідних 1,2,4-триазолу / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 18-20 травня 2016 року, збірка тез доповідей. – Київ, Україна. – С. 10.

21. Vaschenko O.V. Synthesis and study of new coordination compounds of uranyl ion with 1,2,4-triazole derivatives / O.V. Vaschenko, D.M. Khomenko, R.O. Doroschuk, R.D. Lampeka // IX<sup>th</sup> International Chemistry Conference “Kyiv-Toulouse” dedicated to the 100<sup>th</sup> anniversary of Fedir Babichev. Materials of reports and performances. 4-9 June 2017. – Kyiv, Ukraine. – 2017. – P. 116.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ.....	14
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ.....	24
1.1 Загальні положення хімії урану.....	24
1.2 Координаційна хімія ураніл-іону у водних розчинах.....	24
1.3 Координаційна хімія ураніл-іону в неводних розчинах.....	25
1.3.1 Координаційні сполуки ураніл-іону на основі нейтральних та аніонних O-донорних лігандів.....	26
1.3.2 Координаційна хімія ураніл-іону з O,N-донорними лігандами..	32
1.3.3 Координаційна хімія ураніл-іону з N-донорними лігандами.....	36
1.4 Практичне застосування комплексів ураніл-іону.....	37
1.4.1 Флуоресцентні властивості сполук ураніл-іону.....	37
1.4.2 Каталітичні та адсорбційні властивості комплексних сполук уранілу.....	38
1.4.3 Взаємодія ураніл-іону з біомолекулами.....	40
1.4.4 Використання уранільних комплексів з органічними лігандами для зв'язування та екстракції ураніл-іону в процесах переробки ядерного палива.....	42
1.5 Координаційна хімія 1,2,4-триазолу.....	44
1.5.1 Особливості координації 1,2,4-триазольного гетероциклу.....	44
1.5.2 Координаційні сполуки похідних 3-(2-піридил)-1,2,4- триазолів.....	45
1.5.3 Координаційні сполуки похідних 2-гідроксифеніл-1,2,4- триазолів.....	48
1.6 Висновки та постановка задачі дослідження.....	49
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА: ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА СИНТЕЗ ЛІГАНДІВ І КОМПЛЕКСІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	50

	10
2.1 Вихідні речовини та фізичні методи дослідження отриманих сполук.....	50
2.2 Синтез симетричних та несиметричних 3,5-дизаміщених-1,2,4-триазолів.....	51
2.2.1 Методики синтезу лігандів $H_2L^1 - L^5$ .....	54
2.3 Синтез симетричних $O,N_x,O$ та $N,N_x,N$ -донорних лігандів, що містять 2-4 триазольні гетероцикли.....	56
2.3.1 Методики синтезу лігандів $H_nL^{6-15}$ .....	57
2.4 Синтез симетричних $O,N_x,O$ та $O,N_x,N$ -донорних лігандів, що містять 2-4 триазольні гетероцикли.....	60
2.4.1. Методики синтезу лігандів $H_nL^{16-34}$ .....	62
2.5 Синтез координаційних сполук ураніл-іону з лігандами $H_nL^{1-10,12-21,24-32}$ .....	68
2.6 Синтез $N,N',N''$ -трибензилтритриазоліл-диоцтової кислоти та її уранільного комплексу.....	75
2.7 Короткі висновки.....	76
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ 3,5-ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛІВ.....	77
3.1 Таутомерія похідних 3,5-заміщених 1,2,4-триазолів.....	77
3.2 Особливості ЯМР та ІЧ спектрів синтезованих лігандів.....	80
3.3 Будова диетилового естеру 1,2,4-триазолілдиоцтової кислоти в кристалічному стані та в розчині.....	82
3.4 Основні закономірності взаємодії похідних 1,2,4-триазолу з ураніл-іоном.....	84
3.5 Взаємодія 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолів з ураніл-іоном.....	86
3.6 Взаємодія 3,5-ди(амінометил)-1,2,4-триазолів з ураніл-іоном.....	90
3.7 Короткі висновки.....	85

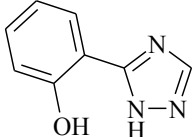
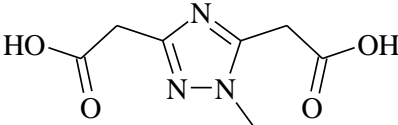
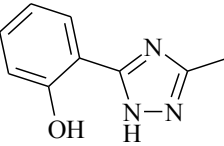
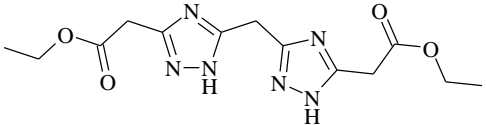
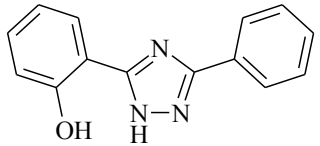
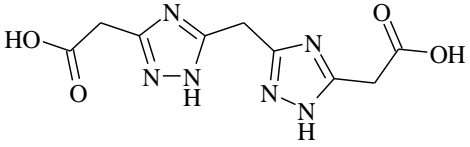
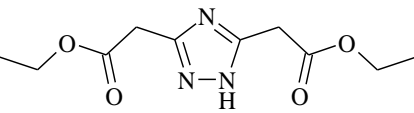
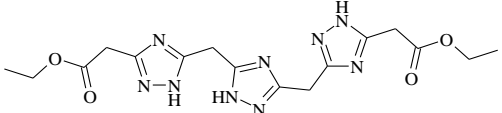
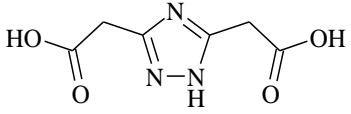
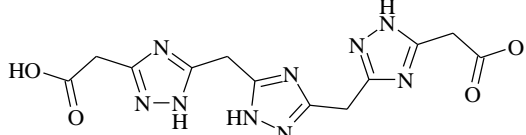
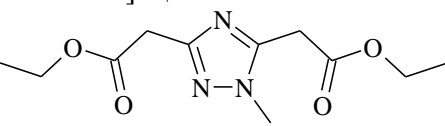
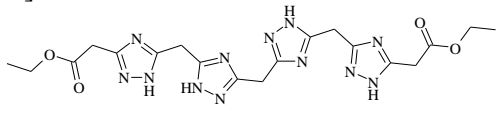
РОЗДІЛ 4. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ УРАНІЛУ З О,N-, О,N <sub>x</sub> ,O- ТА О,N <sub>x</sub> ,N-ДОНОРНИМИ ПОХІДНИМИ 2-ГІДРОКСИФЕНІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ.....	93
4.1 Комплексні сполуки уранілу з 5-заміщеними похідними 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу.....	93
4.2 Комплексні сполуки уранілу з О,N,N-донорними лігандами, похідними 3-(2-гідроксифеніл)-5-(2-піридил)-1,2,4-триазолів.....	96
4.2.1 Спектроскопічні дослідження комплексних сполук уранілу з H <sub>2</sub> L <sup>27</sup> та H <sub>3</sub> L <sup>28</sup> .....	97
4.2.2 Дослідження флуоресцентних властивостей H <sub>2</sub> L <sup>27</sup> і H <sub>3</sub> L <sup>28</sup> та їх комплексів з ураніл-іоном.....	101
4.2.3 LDI-мас-спектрометричні дослідження комплексів уранілу з H <sub>2</sub> L <sup>27</sup> та H <sub>3</sub> L <sup>28</sup> .....	103
4.2.4 Рентгеноструктурний аналіз комплексу [(UO <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> )(HL <sup>28</sup> )(H <sub>2</sub> O)](CH <sub>3</sub> CN)(H <sub>2</sub> O).....	106
4.2.5 <sup>1</sup> H ЯМР спектроскопічне дослідження комплексних сполук уранілу з H <sub>4</sub> L <sup>29</sup> та H <sub>5</sub> L <sup>30</sup> .....	108
4.3 Комплекси ураніл-іону з О,N,O-донорними лігандами – біс-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолами.....	112
4.3.1 ЯМР спектроскопічне дослідження комплексів [UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)](CH <sub>3</sub> OH) та [UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )](CH <sub>3</sub> OH).....	111
4.3.2 Рентгеноструктурний аналіз комплексів [UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> )(DMF)](DMF) <sub>3</sub> та [UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>10</sup> )](DMF)(H <sub>2</sub> O).....	113
4.4 Комплекси ураніл-іону з несиметричними О,N,O-донорними лігандами – 3-(2-гідроксифеніл)-5-гідроксиметил-1,2,4-триазолами.....	117
4.4.1 Спектроскопічні дослідження комплексів уранілу з гідроксифенілтриазолами.....	118
4.4.2 Рентгеноструктурний аналіз [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (HL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ](CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> та [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> ](DMF) <sub>4</sub> .....	120

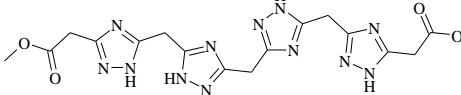
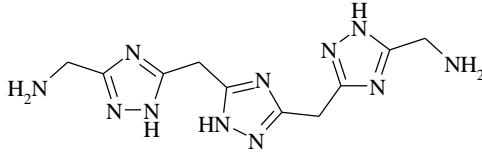
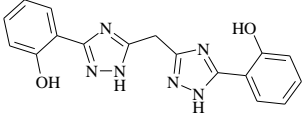
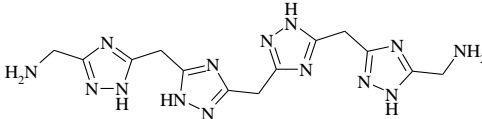
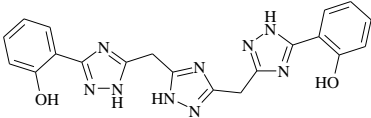
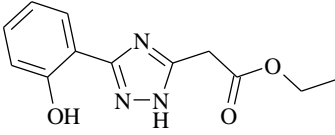
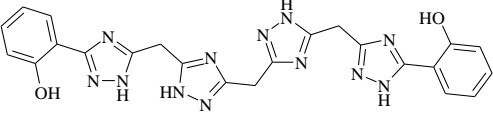
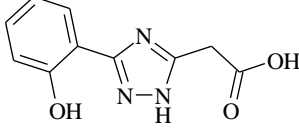
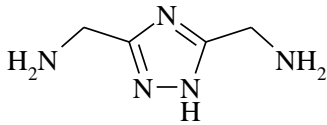
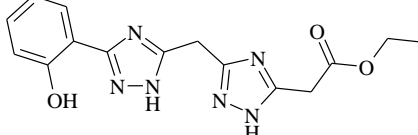
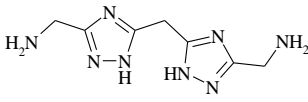
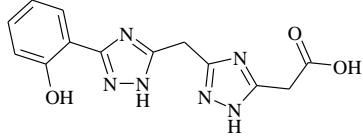
	12
4.5 Короткі висновки.....	123
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ УРАНІЛ-ІОНУ З ЕСТЕРАМИ ТРИАЗОЛІЛОЦТОВИХ КИСЛОТ.....	125
5.1 Вивчення взаємодії ураніл-іону з етиловими естерами 2-гідрокси- феніл-1,2,4-триазоліл-оцтових кислот.....	125
5.1.1 Спектроскопічні дослідження комплексних сполук уранілу з 2-гідроксифеніл-1,2,4-триазоліл-оцтовими кислотами.....	126
5.1.2 Рентгеноструктурний аналіз $[UO_2(H_4L^{19'})](CH_3OH)(H_2O)$ .....	128
5.2 Вивчення взаємодії ураніл-іону з етиловими естерами 1,2,4- триазолілдиоцтових кислот.....	129
5.2.1 Спектроскопічні дослідження комплексних сполук уранілу з 1,2,4-триазолілдиоцтовими кислотами.....	129
5.2.2 Рентгеноструктурний аналіз $[UO_2(HL^4')(H_2O)](H_2O)$ .....	132
5.3 Координаційні сполуки 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3- іл]оцтових кислот з ураніл-іоном.....	134
5.3.1 ІЧ та $^1H$ ЯМР спектроскопічні дослідження комплексів $[UO_2(HL^{20'})(CH_3OH)]_2$ та $[UO_2(H_2L^{21'})(CH_3OH)]_2$ .....	135
5.4 Дослідження процесу гідролізу естерів 1,2,4-триазолілдиоцтових кислот.....	136
5.5 Дослідження комплексу уранілу з N,N',N''-трибензилтриазоліл- диоцтовою кислотою.....	140
5.6 Короткі висновки.....	145
ВИСНОВКИ.....	146
ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА.....	149
ДОДАТОК А.....	168
ДОДАТОК Б.....	209
ДОДАТОК В.....	241
ДОДАТОК Г.....	248

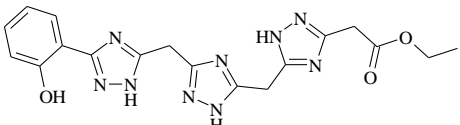
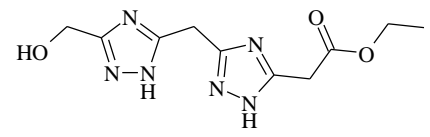
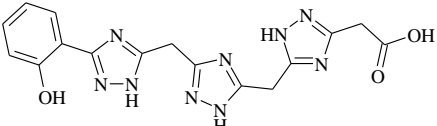
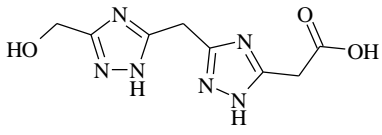
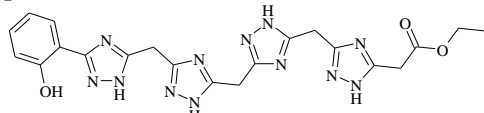
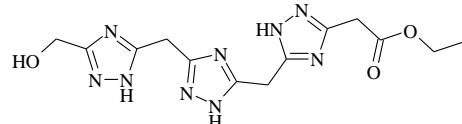
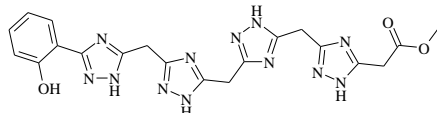
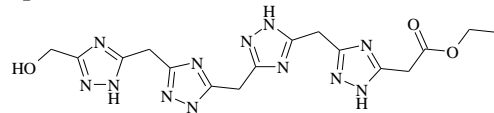
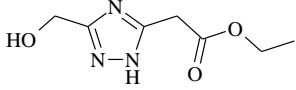
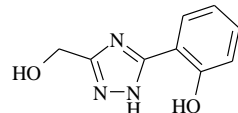
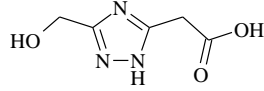
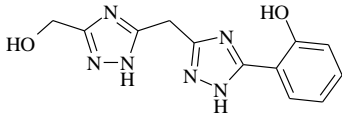
## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

КС	Координаційна сполука
КЧ	Координаційне число
ІЧ	Інфрачервоний
ЯМР	Ядерний магнітний резонанс
РСА, РСтА	Рентгеноструктурний аналіз
MALDI	Матрично-активована лазерна десорбція/іонізація
Solv	Розчинник
DMF, ДМФ	Диметилформамід
ІПС	2-Пропанол
DMSO, ДМСО	Диметилсульфоксид
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	Дейтерований диметилсульфоксид
Ac <sup>-</sup>	Ацетат-іон
EtOH	Етанол
-NPhth	Фталіламіногрупа

## Позначення та структурні формули лігандів

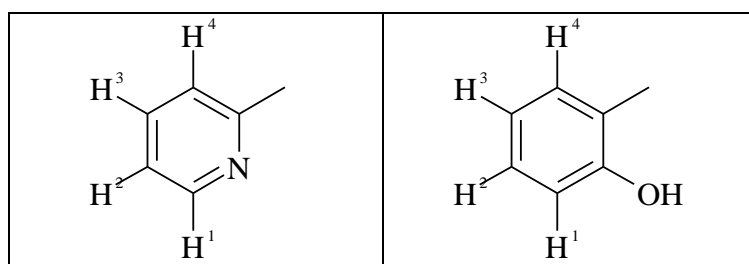
$H_2L^1$	3-(2-гідрокси феніл)-1,2,4-триазол 	$H_2L^5$	2-[5-(карбоксиметил)-1-метил-1,2,4-триазол-3-іл]оцтова кислота 
$H_2L^2$	3-(2-гідрокси феніл)-5-метил-1,2,4-триазол 	$H_2L^6$	Диетиловий естер 2-(5-{{3-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл}метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)оцтової кислоти 
$H_2L^3$	3-(2-гідрокси феніл)-5-феніл-1,2,4-триазол 	$H_4L^6$	2-(5-{{3-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл}метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)оцтова кислота 
$HL^4$	Диетиловий естер 2-[5-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти 	$H_3L^7$	Диетиловий естер 2-{5-[(5-{{3-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл}метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл} оцтової кислоти 
$H_3L^4$	2-[5-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтова кислота 	$H_3L^7$	Диетиловий естер 2-{5-[(5-{{3-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл}метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл} оцтової кислоти 
$L^5$	Диетиловий естер 2-[5-(карбоксиметил)-1-метил-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти 	$H_4L^8$	Диетиловий естер 2-[5-({3-[(3-{{3-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл}метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл} оцтової кислоти 

H <sub>5</sub> L <sup>8</sup>	<p>Метилловий естер 2-[5-({3-({3-({3-(карбокисиметил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл}метил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти</p> 	<p>H<sub>3</sub>L<sup>14</sup></p> <p>{5-({3-({3-(амінометил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл} метиламін</p> 
H <sub>4</sub> L <sup>9</sup>	<p>2-[5-[3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]-1H-1,2,4-триазол-3-іл] фенол</p> 	<p>H<sub>4</sub>L<sup>15</sup></p> <p>[5-({3-({3-(амінометил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл] метиламін</p> 
H <sub>5</sub> L <sup>10</sup>	<p>2-[5-({3-({3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл] фенол</p> 	<p>H<sub>2</sub>L<sup>16</sup></p> <p>Етиловий естер 2-[3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]оцтової кислоти</p> 
H <sub>6</sub> L <sup>11</sup>	<p>2-[5-({3-({3-({3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл}метил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл] фенол</p> 	<p>H<sub>3</sub>L<sup>16'</sup></p> <p>2-[3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]оцтова кислота</p> 
HL <sup>12</sup>	<p>3,5-ди(амінометил)-1,2,4-триазол</p> 	<p>H<sub>3</sub>L<sup>17'</sup></p> <p>Етиловий естер 2-(5-({3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)оцтової кислоти</p> 
H <sub>2</sub> L <sup>13</sup>	<p>(5-({3-(амінометил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл) метиламін</p> 	<p>H<sub>4</sub>L<sup>17'</sup></p> <p>2-(5-({3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)оцтова кислота</p> 

H <sub>4</sub> L <sup>18</sup>	<p>Етиловий естер 2-{3-[(5-{[3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл} оцтової кислоти</p> 	H <sub>3</sub> L <sup>21</sup>	<p>Етиловий естер 2-(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл) оцтової кислоти</p> 
H <sub>5</sub> L <sup>18'</sup>	<p>2-{3-[(5-{[3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл} оцтова кислота</p> 	H <sub>4</sub> L <sup>21'</sup>	<p>2-(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл) оцтова кислота</p> 
H <sub>5</sub> L <sup>19</sup>	<p>Етиловий естер 2-[3-({3-[(5-{[3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл} метил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл] оцтової кислоти</p> 	H <sub>4</sub> L <sup>22</sup>	<p>Етиловий естер 2-{5-[(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл} оцтової кислоти</p> 
H <sub>5</sub> L <sup>19'</sup>	<p>Метилловий естер 2-[3-({3-[(5-{[3-(2-гідрокси феніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл} метил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл] оцтової кислоти</p> 	H <sub>5</sub> L <sup>23</sup>	<p>Етиловий естер 2-[5-({5-[(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл} метил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл] оцтової кислоти</p> 
H <sub>2</sub> L <sup>20</sup>	<p>Етиловий естер 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл] оцтової кислоти</p> 	H <sub>3</sub> L <sup>24</sup>	<p>2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл] фенол</p> 
H <sub>3</sub> L <sup>20'</sup>	<p>2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл] оцтова кислота</p> 	H <sub>4</sub> L <sup>25</sup>	<p>2-(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл) фенол</p> 

H <sub>5</sub> L <sup>26</sup>	2-{5-[(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл} фенол	H <sub>2</sub> L <sup>31</sup>	[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метанол
H <sub>2</sub> L <sup>27</sup>	2-(5-піридил-1H-1,2,4-триазол-3-іл)-фенол	H <sub>3</sub> L <sup>32</sup>	(5-{[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метанол
H <sub>3</sub> L <sup>28</sup>	2-(3-{[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл) фенол	H <sub>4</sub> L <sup>33</sup>	{3-[(5-{[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл} метанол
H <sub>4</sub> L <sup>29</sup>	2-{3-[(3-{[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл} фенол	H <sub>5</sub> L <sup>34</sup>	[3-((3-[(5-{[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метанол
H <sub>5</sub> L <sup>30</sup>	2-[3-((3-[(3-[(5-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл] фенол		

Позначення протонів оксифенілу та піридилу в описі <sup>1</sup>H ЯМР спектрів



## ВСТУП

**Актуальність теми.** В останнє десятиріччя координаційна хімія 1,2,4-триазолів зазнала дуже інтенсивного розвитку. Передусім це пов'язано з різноманітними способами координації лігандів за рахунок трьох атомів нітрогену 1,2,4-триазолу та донорних центрів замісників у 1-му, 3-му та 5-му положеннях триазольного гетероциклу, а відомі зручні методи синтезу похідних 1,2,4-триазолів виходячи з гідразиду та N-заміщених гідразинів, іміноестерів, N-ациліміноестерів, гідразидів карбонових кислот дозволяють отримувати ліганди з заздалегідь передбаченою координаційною поведінкою. Зокрема чотиридентатні 2-піридил-1,2,4-триазоли з іонами *f*-металів утворюють нейтральні моноядерні комплекси, де ліганд хелатно координований через два N4-атоми нітрогену триазолу та через два піридили. Варіюючи природу замісників у триазольному гетероциклі, та кількість триазольних гетероциклів можна отримувати ліганди, які займатимуть всі доступні позиції в координаційній сфері металу. А оскільки в N1-положення 1,2,4-триазолу легко вводяться аліфатичні замісники, триазольні ліганди легко модифікуються без суттєвої зміни координаційної поведінки. Зокрема ліпофільні похідні 1,2,4-триазолу можуть знайти своє застосування при розробці нових методів вилучення урану з відходів ядерної промисловості.

Також, координаційні сполуки уранілу з чотиридентатними лігандами, що містять в екваторіальній площині лабільні монодентатні ліганди, здатні активувати органічні субстрати в реакціях перенесення ацильних груп, приєднанні тіолів до циклічних та нециклічних енонів, метилвінілкетону до  $\beta$ -кетоестерів, тощо. Окрім того, здатність рухливих молекул розчинників в координаційній сфері уранілу заміщуватися на інші ліганди, робить можливим використання комплексів ураніл-іону як сенсорів фторид, гідрофосфат аніонів та деяких нуклеозидів. Комплекси урану в низьких ступенях окислення здатні виступати у якості каталізаторів реакцій маленьких молекул, таких як CO, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

Виходячи із сказаного вище можна стверджувати, що синтез та дослідження нових полідентатних лігандів на основі 1,2,4-триазолу та їх координаційних сполук з ураніл-іоном є актуальною задачею сучасної координаційної хімії.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка та пов'язана з тематичними планами науково-дослідницьких бюджетних тем "Синтез неорганічних та координаційних сполук для створення нових функціоналізованих матеріалів" (2011-2015 р., бюджетна тема № 16БФ037-01, номер державної реєстрації 0111U005046) та "Синтез та дослідження складнооксидних та різнометалічних координаційних сполук як основи нових поліфункціональних матеріалів" (2016-2017 р., бюджетна тема № 16БФ037-01, номер державної реєстрації 0116U002560).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є встановлення закономірностей процесів комплексоутворення ураніл-іону з полідентатними лігандами на основі 3,5-дизаміщених 1,2,4-триазолів, які володіють високою спорідненістю до ураніл-іону, та їх впливу на фізико-хімічні властивості координаційних сполук  $UO_2^{2+}$ -іону, що дають можливість використання координаційні сполуки уранілу з 1,2,4-триазолами при розробці нових методів селективного вилучення ураніл-іону з розчинів та як аналітичних реагентів на іони урану.

Для досягнення мети роботи необхідно було вирішити наступні наукові задачі:

- одержати комплексні сполуки ураніл-іону з симетричними та несиметричними 3,5-дизаміщеними похідними 1,2,4-триазолу з числом триазольних гетероциклів, розділених метиленовою групою, від 1 до 4;
- дослідити фізико-хімічні властивості отриманих сполук у розчині та в кристалічному стані методами ІЧ, ЯМР, УФ-спектрокопії, мас-спектрометрії, рентгеноструктурного аналізу;
- встановити вплив замісників в 3-му та 5-му положеннях термінальних триазольних гетероциклів та вплив числа триазольних ядер в складі лігандів на будову отриманих координаційних сполук ураніл-іону;

- дослідити флуоресценцію похідних 1,2,4-триазолів і їх КС з ураніл-іоном та оцінити перспективність їх використання як аналітичних реагентів ураніл-іону в розчинах;
- показати можливість використання 1,2,4-триазолів для розробки нових методів екстракції ураніл-іону.

*Об'єкти дослідження:* координаційні сполуки ураніл-іону з симетричними та несиметричними похідними 1,2,4-триазолів, що містять у своєму складі від одного до чотирьох триазольних ядер.

*Предмет дослідження:* умови утворення комплексних сполук ураніл-іону з 3,5-дизаміщеними 1,2,4-триазолами і фізико-хімічні властивості одержаних речовин.

*Методи дослідження:* хімічний аналіз, ІЧ-спектроскопія, електронна спектроскопія поглинання, люмінесцентна спектроскопія, ядерний магнітний резонанс на ядрах протонів та карбону, рентгеноструктурний аналіз монокристалів, мас-спектрометрія.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Вперше виділено та охарактеризовано 24 координаційних сполуки уранілу з полідентатними лігандами на основі нових 3,5-дизаміщених 1,2,4-триазолів. Встановлена молекулярна та кристалічна структура 7 комплексних сполук та 1 органічного ліганду. Встановлено основні закономірності координації триазольних лігандів ураніл-іоном: три-, чотири-, п'ятидентатні ліганди утворюють моноядерні комплекси, за виключенням 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолів, що схильні утворювати з ураніл-іоном біядерні комплекси; для п'ятидентатних лігандів характерне утворення нейтральних комплексів, що супроводжується депротонуванням триазольного гетероциклу. Встановлено, що у випадку чотиритриазольних лігандів донорні атоми одного із замісників у 3-му або 5-му положенні не координуються ураніл-іоном. Виходячи з диестеру трибензилтриазолілдиоцтової кислоти показано можливість модифікації триазольних лігандів для отримання нових екстрагентів ураніл-іону.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані результати суттєво поповнюють теоретичну базу про координаційно-хімічну поведінку полідентатних триазолвмісних лігандів та надають новий поштовх для подальшого їх вивчення. Досліджені лігандні системи можуть бути використані для розробки нових екстрагентів, селективних до ураніл-іону. Комплексні сполуки з моно- та дитриазольними лігандами перспективні для використання у якості каталізаторів реакцій електрофільного приєднання. Синтезовані 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазоли є перспективними для їх використання як аналітичних реагентів на ураніл-іон. Дані про особливості утворення, будови та властивості вивчених координаційних сполук уранілу будуть використовуватись при читанні деяких спецкурсів на хімічних факультетах університетів.

**Особистий внесок здобувача.** Основний обсяг експериментальних досліджень, розробка методик синтезу органічних лігандів та координаційних сполук уранілу, інтерпретація одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Постановка задачі досліджень, обговорення та узагальнення результатів, формулювання загальних висновків проведені спільно з науковим керівником, д.х.н., проф. Лампекою Р.Д., за участю к.х.н. ст.н.с. Дорощука Р.О., та к.х.н. ст.н.с. Хоменка Д.М. Флуоресцентні дослідження та інтерпретація отриманих результатів були проведені за участі к.х.н. асист. Старової В.С. Рентгеноструктурний аналіз проведено за участі к.х.н. н.с. В. Д'яконенко, к.х.н. н.с. С. Шишкіної (Інститут монокристалів, НАН України) та С. Шови ("PetruPoni" Institute of Macromolecular Chemistry, Romania). Деякі ЯМР спектроскопічні дослідження були проведені спільно з к.х.н, ст.н.с. В.В. Трачевським (Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України). Мас-спектрометричні дослідження були проведені за участі к.х.н ст.н.с. О.В. Севериновської (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України). Використані в дисертації ідеї, положення чи гіпотези інших авторів мають відповідні посилання і використані лише для підкріплення ідей здобувача.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи були оприлюднені на наступних конференціях: VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (м. Харків, 22–24 квітня 2014); Київська конференція з Аналітичної хімії: сучасні тенденції 2014, (м. Київ, 9–12 червня 2014); XIX Українська конференція з неорганічної хімії (м. Одеса, 7–11 вересня 2014); VII всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2015” (м. Харків, 20–22 квітня 2015); Шістнадцята Міжнародна Конференція Студентів та Аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (м. Київ, 20–22 травня 2015); XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 24–27 травня 2015); 8<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (ICTK-8), (Toulouse, 1–4 June 2015); VI Українська конференція «Домбровські хімічні читання-2015». (м. Чернівці, 22–25 вересня 2015); XVIII Наукова молодіжна конференція “Проблеми та досягнення сучасної хімії” (м. Одеса, 17–20 травня 2016); XVII міжнародна конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (м. Київ, 18–20 травня 2016), IX<sup>th</sup> International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9), (Kyiv, 4–9 June 2017).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 9 статей у фахових журналах [1-9] та 12 тез доповідей на національних та міжнародних конференціях [10-21] .

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 167 сторінках друкованого тексту (251 – з додатками), включає 10 таблиць, 52 рисунки; складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків та додатків. Список цитованої літератури включає 160 найменувань.

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ

### 1.1 Загальні положення хімії урану.

Уран – радіоактивний хімічний елемент періодичної системи з порядковим номером 92, що належить до сімейства актиноїдів. Зустрічається в природі у вигляді ізотопів  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  та  $^{234}\text{U}$  з вмістом 99.28%, 0.714 % і 0.006 %, відповідно. Всього відомо 26 ізотопів урану.

Уран проявляє ступені окиснення +3, +4, +5 і +6; найстабільнішою з них є ступінь окиснення +6 [22]. Найбільш поширеною формою існування U(VI) та U(V) є іони  $\text{UO}_2^{2+}$  та  $\text{UO}_2^+$ . Аналіз даних стосовно вже отриманих сполук дозволяє стверджувати, що ураніл-іон, як в кристалічних зразках, так і у розчинах, має геометрію наближену до лінійної з незначним ( $\sim 4^\circ$ ) відхиленням від  $180^\circ$ , довжина зв'язку U-O становить  $\sim 1.9 \text{ \AA}$ . Внаслідок кратності зв'язку U-O і за рахунок додаткових донорно-акцепторних взаємодій між атомами урану та кисню [23], фрагмент  $\text{UO}_2^{2+}$  є дуже стійким і, зазвичай, зберігається в процесах хімічних перетворень [24].

Наявність в урану незаповнених орбіталей на  $7s$ ,  $5f$ ,  $6d$  енергетичних рівнях дозволяє йому утворювати комплексні сполуки з координаційним числом атома урану від 5 до 8. Координаційний поліедр урану у комплексах — біпіраміда, найпоширенішою з яких є пентагональна біпіраміда, в вершинах якої знаходяться кисні уранілу, а в екваторіальній площині розташовуються донорні атоми лігандів. Оскільки ураніл-іон є сильною кислотою Льюїса, найпоширенішими лігандами у його координаційних сполуках є оксигенвмісні лігандні системи, про що свідчить, зокрема, висока стійкість карбонатних комплексів уранілу [25].

### 1.2. Координаційна хімія ураніл-іону в водних розчинах.

У водних розчинах ураніл-іон схильний до гідролізу і у вигляді гідратованого іону  $\text{UO}_2^{2+}$  знаходиться лише в кислих середовищах (рН  $\sim 1-5$ ). При підвищенні рН сильно розведених розчинів уранілу, ймовірно, спочатку

утворюються частки  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ , які в подальшому, об'єднуючись, утворюють колоїдні системи, оскільки при фільтруванні через мембрани та при ультрацентрифугуванні уран повністю вилучається з розчину. При концентраціях солей уранілу вище  $1 \cdot 10^{-5}$  М та при  $\text{pH} = 5-6$  утворюються поліядерні гідроксокомплекси уранілу [26].

Процеси комплексоутворення  $\text{UO}_2^{2+}$  з аніонами мінеральних кислот є добре вивченими і описані в ряді робіт [27-31]. Ураніл-іон здатен утворювати в водних середовищах стійкі комплекси різного складу з рядом неорганічних аніонів, таких як  $\text{CO}_3^{2-}$  [27,28],  $\text{PO}_4^{3-}$  [29],  $\text{F}^-$  [30] тощо. Утворення аніонних комплексів складу  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ ,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ , відбувається лише в присутності висолувачів, наприклад, у концентрованих розчинах солей лужних металів відповідних кислот. Було встановлено, що стійкість комплексів уранілу з аніонами неорганічних кислот у водних розчинах зростає в такому ряду:



Не менш важливе значення в координаційній хімії уранілу мають КС з органічними лігандами. Вже давно описано стійкі в водних розчинах комплексні сполуки уранілу з аліфатичними оксокислотами (винною, лимонною, гліколевою тощо), саліциловою кислотою, дикетонами. Зокрема іони винної, яблучної і лимонної кислот утворюють комплекси уранілу, що не розпадаються навіть при значеннях  $\text{pH} = 8-10$  [32]. Проте більшість КС уранілу з органічними лігандами погано розчинні у воді, але розчинні в органічних розчинниках, тому координаційну хімію уранілу в неводних розчинах слід розглянути більш детально.

### 1.3 Координаційна хімія ураніл-іону в неводних розчинах.

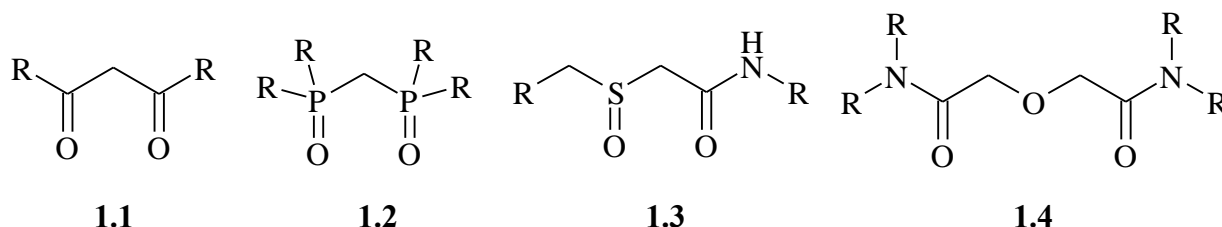
Існує багато органічних лігандів (аміни, кетони, феноли, тощо), що погано розчинні у воді, і які, проте, здатні утворювати стійкі комплекси з ураніл-іоном в неводних розчинах [33]. У першу чергу, це важливо для переробки відходів ядерної промисловості, а саме для розробки нових методик екстракційного вилучення уранілу з розчинів. Однією з характерних рис комплексних сполук

урану(VI), що не є властивою для комплексів інших перехідних металів, є їх здатність активувати відносно інертні «малі» молекули, такі як  $N_2$ ,  $CO_2$ , що дозволяє використовувати КС уранілу як каталізатори різноманітних перетворень [34].

Практично всі органічні ліганди, для яких відомі комплекси з ураніл-іоном, можна розділити на декілька груп, а саме: O-донорні (похідні фосфіноксидів, сульфоксидів, фенолів, карбонових кислот тощо), O,N-донорні (основи Шиффа, гідроксамові кислоти тощо) та N-донорні (похідні піролу, піридину тощо).

### 1.3.1 Координаційні сполуки ураніл-іону на основі нейтральних та аніонних O-донорних лігандів

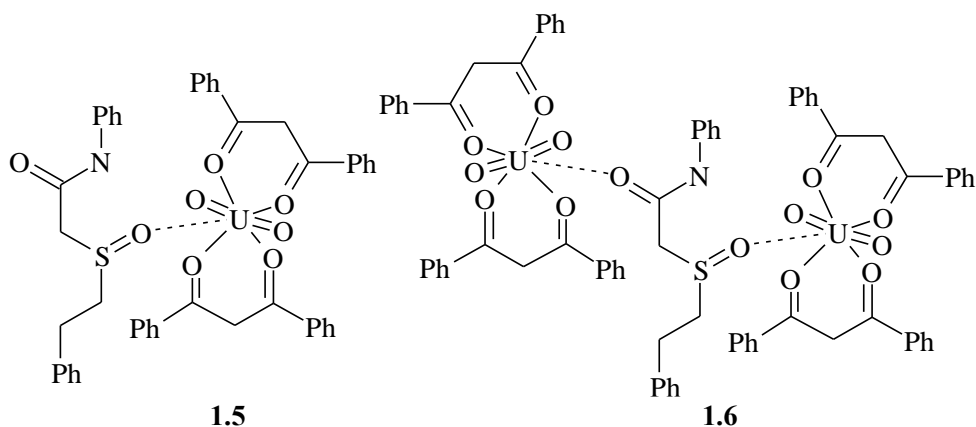
Найбільш поширеними нейтральними оксигенвмісними лігандами є сполуки, що містять подвійні зв'язки C=O, P=O та S=O. Переважна більшість таких сполук є структурними аналогами  $\beta$ -дикетонів, та в цілому мають подібні координаційно-хімічні властивості. Характерними представниками цього класу лігандів є, власне,  $\beta$ -дикетони (1.1), фосфіноксиди (1.2), карбамоїлметилсульфоксиди (1.3) та диглікольаміди(1.4).



Добре вивченою є координаційна поведінка фосфіноксидів, комплекси яких знаходять застосування в процесі переробки відходів ядерної промисловості, зокрема трибутилфосфат використовується як екстрагент урану та плутонію в PUREX-процесі. Ліганди цього класу сполук мають склад  $R_3P=O$  (де R – аліфатичний або ароматичний замісник), координація ліганду відбувається за рахунок утворення зв'язків  $P=O \cdots U$ . Оскільки ліганди є нейтральними, аніони (нітрат або хлорид) майже завжди входять в координаційну сферу ураніл-іону [35, 36].

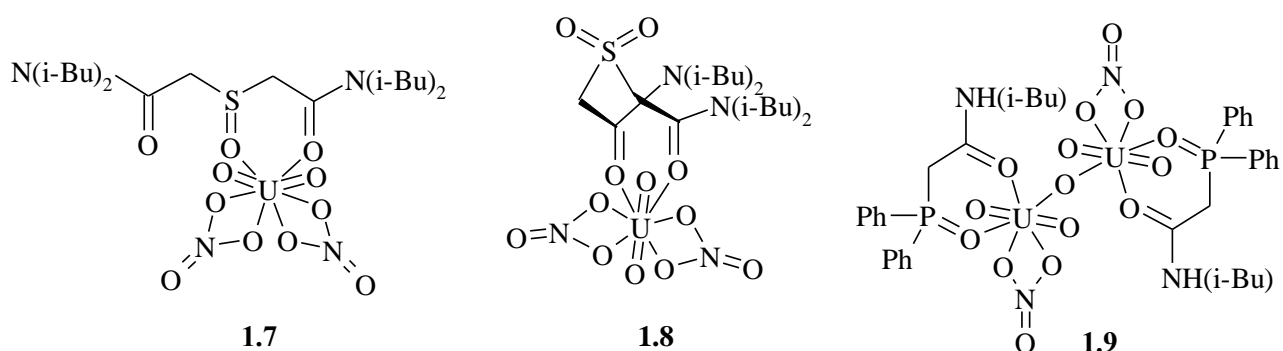
Як приклади біфункціональних нейтральних O-донорних лігандів можна

навести карбамоїлметилсульфоксиди (**1.3**), які з  $\beta$ -дикетонатними комплексами уранілу [37] можуть координуватися не лише через сульфоксидну групу, утворюючи комплекс **1.5**, а і через карбонільну, утворюючи біядерний комплекс **1.6**, де карбамоїлметилсульфоксид зв'язує два металічні центри.



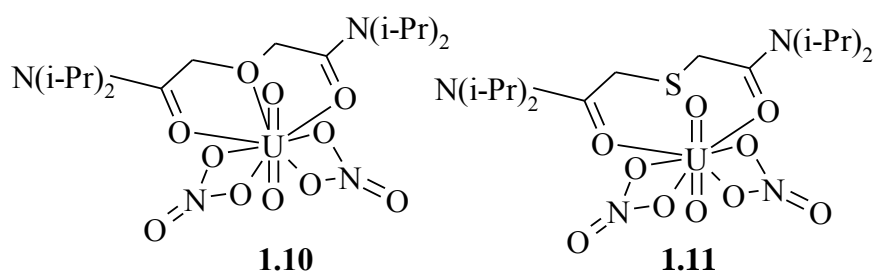
Трифункціональні карбамоїлметилсульфоксиди з нітратом уранілу утворюють лише моноядерні комплекси **1.7** та **1.8** [38, 39]. При цьому ліганд може координуватись як за рахунок C=O груп (**1.8**) так і за рахунок S=O та C=O груп (**1.7**).

На відміну від карбамоїлметилсульфоксидів, (N-ізобутил-карбамоїлметил)дифенілфосфін оксиди завжди координовані ураніл-іоном бідентанто через P=O та C=O групи, утворюючи комплекси складу 1:1. При співвідношенні вихідних компонентів 1:2 та 1:3 можливе утворення димерного комплексу **1.9** складу 1:1, де ураніл-іони зв'язані дианіоном кисню [40].



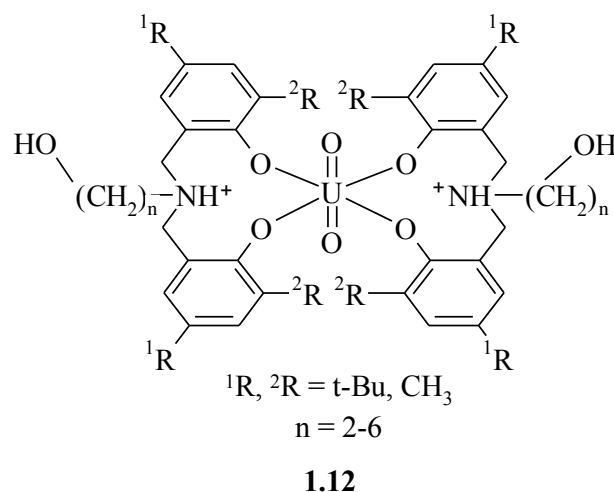
Одним із класів сполук, екстракційні властивості яких добре вивчені, є диглікольаміди [41]. Вивчення процесу комплексоутворення даних лігандів з ураніл-іоном та рентгеноструктурний аналіз отриманих комплексів [42] показали, що для диглікольамідів можливе лише утворення комплексів **1.10** складу 1:1, при

цьому до координаційної сфери уранілу також входять два бідентатно координованих нітрат-аніони. Структурно схожі до диглікольамідів (1.4) дитіоглікольаміди [43]. Проте сульфур дитіоглікольамідів не утворює зв'язків з ураніл-іоном на відміну від оксигену диглікольамідів і у комплексі 1.11 ліганди координуються виключно за рахунок карбонільних груп.

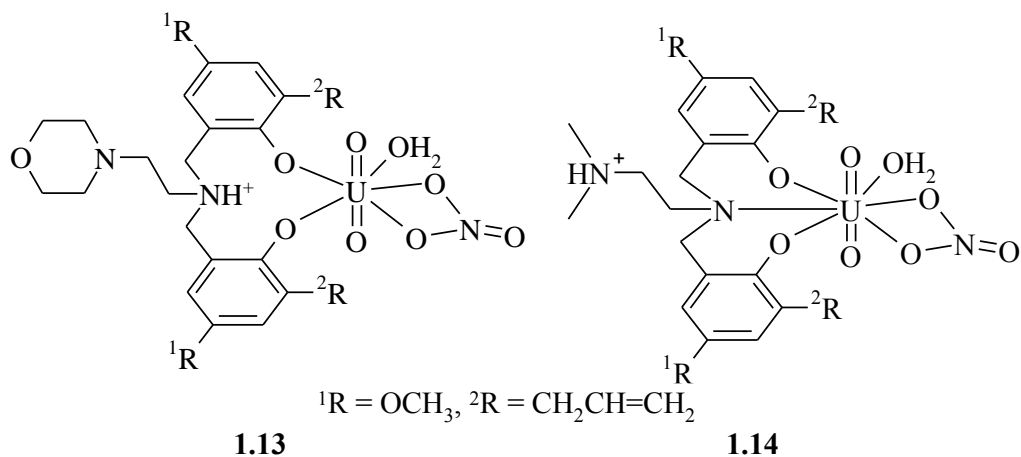


Стабільні нейтральні комплекси з уранілом утворюють аміноалкілдіфеноли (1.12) [44, 45]. Комплексоутворення сполук цього класу проходить за рахунок утворення координаційних зв'язків між депротонованими оксигенами фенольних груп та ураніл-іоном, який має координаційне число 6. Аміногрупа не координується ураніл-іоном і виступає акцептором протонів гідроксилу. В деяких випадках ( $^1R, ^2R = CH_3, n = 2$ ) можливе утворення водневих зв'язків між аліфатичними гідроксильними групами та оксигенами уранілу.

Для аміноалкілдіфенолів можливе також утворення комплексів складу 1:1 (1.13 та 1.14). При цьому координаційну сферу уранілу до К.Ч. 7 доповнює бідентатно координований нітрат-аніон та молекула розчинника. За наявності в молекулі ліганду ще однієї аміногрупи в алкільному



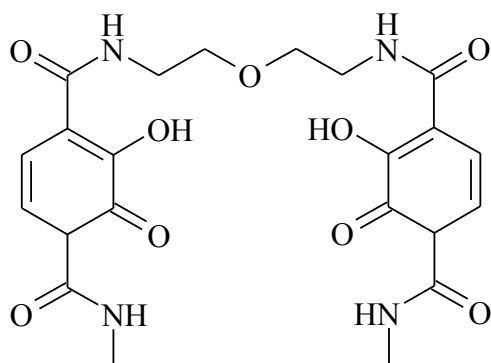
заміснику, здатної виступити акцептором протону гідроксифенілу, можлива також координація третинної аміноалкільної групи (1.14) [46].



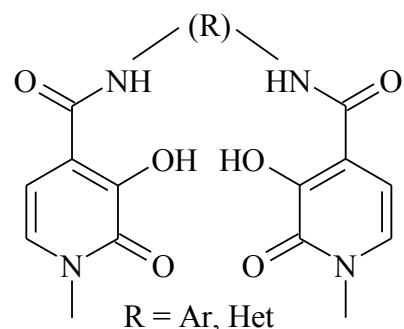
Оскільки два аміноалкілдіфенольні ліганди повністю заповнюють екваторіальну площину уранілу (**1.12**), то на розчинність таких комплексів впливатиме переважно природа груп  $^1R$ ,  $^2R$ , та замісника біля аміногрупи. Так, заміна метильних замісників на *трет*-бутильні призводить до збільшення розчинності *біс*-комплексів уранілу з аміноалкілдіфенолами в неполярних розчинниках, що дозволяє використовувати дані ліганди для екстракції уранілію.

Високу спорідненість до U(VI) показали полідентанті хелатні ліганди—похідні катехолу [47]. Такі сполуки структурно схожі з сидерофорами, які, як відомо, міцно зв'язують ферум в живих організмах. Авторами роботи [48], було отримано ліганд **1.15**, що містить метилтерфталамідні фрагменти. Такі ліганди координуються уранілієм переважно через депротоновані гідроксильні групи катехолу. Амідні нітрогени та кисень етерної групи при цьому не задіяні в утворенні координаційних зв'язків з центральним атомом.

Міцні комплекси з уранілієм утворюють також похідні 3-гідрокси-N-метил-2-піридинону **1.16**. Аналогічно ліганду на основі метилтерфталаміду, такі ліганди координуються уранілієм лише через депротоновані гідроксили гідроксипіридинону, координація інших донорних атомів ускладнена через стеричні перешкоди. Авторами [49, 50] було встановлено, що селективність лігандів до уранілу визначається природою лінкеру, який зв'язує два фрагменти 3-гідрокси-N-метил-2-піридинону. Зокрема, високу стабільність мають комплекси з короткими лінкерами, що сприяє утворенню міцних водневих зв'язків O-H...N<sub>amid</sub>.

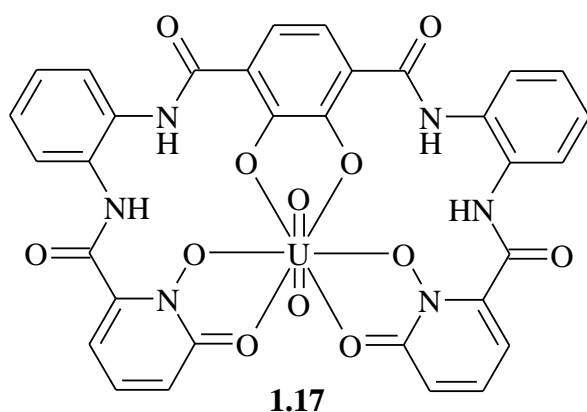


1.15



1.16

Цікавою є будова комплексу **1.17** з лігандомна основі 2,3-дигідрокситерафталамідного та гідроксипіридонамідних фрагментів [51]. На

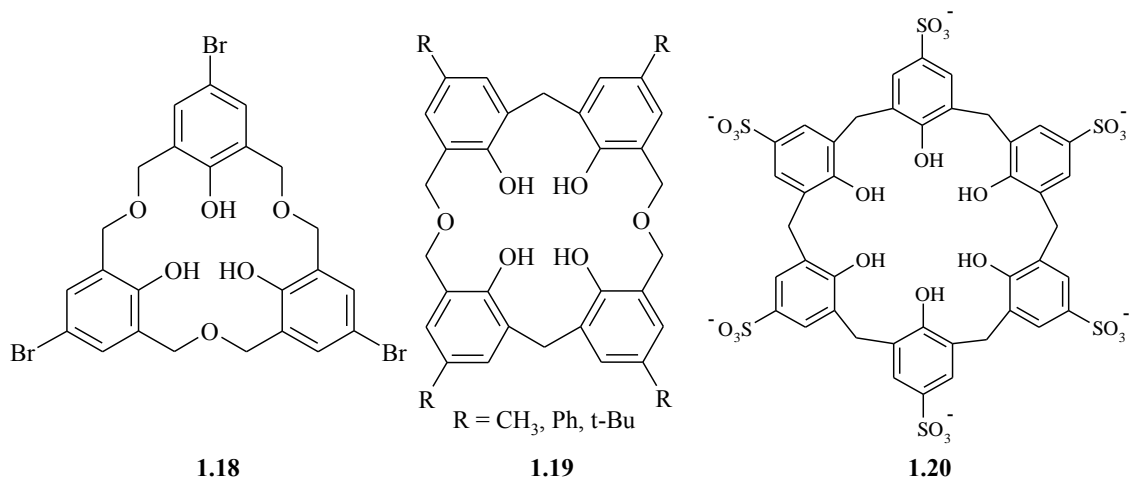


1.17

відміну від 3-гідрокси-N-метил-2-піридинонових лігандів з будовою **1.16**, використання 2,3-дигідрокситерафталамідного фрагменту у якості лінкера, виключає небажані взаємодії ураніл-іону з молекулами розчинника та з нітрат- або ацетат-іонами. До того ж, присутність у молекулі амідних протонів

стабілізує негативний заряд депротонованих гідроксилів за рахунок утворення водневих зв'язків. Координаційне число уранілу при цьому рівне 8, геометрія координаційного оточення наближена до гексагональної біпіраміди. Задана хелатність ліганду та його геометрія, сприяє ефективному зв'язуванню ураніл-іону навіть при рН = 2.5. При цьому спорідненість лігандів до ураніл-іону не зазнає значних змін при різній природі лінкерів між 2,3-дигідрокситерафталамідним та гідроксипіридонамідним фрагментами, що може бути використано для розробки нових екстрагентів ураніл-іону.

Перспективним в плані розробки нових селективних до уранілу аналітичних реагентів, є дослідження комплексів уранілу з каліксаренами **1.18**, **1.19** [52, 53] та їх аналогами **1.20** [54, 55].



Каліксарени, координуючись через гідроксильні та етерні кислороди, займають переважно 6 позицій в екваторіальній площині ураніл-іону, знаходячись в конформації «конус». Авторами роботи [52] шляхом рентгеноструктурного аналізу встановлено будову комплексів **1.18** та **1.19** гомооксокаліксаренів з ураніл-іоном (рис. 1.1). У структурах комплексів даного типу завжди присутні включення іонів лужних, лужноземельних металів або криптати лужноземельних металів, що зв'язані по типу «хазяїн–гість». При цьому краунетерні комплекси лужноземельних металів, що мають кулеподібну форму, добре підходять для включення в порожнину конусоподібних ураніл-гомооксокаліксаренових комплексів, тим більше, що їх розмір збігається з розміром порожнини.

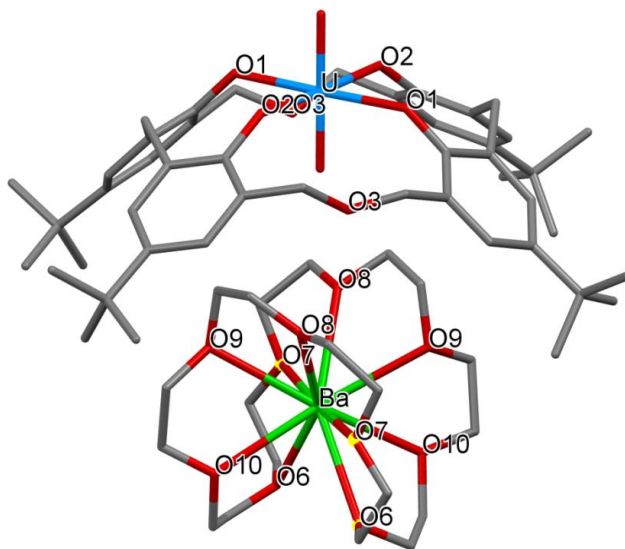


Рис. 1.1. Фрагмент кристалічної структури комплексу уранілу з  $\{Ba(30\text{-crown-}10)\}\{UO_2(L)\}$ , де L – *n*-трет-бутил[3.1.3.1]гомокаліксарен (атоми гідрогену не показано для спрощення малюнку).

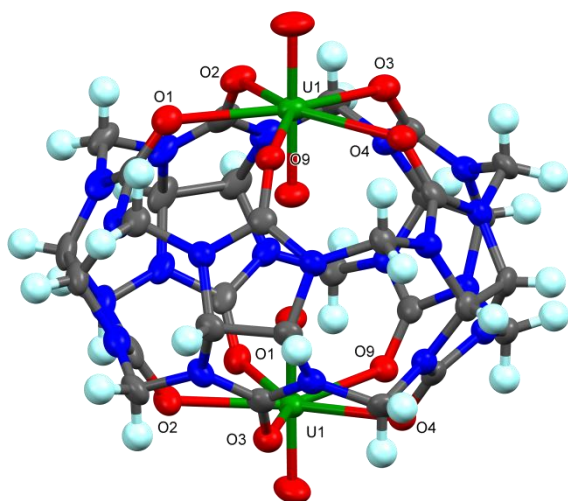


Рис. 1.2. Фрагмент кристалічної структури комплексу кукурбіт[5]урилу з ураніл-іоном.

Аналоги каліксаренів – кукурбітурили - мають подібну будову [55]. При цьому в кристалічній структурі два іони уранілу координовані до двох відкритих порожнин кукурбітурилу утворюючи закриті капсули (рис. 1.2), що зв'язуються водневими зв'язками з іншими молекулами у двовимірні сітки. Координація молекули ліганду ураніл-іоном сприяє значному підсиленню

флуоресценції останнього (приблизно у 12 разів) з гіпохромним зсувом максимуму спектру емісії з 516 до 432 нм, що робить кукурбітурили перспективними сенсорами ураніл-іону.

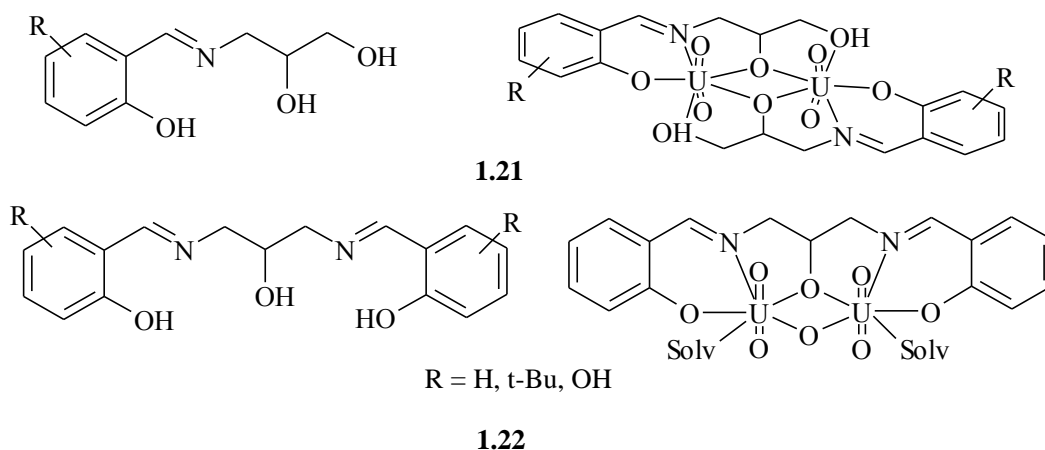
### 1.3.2 Координаційна хімія ураніл-іону з O,N-донорними лігандами

Більшість робіт по дослідженню КС ураніл-іону з O,N-донорними лігандами присвячена вивченню комплексів на основі азометинів (основ Шиффа). Головними перевагами цих лігандних систем є простота синтезу, наявність декількох донорних центрів та їх просторова доступність. Більшість основ Шиффа, що були використані для синтезу комплексів уранілу, отримані шляхом конденсації похідних альдегіду 2-гідроксибензойної кислоти з моно- та діамінами. Стабільність отриманих комплексів зумовлена міцністю зв'язків гідроксифеніл-уран та утворенням хелатних циклів за участю нітрогену азометинової групи. При відсутності стеричних ускладнень можлива також координація атомів замісників біля азометинової групи.

Так, авторами роботи [56] шляхом конденсації 2-гідроксибензальдегідів з аміноспиртами було отримано ряд несиметричних чотиридентатних основ Шиффа, які утворюють з ураніл-іоном біядерні нейтральні комплекси **1.21**. При цьому бідентатно координовані оксисени аліфатичних гідроксильних груп є містковими і зв'язують два уранільні центри. Схожу будову мають також

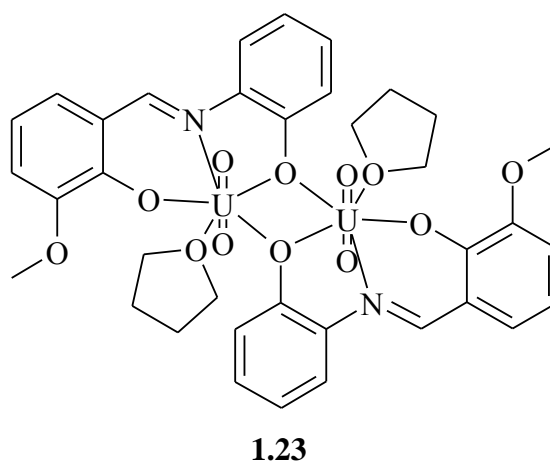
уранільні комплекси **1.22** з продуктами конденсації 3-метокси- та 3-етоксисаліцилальдегіду з аміноетанолом, де оксиген гідроксильної групи також є бідентатно-містковим та зв'язує два іони уранілу [57, 58].

Аліфатичні гідроксильні групи проявляють аналогічну координаційно-хімічну поведінку і в структурно схожих симетричних лігандах **1.22** на основі діаміноізопропанолу [59], в яких одна молекула ліганду також здатна координувати два іони уранілу. Дослідження екстракції уранілу в системі вода-хлороформ при pH=5 показали, що ліганди такого типу, а особливо ті, що мають у своєму складі гідрофобні *tert*-бутильні замісники, є ефективними екстрагентами, та майже кількісно переносять ураніл в органічну фазу.



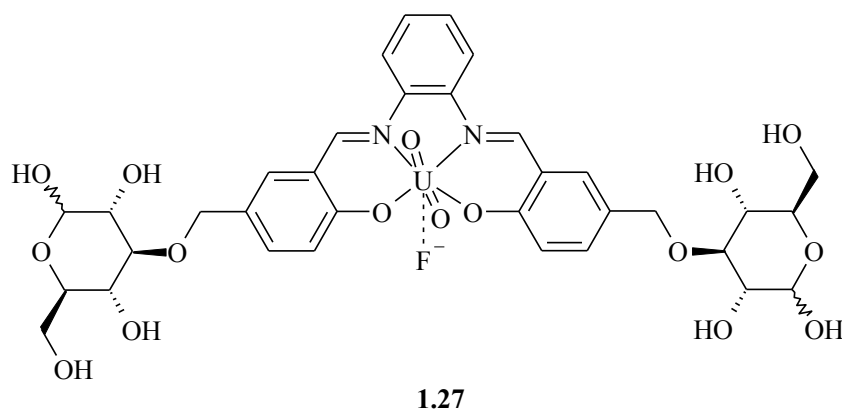
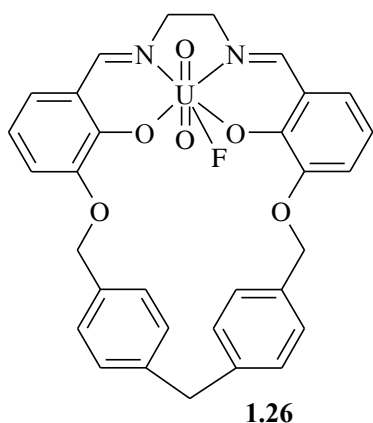
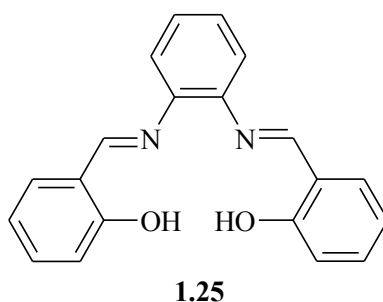
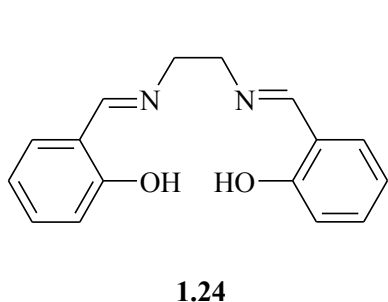
Бідентатно-місткова координація гідроксильної групи можлива не лише у випадку аліфатичних спиртів, а і для фенолів, як у випадку N-(2-гідроксифеніл)-3-метоксисаліциліміну [60]. При цьому утворюється біядерний комплекс **1.23**, де оксиген 2-гідроксифенілу є бідентатно координуваним.

Серед широкого різноманіття основ Шиффа, для синтезу КС уранілю найбільш важливими є продукти конденсації 2-гідроксибензальдегідів з діамінами, наприклад, з етилендіаміном або фенілендіаміном, які ще мають назву салени (**1.24**) та, відповідно, салофени (**1.25**) [61, 62]. Утворюючи КС

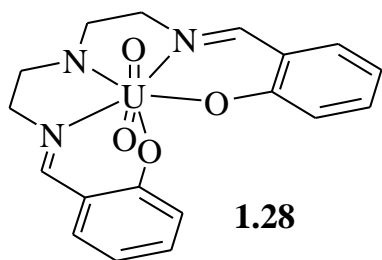


з ураніл-іоном, сален та його аналоги виконують роль чотиридентатних лігандів з двома донорними атомами нітрогену та двома атомами кисню. В залежності від використаних вихідних сполук можна отримувати ліганди різної будови, та з різними функціональними замісниками як в ароматичних циклах, так і в лінкерах між азометиновими фрагментами [63].

Оскільки похідні салену – чотиридентатні ліганди, вакантна позиція в екваторіальній площині ураніл-іону зазвичай зайнята молекулою розчинника або іншими монодентатними лігандами, що легко відщеплюються [64]. Така особливість дозволяє використовувати уранільні комплекси салену та його аналогів як сенсори різних субстратів, наприклад іонів  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  [65] та  $\text{F}^-$  [66]. Ураніл-саленові комплекси **1.26** були запропоновані як високоселективні до фторид-іонів сенсори в сумішах фторид, ацетат, фосфат і ціанід-іонів [67]. Введення в гідроксифенільний цикл салофену фрагментів глюкози дозволяє отримати водорозчинний комплекс **1.27**, який містить уранільний центр, що здатен міцно зв'язуватися з фторид-аніонами, присутніми у воді. Окрім фторид-іонів, цей комплекс показав спорідненість до селективної координації гідрофосфат-іонів та деяких нуклеотидів [68].



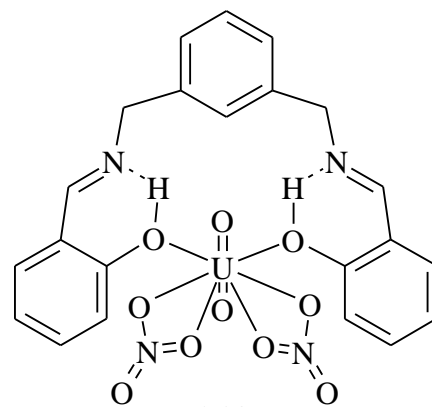
Окрім похідних салену, для синтезу КС уранілу в координаційній хімії уранілу часто використовуються інші азометинові ліганди, зокрема продукти



1.28

конденсації саліцилового альдегіду та диетилентриаміну (салдієни) [69,70]. На відміну від саленів, салдієни – п'ятидентатні ліганди, а тому повністю займають екваторіальну площину уранілу (1.28), що унеможливорює контакт іону урану з молекулами розчинника. Електролітичне відновлення даного комплексу в розчині ДМСО дозволяє отримати аналогічний комплекс U(V), що доведено методом УФ-спектроскопії [70,71]. Було виявлено, що утворений комплекс є стійким в розчині ДМСО, оскільки координація ліганду перешкоджає катіон-катіонній взаємодії між іонами урану(V), що зазвичай схильні до диспропорціонування.

Ряд лігандних систем, що утворюють КС з ураніл-іоном було синтезовано на основі діамінів та диімінів, в яких аміно- та іміногрупи розділені шістьма зв'язками. Такими є сполуки на основі біс(2-гідроксиарил)-імінів та біс(2-гідроксиарил)-амінів [72], що були синтезовані виходячи з діамінопохідних циклогексану та бензену різної будови. На відміну від саленів, такі ліганди є бідентатними, та не утворюють координаційних зв'язків з ураніл-іоном через нітрогени аміно- і іміногруп внаслідок стеричних ускладнень (1.29). При цьому фенольні гідроксильні групи координовані в протонованій формі, та утворюють водневі зв'язки O-H...N=C. Координаційна сфера уранілу доповнюється двома бідентатно координованими нітрат-іонами. Отримані ліганди показали непогані екстракційні



1.29

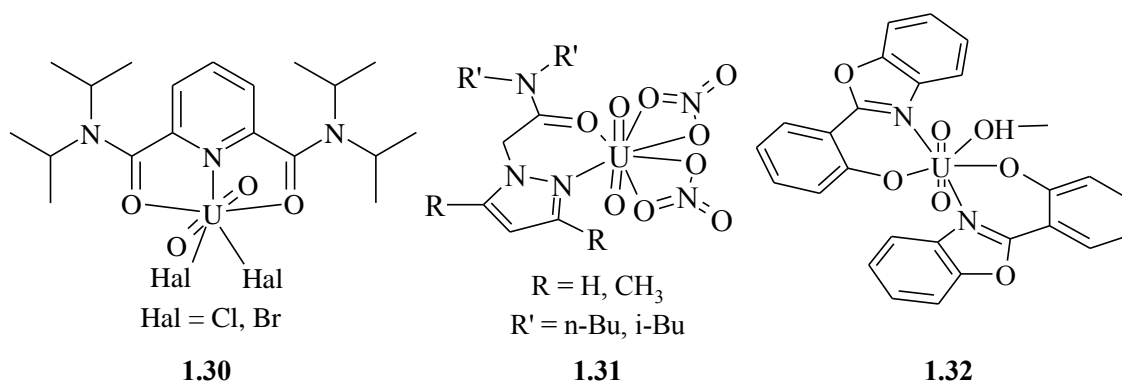
властивості в системі вода-хлороформ в присутності *n*-октанової кислоти, і були запропоновані як перспективні екстрагенти для виділення урану з сумішшю U(VI)-Eu(III).

У групі O,N-донорних лігандів, окрім похідних азометинів, як N-донорні групи часто виступають азотовмісні гетероцикли. Тридентатний 2,6-дикарбоксамідпіридин [73] з галогенідами уранілу утворює нейтральні

моноядерні комплекси **1.30**. Координація органічного ліганду відбувається через карбонільні кислороди та нітроген піридину; екваторіальна частина комплексу доповнюється до п'яти двома галогенід-іонами. Молекула є стерично напруженою, про що свідчить відхилення площини піридину на  $30^\circ$  від екваторіальної площини уранію. Такі комплекси є перспективними як безводні прекурсори для синтезу інших сполук уранію.

Похідні карбамоїлпіразолів [74] при взаємодії з ураніл-іоном виступають у ролі бідентатних лігандів, координуючись ураніл-іоном через нітроген піразолу та карбонільний кисень (**1.31**). Координаційна сфера уранію доповнюється двома бідентатно координованими нітрогрупами. Отримані комплекси добре розчинні в хлороформі, та можуть бути використані як екстрагенти ураніл-іону.

Моноядерні нейтральні комплекси складу 1:2 з ураніл-іоном утворюють бідентатні ліганди – 2-гідроксифенілбензоксазол [75] та 2-гідроксифенілпіразол [76] (**1.32**). В даних лігандах в утворенні координаційних зв'язків беруть участь оксиген гідроксифенілу та нітроген азолу, які утворюють з ураніл-іоном хелатний цикл.

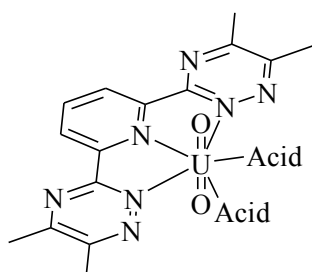


### 1.3.3 Координаційна хімія ураніл-іону з N-донорними лігандами

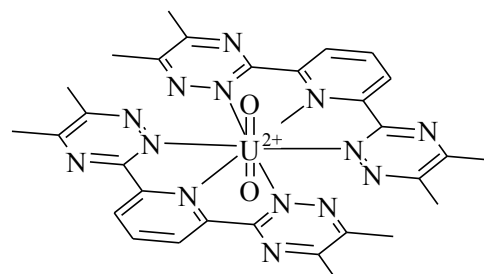
Цікавою є координаційна хімія лігандів, що містять у своєму складі декілька шестичленних азотовмісних гетероциклів, таких як піридин, 1,2,4- та 1,3,5-триазини, які показали хорошу селективність до лантанодів у сумішах An/Ln [77,78]. Наявність у лігандах такого типу декількох донорних центрів, здатних до утворення хелатних циклів, та жорсткість молекули дозволяє заздалегідь

передбачити геометрію координаційної сфери уранілу. Проте в залежності від вихідних умов, будова отриманих комплексів може різнитися. Так, тридентатний ліганд 2,6-ди-(5,6-диметил-1,2,4-триазил)-піридин з ураніл-іоном, в залежності від вихідних компонентів здатен утворювати комплекси складу 1:1 (**1.33**) та 1:2 (**1.34**). У випадку співвідношення 1:1 молекула комплексу є нейтральною, координаційна сфера ураніл-іону доповнюється ще двома координованими аніонами – трифлатом або нітратом. Комплекс зі співвідношенням 1:2 є двозаряджений, при цьому два трифлат-аніони знаходяться зовнішній координаційній сфері.

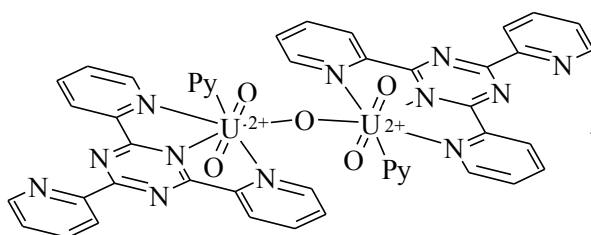
Триденатним лігандом є також 2,4,6-три-(2-піридил)-1,3,5-триазин, який утворює з ураніл-іоном біядерний комплекс (**1.34**). Містком між двома металоцентрами при цьому виступає бідентатно координована оксогрупа. Координаційна сфера іонів уранілу доповнюється до координаційного числа 7 молекулами піридину. Чотириденатний ліганд на основі дизаміщеного дипіридилу (**1.35**) з ураніл-іоном утворює лише моноядерні комплекси.



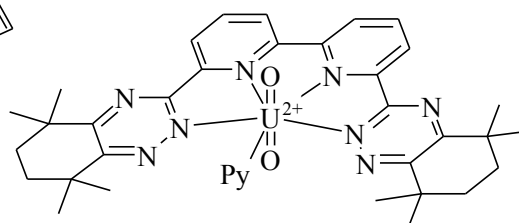
1.32



1.33



1.34



1.35

## 1.4 Практичне застосування комплексів ураніл-іону

### 1.4.1 Флуоресцентні властивості сполук ураніл-іону

Неорганічні сполуки та мінерали, до складу яких входить уран, особливо при сплавленні з NaF, мають яскраво виражені флуоресцентні властивості, що

може бути використано для визначення вмісту в них урану. Дослідження флуоресцентних властивостей уранілу в розчинах можуть бути корисними для визначення вмісту урану в мінералах, рудах, річкових та морських водах [79]. Також ураніл-іон має значний потенціал використання у складі люмінофорів при розробці лазерів, люмінесцентних зондів, тощо [80].

В останні роки активно досліджується флуоресценція координаційних полімерів уранілу на основі похідних карбонових кислот, зокрема таких як 2,5-тіофенкарбонова, ізопталева [81], ізонікотинова [82] та терефталева кислоти [83]. Такі речовини є перспективними люмінесцентними матеріалами, оскільки не містять воду в координаційній сфері урану, що збільшує час життя збудженого стану, і, відповідно, інтенсивність флуоресценції.

проявляють також і органічні ліганди, зокрема похідні карбонових кислот. Люмінесценція водних розчинів уранілу менша, ніж люмінесценція твердих солей, оскільки взаємодія іону уранілу з молекулами води призводить до швидкого гасіння збудженого стану. На інтенсивність флуоресценції суттєво впливає температура розчину (вона збільшується при зменшенні температури розчину) [79] та природа і концентрація солі уранілу. Зокрема найвищу інтенсивність світіння мають розчини фосфатів уранілу і у ряду дигідрофосфат, сульфат, фторид уранілу інтенсивність люмінесценції зменшується [84, 85]. Здатність сенсibiliзувати люмінесценцію ураніл-іону [86].

#### *1.4.2 Каталітичні та адсорбційні властивості комплексних сполук уранілу*

Значна кількість комплексних сполук уранілу була отримана з використанням халатних тетрадентатних лігандів, таких як, наприклад, похідні салену. В таких комплексах, як вже зазначалось, в екваторіальній площині окрім хелатуючого ліганду присутні також монодентатно координовані невеликі ліганди. Як правило, вони слабо зв'язані з уранілом, а тому здатні легко заміщуватися. Оскільки ураніл-іон є сильним акцептором електронів, він здатен виступати у ролі активатора зв'язків у координованих молекулах, що дозволяє використовувати його комплекси у якості каталізаторів.

Вплив КС уранілу з похідними салофену було досліджено для реакції приєднання тіолів до циклічних та нециклічних енонів в присутності триетиламіну [87,88]. Каталіз реакції приєднання тіолів обумовлений координацією енону через карбонільну групу до ураніл-іону, після чого активований енон взаємодіє з молекулою тіолу. Досліджені каталізатори на основі комплексів уранілу прискорюють проходження даної реакції в 900 разів. При цьому найбільшу ефективність показують сполуки з фенільними замісниками в *орто*-положенні до гідроксильної групи фенольного циклу, що пояснюється утворенням сприятливого для проходження реакції розташування молекули субстрату за рахунок  $\pi$ -стекингу (рис. 1.3).

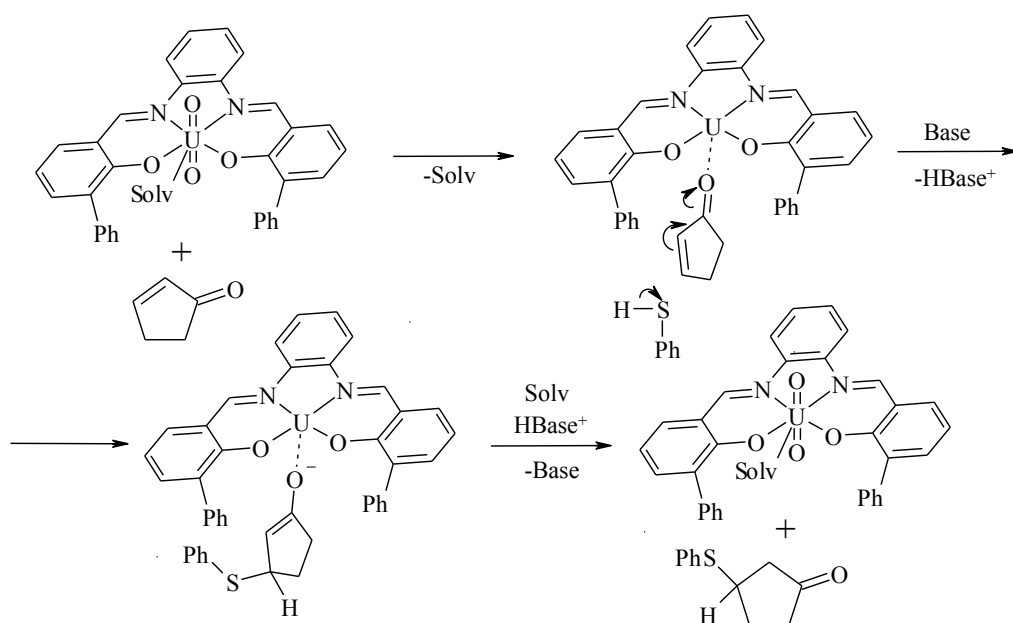


Рис. 1.3. Схематичне зображення каталітичного приєднання тіолів до циклічних енонів

За подібним механізмом комплекси уранілу з феніл заміщеними салофенами прискорюють приєднання гексадієнів до бензохінонів за реакцією Дільса-Альдера [89], та реакцію приєднання метилвінілкетону до  $\beta$ -кетоестерів [90]. Проходження реакції приєднання також обумовлено дещо вищою спорідненістю металічного центру до утворюваного продукту, ніж до субстрату. Проте загалом зв'язки ураніл-іону з молекулами продукту не міцні і нові молекули субстрату легко заміщують молекули продукту та далі реагують з вінільними похідними.

Окрім каталізу реакцій ненасичених сполук, повідомляється також про можливість використання комплексів уранілу з саленами як каталізаторів перетворення епоксидів в  $\beta$ -гідроксинітрили (рис. 1.4) [91].

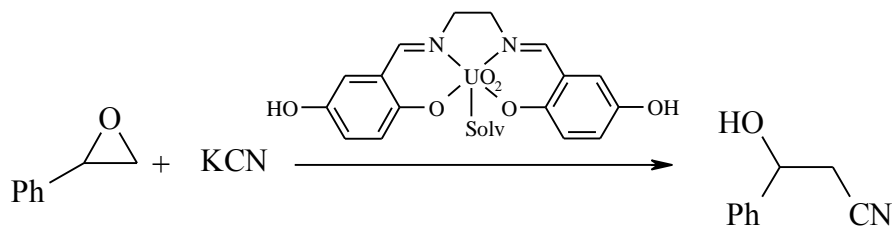
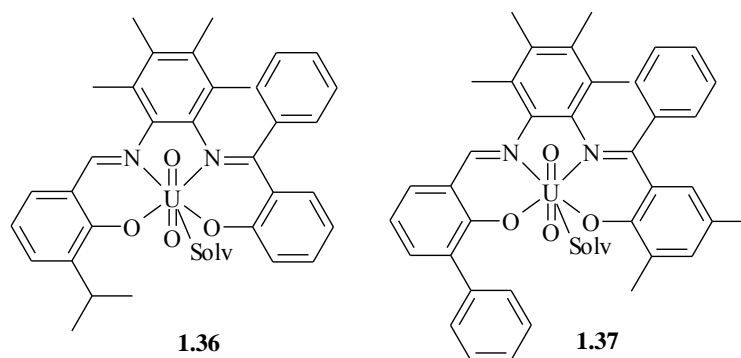


Рис. 1.4. Схема синтезу  $\beta$ -гідроксинітрилів з епоксидів, що каталізується КС уранілу

На основі несиметричних аналогів салофену було отримано хіральні КС ураніл-іону **1.36** та **1.37**, що дозволяє використовувати дані сполуки для виділення енантіомерів з рацемічних сумішей [92]. Авторами роботи [93] було запропоновано ЯМР-спектроскопічний метод визначення кількості енантіомерів в рацемічних сумішах первинних амінів, сульфоксидів та четвертинних амонієвих солей. На сьогоднішній день проводяться активні дослідження хіральних КС уранілу для подальшого синтезу на їх основі оптично активних функціональних матеріалів [94].



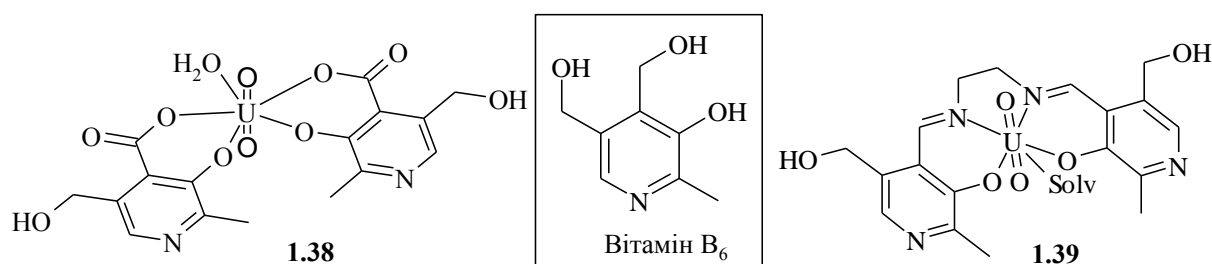
#### 1.4.3 Взаємодія ураніл-іону з біомолекулами

Біокоординаційна хімія уранілу, як і біокоординаційна хімія інших актиноїдів є погано дослідженою. Проте відомо, що уран є дуже токсичним елементом і володіє вираженими нефротоксичними властивостями. Окрім того, накопичуючись у кістках, він здатен викликати появу раку кісток у мишей [95]. Зважаючи на це, в останні десятиліття з'являються публікації, присвячені вивченню взаємодії ураніл-іону з біомолекулами та їх синтетичними аналогами,

що є важливим для дослідження хімії урану в живих організмах.

Оскільки ураніл-іон здатен утворювати комплексні сполуками з багатьма лігандами, що присутні в біосистемах, то, потрапляючи у кров, він міцно зв'язується білками плазми крові, блокуючи зв'язуванні інших біологічно активних металів [96,97]. У роботі [98] було вивчено взаємодію чотирьох металопротеїнів плазми крові (апотрансферину та альбуміну крові людини, металотіонеїну печінки кролика та ферритину селезінки) з ураніл-іоном за допомогою вимірювання їх флуоресценції. Було встановлено, що ліганди мають два різні центри зв'язування ураніл-іону, при чому один з них утворював міцніші координаційні зв'язки в порівнянні з іншим. Також, було встановлено, що зв'язуюча здатність ферритину селезінки була набагато вищою, в порівнянні з іншими модельними білками (550 моль  $UO_2^{2+}$  на моль білка в порівнянні з 5-28 моль для інших білків). Дані про взаємодію ураніл-іону з білками крові можуть бути використані для подальшого вивчення поведінки ураніл-іону в живих організмах.

Як один з найбільш вірогідних варіантів зв'язування урану в живих організмах авторами роботи [99] була запропонована взаємодія ураніл-іону з похідними вітаміну  $B_6$  з утворенням відповідних комплексів. Для вивчення цього процесу було отримано координаційні сполуки уранілу з 4-піридоксиною (1.38) та продуктами конденсації піридоксалу з діамінами (1.39). Піридоксинові фрагменти при цьому координуються через карбоксильну та депротоновану гідроксильну групу у випадку кислоти або через азометинову та депротоновану гідроксильну у випадку основ Шиффа. Продукти конденсації піридоксалу та діамінів, таких як діамінопропанол, диетилентриамін [100] та сукциндігідрозид [101], пропонуються як речовини, що здатні зв'язувати ураніл-іон в живих організмах.



#### *1.4.4 Використання уранільних комплексів з органічними лігандами для зв'язування та екстракції ураніл-іону в процесах переробки ядерного палива.*

Переробка відпрацьованого ядерного палива є важливою та актуальною задачею ядерної енергетики, оскільки відходи ядерної промисловості є високо небезпечними внаслідок їх радіоактивності, та вимагають високих фінансових затрат при зберіганні. До того ж, вони містять значну кількість урану, плутонію та інших актиноїдів, які можуть бути вилучені та використані повторно.

Більшість промислових методів переробки відходів ядерної промисловості базуються на екстракції речовин з водної в органічну фазу. При цьому важливим є відділення актиноїдів від присутніх в суміші лантанію, які схожі за координаційними властивостями. Тому ліганди для екстракції актиноїдів мають відповідати деяким вимогам [102]:

- здатність ліганду екстрагувати актиноїди з сильно кислих середовищ;
- не зв'язуватись з присутніми в розчинах продуктами розпаду ядерного палива;
- бути стійким до дії радіоактивного випромінювання.

Найбільш поширеним процесом вилучення урану з відходів є Plutonium Uranium Recovery by EXtraction, або «PUREX» процес [103]. Він базується на екстракції урану та плутонію трибутилфосфатом. Як органічна фаза зазвичай використовуються вуглеводні – гас або додекан. Основна перевага PUREX-процесу – повне вилучення урану та плутонію за один цикл. Проте він має і недоліки – у відходах PUREX-процесу залишається значна кількість трансуранових актиноїдів, таких як  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{237}\text{Np}$ . Для вирішення цієї проблеми пропонується додатково використовувати селективні до актинідів ліганди разом з трибутилфосфатом [104] або додатково екстрагувати трансуранові актиноїди з вихідного потоку відходів PUREX-процесу [105,106]. Основні типи лігандів, що використовуються при заміні або модифікації трибутилфосфатів наведені у таблиці 1.1.

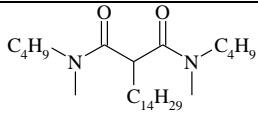
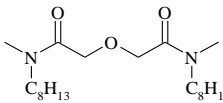
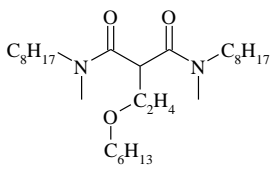
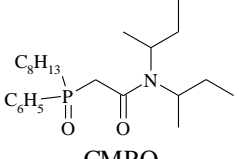
Як завершальний етап PUREX-процесу французькими вченими у 1980-х роках було запропоновано екстракцію актиноїдів з «високорівневих» азотних

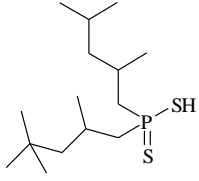
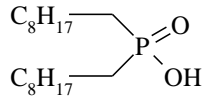
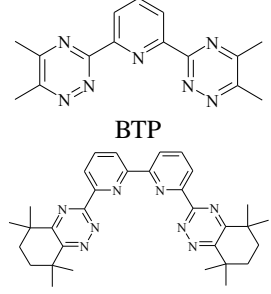
розчинів діамідами (DIAMEX-процес) [107-109]. Зокрема діаміди показали високу селективність до Ac(III-VI) при екстракції з азотнокислих розчинів (табл. 1.1). Основна перевага амідів – можливість їх спалювання для мінімізації об'ємів відходів, що утворюються, а до недоліків можна віднести більш складну будову та вужчий діапазон рН, при яких діаміди можуть бути використані, у порівнянні з трибутилфосфатами.

TRUEX-процес використовує для екстракції (N,N'-диізобутилкарбамоїлметил)-октилфенілфосфін оксид (CMPO), що зв'язує іони металів через P=O та C=O групи [110]. Основна перевага CMPO – дуже висока екстрагуюча здатність, проте майже відсутня селективність між 4f та 5f-металами. Одна з перших модифікацій TRUEX-процесу – додавання трибутилфосфатів для підвищення загальної екстрагуючої здатності з азотнокислих розчинів. При цьому зростає селективність до актиноїдів при рН = 2, але при цьому ускладнюється розділення та реекстракція вже зв'язаних металів.

Таблиця 1.1.

Основні типи лігандів, що використовуються для вилучення *f*-елементів з відходів ядерного палива в модифікаціях PUREX-процесу

Процес	Використовувані ліганди	Іони, до яких проявляють спорідненість
DIAMEX	 DMBVTDMA	Am(III), U(VI), Np(IV), Sr(II), Cs(I) [107]
	 DMDHOPDA	Ac(III-VI) [108]
	 DMDONEMA	Ac(III-VI) [109]
TRUEX	 CMPO	Ac(III-VI), Ln(III) [110]

Cyanex	 Cyanex 301	Am(III) [111]
TALSPEAK	 HDEHP	Ac (III) [112]
SANEX	 BTP CyMe <sub>4</sub> BPTB	Ac (III), U(VI) [77, 78]

Так, вище розглянуті похідні 1,2,4-триазину [77,78] показали високу спорідненість до актиноїдів та використовуються у SANEX-процесі для вилучення америцію і кюрію. Проте, вони володіють низькою спорідненістю до тривалентних актиноїдів, і також здатні вилучати ураніл-іон з водних розчинів.

Враховуючи вище зазначене, важливим є пошук нових лігандів високоселективних до актиноїдів. Проте значна радіоактивність трансуранових актиноїдів не дозволяє проводити з ними великий обсяг досліджень. Тому для пошуку селективних екстрагентів використовують модельні іони, які мають схожу координаційну поведінку. При цьому ураніл-іон може бути використаний як модель для пошуку нових лігандів, що будуть селективними до  $AnO_2^{2+}$  ( $An = Np, Am$ ).

## 1.5 Координаційна хімія похідних 1,2,4-триазолу

### 1.5.1 Особливості координації 1,2,4-триазольного гетероциклу

П'ятичленний 1,2,4-триазольний гетероцикл як ліганд, завдяки наявності трьох донорних центрів, має багато можливостей до координації іонами металів. При комплексоутворенні він може виступати як моно-, бі- та тридентатний ліганд (рис. 1.5) та здатен виконувати місткову функцію.

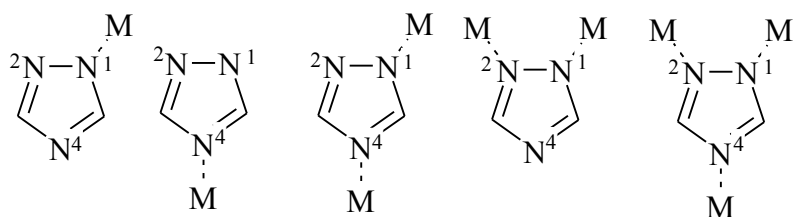


Рис. 1.5. Можливі способи координації триазольного гетероциклу

Триазол є слабкою кислотою і в процесі комплексоутворення може депротонуватись. При цьому координація через атом  $N^1$  більш характерна для «жорстких»  $3d$ -металів [113,114], в той час як координація через  $N^4$  – для «м'яких»  $4d$ - та  $f$ -металів [115, 116]. Наявність замісників у 3-му та 5-му положеннях триазолу суттєво збільшує координаційну різноманітність таких сполук. Зокрема, 3-піридил та 4-піридилні замісники в 3-му положенні 1,2,4-триазолу сприяють утворенню полімерних сполук, оскільки здатні утворювати координаційні зв'язки з різними іонами металів. Донорні атоми 2-піридилу та 2-гідроксифенілу в 3-му положенні триазолу та, власне, нітроген триазолу ( $N^1$  або  $N^4$ ) у більшості випадків утворюють хелатний цикл з іоном металу. Комбінація цих замісників в одній молекулі дозволяє отримувати ряд сполук з різноманітною координаційно-хімічною поведінкою триазольних лігандів.

### 1.5.2 Координаційні сполуки похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів

Найпоширенішими триазольними лігандами в координаційній хімії є 3,5-ди(2-піридил)-1,2,4-триазоли [113,114]. Нітрогени піридину та триазолу при цьому утворюють з іонами металів стійкі п'ятичленні хелатні цикли (рис. 1.6).

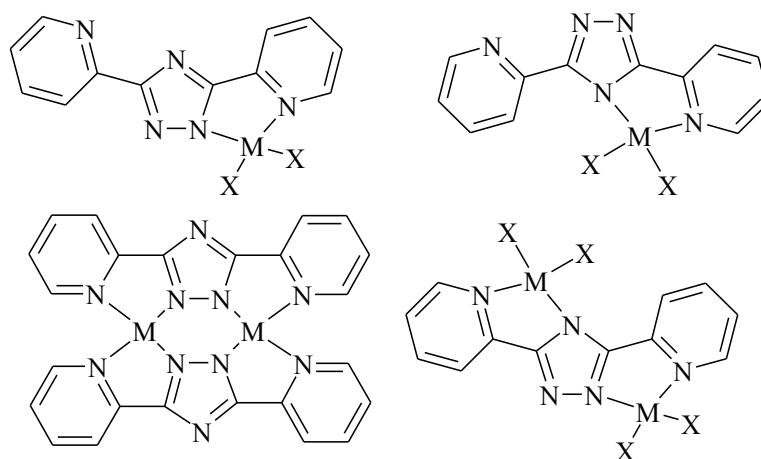
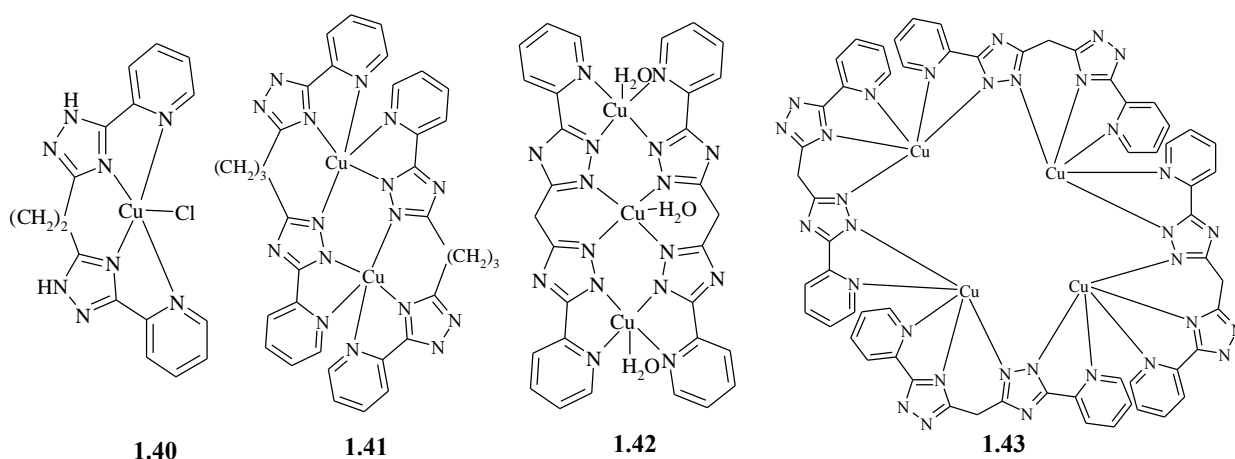


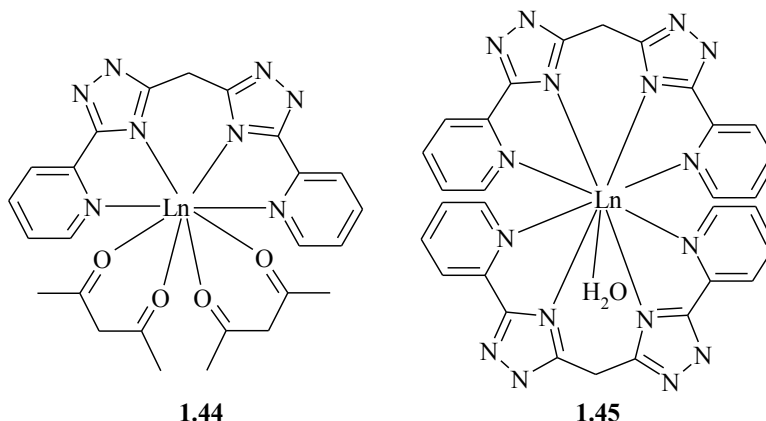
Рис. 1.6. Поширені способи координації 3,5-ди(2-піридил)-1,2,4-триазолів іонами металів

Цікавою є координаційна хімія лігандів на основі біс(2-піридил-1,2,4-триазоліл)алканів [116, 117]. Зокрема з купрумом дані ліганди, в залежності від вихідних умов, утворюють моно- (**1.40**), ди- (**1.41**), три- (**1.42**) та чотириядерні (**1.43**) комплекси, де триазол, координуючись через атоми N<sup>1</sup> та N<sup>2</sup> виконує роль містка між двома іонами купруму. За рахунок взаємодії між іонами купруму в молекулі, що зумовлено їх близьким розташуванням, такі сполуки проявляють антиферомагнітні властивості.

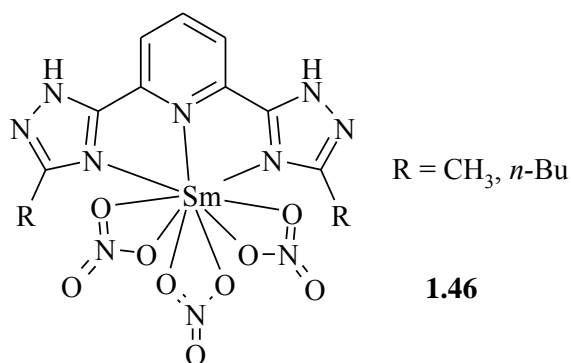


Біс(2-піридил-1,2,4-триазоліл)-алкани також утворюють стійкі комплексні сполуки з лантанідами [118-120]. В таких комплексах, на відміну від сполук міді, триазольний гетероцикл координується через атом N<sup>4</sup> та нітроген піридину. При цьому, виступаючи як чотиридентатний ліганд, він утворює з іоном металу моно ядерні комплекси. У випадку використання як вихідних сполук ацетилацетонатних комплексів лантанідів [118] з біс(2-піридил-1,2,4-триазоліл)метаном було отримано комплекси складу 1:1, які також містять дві бідентатно координовані молекули ацетилацетону (**1.44**). Виходячи з хлоридів лантанідів можна отримати комплекси складу 1:2 (**1.45**), де до іону лантаніду координується дві молекули ліганду [120]. Слід зазначити, що всі отримані комплекси є нейтральними – в процесі комплексоутворення триазоли депротонуються, проте за рахунок утворення стійкого хелатного комплексу відбувається координація виключно через атом триазолу N<sup>4</sup>. Координація біс(2-піридил-1,2,4-триазоліл)алканів іонами лантанідів підсилює їх люмінесцентні

властивості за рахунок зменшення гасіння збудженого стану, обумовленого взаємодією з розчинником.



Моноядерні комплекси з лантаноїдами утворюють і похідні 2,6-біс(5-алкіл-1,2,4-триазоліл)піридину [121]. Окрім трикоординованого ліганду, до координаційної сфери лантаноїду входять також молекули води та координовані нітрат-аніони (**1.46**).



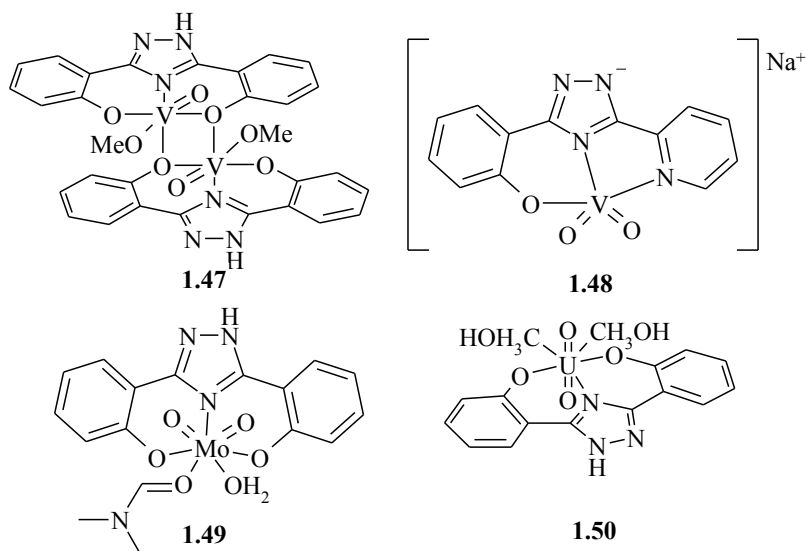
Аліфатичний замісник в 5-му положенні триазолу (*n*-бутил) збільшує розчинність комплексів в неполярних розчинниках, що дозволяє використовувати 2,6-біс(5-алкіл-1,2,4-триазоліл)піридину для екстракції лантаноїдів та актиноїдів з водних розчинів. Зокрема, дослідження

екстракційних властивостей 2,6-біс(5-бутил-1,2,4-триазоліл)піридину у сумішах  $\text{Am}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  показали високу спорідненість ліганду до америцію, що робить можливим його використання у якості селективного до актиноїдів екстрагенту.

### 1.5.3 Координаційні сполуки похідних 2-гідроксифеніл-1,2,4-триазолів

Цікавими в плані розробки нових каталізаторів є сполуки металів з високими ступенями окиснення, що входять до складу комплексів як часточки  $\text{MO}_x^{n+}$  ( $x = 1-2$ ,  $n = 1-3$ ). Так, авторами робіт [122, 123], виходячи з  $\text{NaVO}_3$  та  $[\text{VO}(\text{O}i\text{-Pr})_3]$  було отримано комплексні сполуки з біс(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолом та 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолом. Шляхом

рентгеноструктурного аналізу встановлено, що у випадку комплексу  $\text{VO}^{3+}$  з біс(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолом утворюється біядерний комплекс **1.47**, де одна з оксифенільних груп є бідентатно координованою; до координаційної сфери ванадію входять також метилат-іони. 3-(2-Піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазол з  $\text{VO}_2^+$  утворює моноядерний комплекс **1.48**, при цьому останній отримано як мононатрієву сіль за рахунок депротонування триазольного гетероциклу.



Встановлено, що в розчинах дані комплекси моноядерні. Додавання  $\text{H}_2\text{O}_2$  до розчинів комплексів не призводить до їх руйнування, і метастабільні « $\text{H}_2\text{O}_2$ -активовані» комплекси рееструються в розчинах при різних рН. Це дозволяє використовувати 2-гідроксифеніл-1,2,4-триазолатні комплекси як каталізатори реакцій окиснення.

Виходячи з  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  було отримано комплекс молібденіл-іону з біс(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолом (**1.49**) [124]. У комплексі молібден є семикоординуваним – три донорні атоми надає ліганд, ще два – оксигени молібденілу та координовані молекули води і диметилформаміду. Даний комплекс показав високу каталітичну активність в реакціях синтезу 2-заміщених бензімідазолів, бензтіазолів, ізоксазолів та їх хіральних аналогів шляхом окиснювальної конденсації за участю кисню повітря.

У роботі [125] повідомляється про отримання комплексу уранілу з біс(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолом (**1.50**). Комплекс є моноядерним, ліганд

координується ураном через депротоновані гідроксили та атом N<sup>4</sup> триазолу. До координаційної сфери уранілу входять також дві молекули метанолу. Молекула ліганду в комплексі не є планарною – площини гідроксифенілів та триазолу розташовуються під кутом 18° одна до одної.

## 1.6 Короткі висновки та постановка задачі дослідження

В огляді літератури розглянуто основні аспекти координаційної хімії ураніл-іону в водних та неводних розчинах, систематизовано відомі органічні ліганди, що утворюють комплекси з ураніл-іоном, проаналізовано основні напрямки використання сполук уранілу у якості каталізаторів, в аналітичній хімії та для розробки екстракційних методів розділення радіоактивних елементів. Стабільність комплексів 1,2,4-триазолу з d- та f-металами, в тому числі з іонами складу MO<sub>x</sub><sup>n+</sup>, дозволяє зробити припущення щодо стійкості комплексних сполук ураніл-іону з похідними 1,2,4-триазолу, які на сьогоднішній день майже не вивчені. Підсумовуючи літературні дані можна зробити висновок щодо актуальності синтезу нових полідентатних гетероциклічних лігандів, які будуть сприяти

- розширенню знань стосовно координаційно-хімічних властивостей 1,2,4-заміщених триазолів та ураніл-іону
- синтезу комплексних сполук уранілу з цікавими каталітичними та спектральними властивостями
- екстракції ураніл-іону

Тому першою нашою задачею був синтез полідентатних лігандів, що містять O-донорні (2-гідроксифеніл, гідроксиметил, карбоксил) та N-донорні (2-піридил, амінометил) групи і від одного до чотирьох 1,2,4-триазольних гетероциклів в межах однієї молекули, які змогли би займати 3-6 позицій в екваторіальній площині уранілу. Друга наша задача – синтезувати на основі отриманих лігандів комплекси уранілу та дослідити основні закономірності комплексоутворення синтезованих похідних триазолу з ураніл-іоном.

## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА: ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА СИНТЕЗ ЛІГАНДІВ І КОМПЛЕКСІВ НА ЇХ ОСНОВІ.

### 2.1 Вихідні речовини та фізичні методи дослідження отриманих сполук

Під час проведення експерименту як розчинники було використано метанол (“ЧДА”), етанол (“ЧДА”), ацетонітрил (“ЧДА”), хлороформ (“ЧДА”), бензол (“ЧДА”), диметилформаїд (“ЧДА”), метилтретбутиловий етер (“ЧДА”), дифеніловий етер (“ЧДА”), які були очищені та осушені за стандартними методиками [126].

Вихідними речовинами для синтезу органічних лігандів були етилові естери гліколевої (“ЧДА”), маленової (“ЧДА”), ціан оцтової (“ЧДА”) кислот, метиловий естер саліцилової кислоти (“ЧДА”), нітрили піколінової (“ЧДА”) та саліцилової кислот (“ЧДА”), хлоретилмалонат (“Ч”), гідразингідрат (“Ч”), метилгідразин (“Ч”), триетиламін (“Ч”). 2-(5-Піридил-1Н-1,2,4-триазол-3-іл)-фенол  $\text{H}_2\text{L}^{27}$ , гідразиди та іміноестери були отримані за відомими методиками [127-129].

Для синтезу комплексних сполук було використано нітрат уранілу шестиводний (“ЧДА”) та ацетат уранілу двоводний [130].

ЯМР-спектри отриманих сполук були виміряні на приладі «Mercury 400» фірми Varian при кімнатній температурі. Як розчинник було використано  $\text{DMCO-d}_6$  та  $\text{CDCl}_3$ . У якості вторинного еталону для відліку хімічних зсувів (х.з.) сигналів було використано залишкові сигнали протонів ( $\delta = 2.503$ ) та сигнал карбону ( $\delta = 39.5$ )  $\text{DMCO-d}_6$  [131]. ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  були виміряні на приладі Spektrum BX PerkinElmer (таблетки KBr). Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічної структури було отримано на автодифрактометрі Bruker Apex II ССД. Усі розрахунки виконані за програмою SHELX [132, 133].

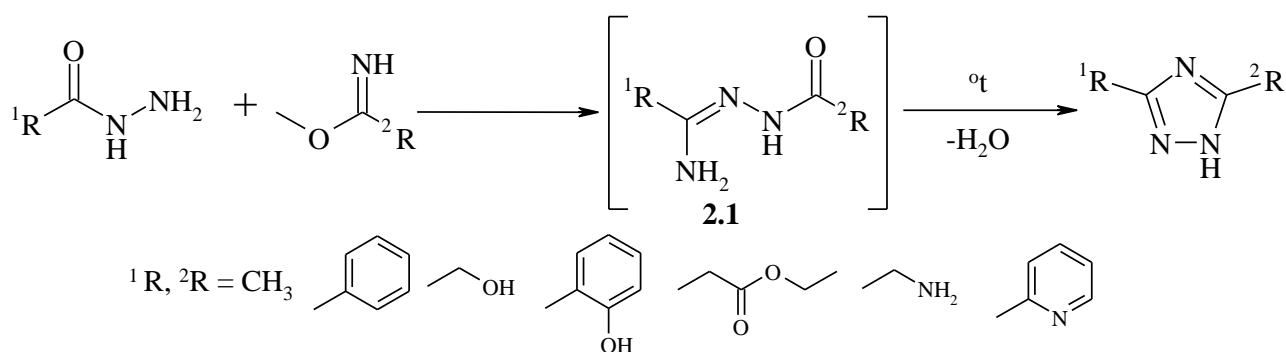
Мас-спектри було одержано методом безматричної лазерної десорбції/іонізації на приладі Autoflex II (Bruker Daltonics, Германія), обладнаному азотним лазером ( $\lambda=337$  нм). Експерименти проводили в рефлекторному режимі реєстрації позитивних та негативних іонів в масовому

діапазоні 0 - 1500 m/z. Дані обробляли за допомогою програмного забезпечення Flex Analysis (BrukerDaltonics, Германія). Для проведення мас-спектрометричних експериментів аліквоти 1 мкл спиртово-диметилформамідних розчинів сполук, що досліджувались, з концентрацією 1 мг/мл наносили на стандартну сталеву підкладку та залишали до повного висихання, після чого поміщали в робочу зону приладу.

Спектри флуоресценції та збудження розчинів лігандів та їх комплексів з ураніл-іоном у ДМСО («Merck», спектроскопічної чистоти) реєстрували за кімнатної температури з використанням спектрофлюориметра LS 55 (Perkin-Elmer, UK) у діапазоні 200-600 нм з урахуванням фону розчинника при оптимальних довжинах хвиль збудження та емісії для кожної сполуки. Товщина кювети, щілини збудження та емісії становили 10, 10 і 20 мм, відповідно. Спектри поглинання даних розчинів реєстрували, використовуючи спектрофотометр 2800 UV\VIS (UNICO, US).

## 2.2 Синтез симетричних та несиметричних 3,5-дизаміщених-1,2,4-триазолів

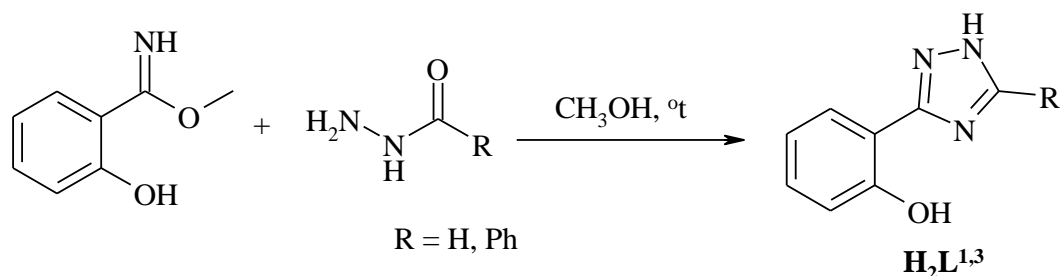
Для синтезу органічних лігандів нами було обрано метод ацилювання гідразидів карбонових кислот іміноестерами з подальшою внутрішньо-молекулярною циклізацією отриманих амідразонів **2.1** [7,134]:



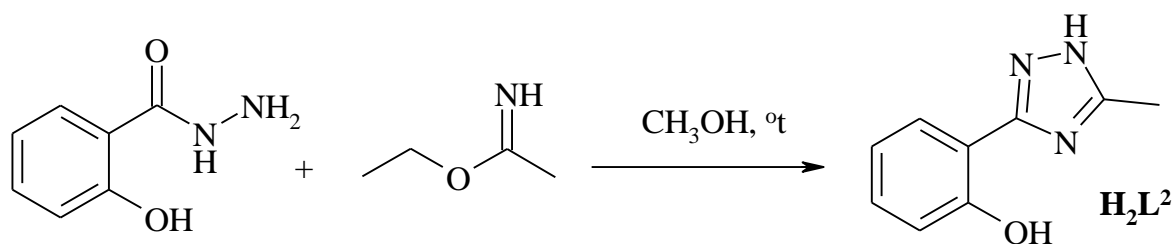
Такий підхід дозволяє отримувати триазоли з більш доступних реактивів - гідразидів та іміноестерів - та легко варіювати замісники в 3-му та 5-му положенні 1,2,4-триазолу. Ациламідразони **2.1**, що утворюються в реакції як проміжні продукти, легко зазнають внутрішньомолекулярної циклізації в 1,2,4-триазоли. В

деяких випадках (коли  $^1R = 2$ -гідроксифеніл, гідроксиметил, метил) виділити амідразони в індивідуальному стані не вдається.

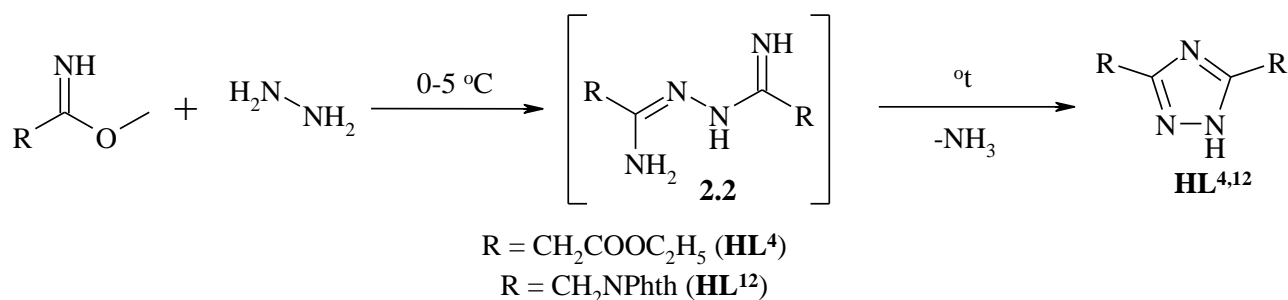
За таким підходом, виходячи з іміноестеру саліцилової кислоти та відповідних гідразидів, нами було отримано 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазоли  $H_2L^{1,3}$  із замісниками у 5-му положенні, котрі не здатні до координації, такими як протон та феніл [4].



5-Метил-3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазол  $H_2L^2$  було отримано шляхом ацилювання гідразиду саліцилової кислоти іміноестером оцтової кислоти:



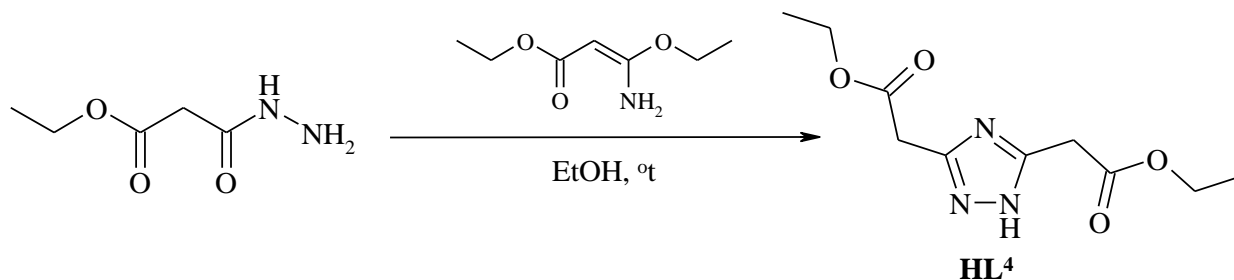
Іміноестери також здатні ацилювати гідразингідрат. Амідразони **2.2**, що при цьому утворюються, циклізуються в симетричні 3,5-дизаміщені 1,2,4-триазоли  $HL^{4,12}$ :



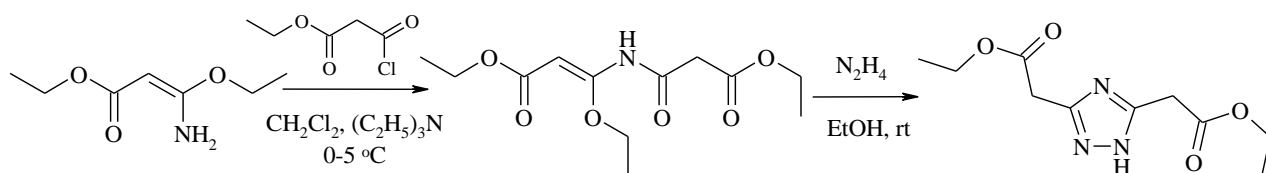
Вихід такої реакції невисокий (близько 20%), що, ймовірно, пов'язано з проходженням різних побічних процесів при внутрішньо-молекулярній конденсації амідразону. Для синтезу діаміну  $HL^{12}$  було використано іміноестер N-фталімід-гліцину. Відповідний діамін було отримано шляхом кип'ятіння N-

фталімід-аміотриазолу з гідразингідратом в етанолі [135]. Аналогічним чином були отримані аміотриазоли  $\mathbf{H}_n\mathbf{L}^{13-15}$ .

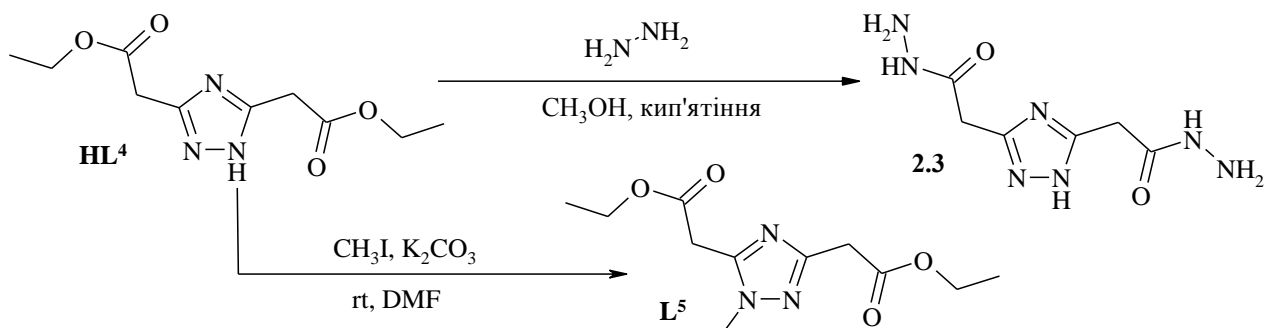
Синтез диестеру  $\mathbf{HL}^4$  шляхом ацилювання моногідрозиду малонової кислоти моноіміноестером за схемою, схожою до синтезу 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолів  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{1-3}$ , також проходить з виходом близько 20%:



З таким же виходом диестер  $\mathbf{HL}^4$  можна отримати шляхом ацилювання моноіміноестеру малонової кислоти хлоретилмалонатом з подальшою взаємодією утвореного ациламідів з гідразингідратом:



Естер триазолідиоцтової кислоти  $\mathbf{HL}^4$  слугував нам також як вихідна речовина для синтезу дигідрозиду **2.3**, що в подальшому був використаний при отриманні тритриазольних лігандів. Алкілюванням триазольного гетероциклу  $\mathbf{HL}^4$  йодметаном нам вдалось також отримати діетилівий естер N-метил-1,2,4-триазоліоцтової кислоти  $\mathbf{L}^5$ .



### 2.2.1 Методики синтезу лігандів $H_2L^1 - L^5$ :

*3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазол ( $H_2L^1$ )*. До розчину 2.0 г (10.7 ммоль) гідрохлориду метилового іміноестеру саліцилової кислоти в 25 мл метанолу приливали 1.65 мл (11.7 ммоль) триетиламіну та присипали 0.636 г (10.7 ммоль) формілгідразиду. Реакційну суміш кип'ятили протягом 3 годин, після чого упарювали та залишок виміщували в 10 мл води. Білий осад відфільтровували та перекристалізовували з 10 мл толуолу. Вихід: 1.45 г (84%). Т.пл. = 144-146 °С. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 14.41 (1H, с, NH); 11.33 (1H, с, OH); 8.53 (1H, с, CH); 7.97 (1H, д, H-1 Ph); 6.94 (1H, т, H-2 Ph); 7.32 (1H, т, H-3 Ph); 6.99 (1H, д, H-4 Ph). Спектр  $^{13}C$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 111.8; 116.8; 119.4; 126.6; 130.9; 143.4; 149.9; 156.0. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3311, 1614, 1490, 1263, 1085, 985, 739. Розраховано для  $C_8H_7N_3O$ (%): C, 59.62; H, 4.38; N, 26.07. Знайдено: C, 59.69; H, 4.34; N, 25.99.

*3-(2-гідроксифеніл)-5-метил-1,2,4-триазол ( $H_2L^2$ )*. До розчину 1.47 г (17.1 ммоль) етилового іміноестеру оцтової кислоти в 50 мл метанолу присипали 2.0 г (13.2 ммоль) гідразиду саліцилової кислоти. Реакційну суміш кип'ятили протягом 6 годин, після чого упарювали та залишок перекристалізовували з 10 мл води. Вихід: 0.7 г (31%). Т.пл. = 166-167 °С. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 14.09 (1H, с, NH); 11.26 (1H, с, OH); 2.47 (3H, с,  $CH_3$ ); 7.94 (1H, д, H-1 Ph); 6.95 (1H, т, H-2 Ph); 7.27 (1H, т, H-3 Ph); 7.94 (1H, д, H-4 Ph). Спектр  $^{13}C$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 14.4; 114.5; 116.7; 119.2; 126.2; 130.4; 152.5; 156.1; 159.8. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3208, 2689, 1589, 1493, 1378, 1209, 1058, 892, 747. Розраховано для  $C_9H_9N_3O$ (%): C, 61.70; H, 5.18; N, 23.99. Знайдено: C, 61.65; H, 5.18; N, 24.09.

*3-(2-гідроксифеніл)-5-феніл-1,2,4-триазол ( $H_2L^3$ )*. До розчину 6.49 г (35 ммоль) гідрохлориду метилового іміноестеру саліцилової кислоти в 100 мл метанолу приливали 4.92 мл (35 ммоль) триетиламіну та присипали 4.76 г (35 ммоль) бензгідразиду. Реакційну суміш кип'ятили 40 годин, після чого відфільтровували утворений осад продукту. Вихід: 6.9 г (88%). Т.пл. > 200 °С. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 14.44 (1H, с, NH); 11.37 (1H, с, OH); 7.55 (1H,

т, *m*-Ph); 7.53 (1H, т, *n*-Ph); 8.09 (1H, д, *o*-Ph); 7.04 (1H, т, H-2 Ph); 7.37 (1H, т, H-3 Ph); 8.03 (1H, д, H-4 Ph); 7.00 (1H, д, H-1 Ph). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 112.9; 116.8; 119.8; 126.0; 128.9; 129.2; 129.6; 131.3; 155.7; 156.1; 157.7. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3238, 1629, 1493, 1248, 1140, 754. Розраховано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$ (%): C, 70.87; H, 4.67; N, 17.71. Знайдено: C, 70.91; H, 4.63; N, 17.68.

*3,5-ди(амінометил)-1,2,4-триазол дигідрохлорид (HL<sup>2</sup>)*. В 50 мл метанолу розчиняли 13.09 г (52.0 ммоль) гідрохлориду іміноестеру гліцину, захищеного фталімідом та приливали 8.4 (60.0 ммоль) триетиламіну. Розчин охолоджували до -5-0 °C та прикапували 5.4 мл (10.4 ммоль) гідразингідрату. Утворений осад амідразону відфільтровували, висушували та нагрівали до температури плавлення. Плав утвореного триазолу кип'ятили в 100 мл ацетонітрилу протягом 8 год, відфільтровували та висушували. 5.3 г (13.7 ммоль) 3,5-ди(амінометил)-1,2,4-триазолу захищеного фталімідом кип'ятили з 1.62 мл (28.6 ммоль) метилгідразину в 100 мл етанолу впродовж 6 год. Реакційну суміш упарювали, до залишку приливали 5.7 мл (28.6 ммоль) 3 н розчину HCl та відфільтровували нерозчинний залишок фталілгідрозиду. Фільтрат упарювали, склоподібний залишок кип'ятили в 25 мл ІПС впродовж 8 год та відфільтровували осад 3,5-ди(амінометил)-1,2,4-триазол дигідрохлориду. Вихід: 1.7г (33%). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.14 (4H, уш.с,  $\text{CH}_2$ ); 8.79 (6H, уш. с,  $\text{NH}_3$ ), 14.80 (1H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3226, 3000, 1587, 1493, 1435, 1252, 1085, 983. Розраховано для  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5\text{Cl}_2$ (%): C, 24.01; H, 5.54; N, 35.00. Знайдено: C, 24.08; H, 5.62; N, 35.05.

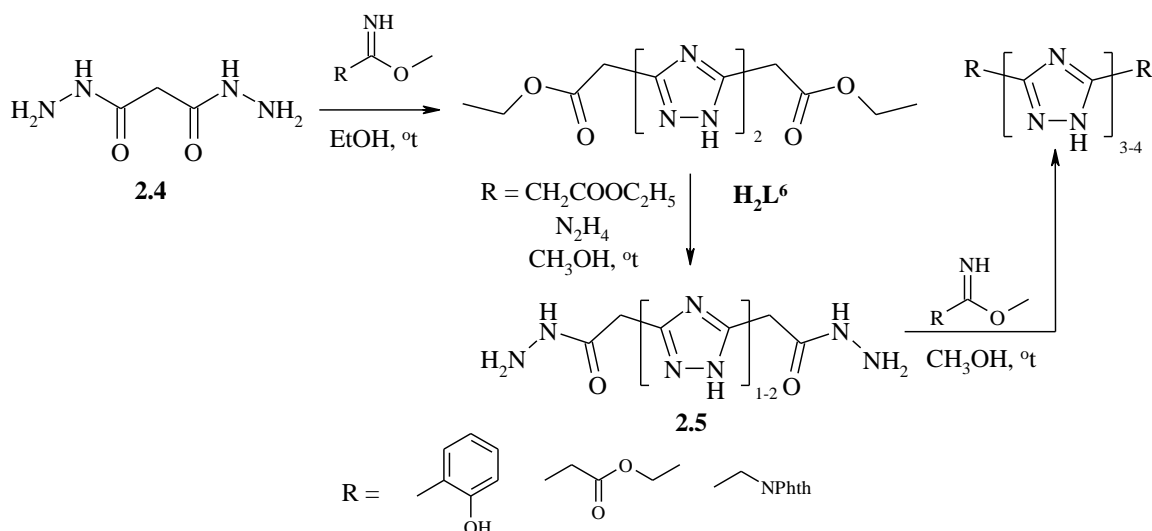
*Диетилловий естер 2-[5-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти (HL<sup>4</sup>)*. Розчин 70 г (0.44 моль) моноіміноестеру маленової кислоти в 700 мл етанолу охолоджували до 5°C та до нього при перемішуванні прикапували розчин 14.0 мл (0.222 ммоль) гідразингідрату в 50 мл етанолу. Після прикапування всієї кількості гідразин гідрату реакційну суміш поступово нагрівали до кімнатної температури та кип'ятили протягом 8 годин. Утворений розчин упарювали та залишок перекристалізовували з 500 мл толуолу. Вихід: 16.4

г (31%). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.18 (6H, т,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3.70 (2H, уш.с,  $\text{CH}_2$ ); 3.82 (2H, уш.с,  $\text{CH}_2$ ); 4.09 (4H, д,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 13.67 (1H, уш.с, NH). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 14.0; 32.2; 34.2; 60.4; 60.9; 150.0; 157.0; 168.2; 169.3. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3422, 2993, 1733, 1624, 1457, 1384, 1333, 1201, 1034. Розраховано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$  (%): C, 49.79; H, 6.27; N, 14.72. Знайдено: C, 49.51; H, 6.49; N, 17.62.

*Диетиловий естер 2-[5-(карбоксиметил)-1-метил-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти ( $\mathbf{L}^5$ )*. Суміш 3.06 г (12.5 ммоль) діетилового естеру 2-[5-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти, 0.89 мл (14.3 ммоль) йодистого метилу та 2.6 г (18.8 ммоль) карбонату калію в 50 мл диметилформаміду перемішували впродовж 12 год. Далі реакційну суміш фільтрували від KI, фільтрат упарювали, розчиняли в 50 мл метилтретбутилового етеру та промивали трьома порціями води (по 5 мл). Органічний шар висушували над сульфатом натрію та упарювали, отримуючи в залишку чистий естер. Вихід: 0.64 г (20%). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.18 (3H, т,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.20 (3H, т,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3.64 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 3.75 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.00 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.07 (2H, д,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 4.12 (2H, д,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 13.9; 31.8; 34.1; 35.1; 60.5; 61.0; 149.8; 155.9; 168.0; 169.2. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3559, 2933, 1733, 1508, 1377, 1333, 1260, 1188, 1034. Розраховано для  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$  (%): C, 51.76; H, 6.71; N, 16.46. Знайдено: C, 51.73; H, 6.77; N, 16.45.

### **2.3 Синтез симетричних $\text{O},\text{N}_x,\text{O}$ та $\text{N},\text{N}_x,\text{N}$ -донорних лігандів, що містять 2-4 триазольні гетероцикли**

Взаємодія дигідрозидів маленової та триазолілдіоцтових кислот (**2.4** та **2.5**, відповідно) з іміноестерами дозволяє отримувати 3,5'-дизаміщені симетричні ди-, три- та чотиритриазоли. Отриманий за даною схемою естер дитриазолілдіоцтової кислоти  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ , аналогічно  $\mathbf{L}^5$ , слугував як вихідна речовина для синтезу дигідрозиду **2.5**, що в подальшому був використаний при отриманні чотиритриазольних лігандів:



Слід зазначити, що у всіх реакціях, окрім  $\text{R} = \text{CH}_2\text{Phth}$ , зафіксувати утворення амідраzone не вдалося.

### 2.3.1 Методики синтезу лігандів $\text{H}_n\text{L}^{6-15}$ ( $n=2-6$ див. перелік умовних скорочень та позначень на стор. 6).

Загальна методика синтезу диестерів  $\text{H}_n\text{L}^{6-8}$ . До розчину 225 ммоль моноіміноестеру маленової кислоти в 200 мл сухого етанолу присипали 90 ммоль подрібненого дигідрозиду маленової кислоти та суміш кип'ятили впродовж 11 год. Утворений осад відфільтровували, промивали етанолом (10 мл) та висушували.

Диетиловий естер 2-(5-{[3-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)оцтової кислоти ( $\text{H}_2\text{L}^6$ ). Вихід: 16.8 г (60 %). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.19 (6H, т,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3.63 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 3.82 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 4.09 (6H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 13.84 (2H, м, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3139, 3037, 1733, 1449, 1318, 1188, 1056. Розраховано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$  (%): C, 48.44; H, 5.63; N, 26.07. Знайдено: C, 47.98; H, 5.99; N, 26.07.

Диетиловий естер 2-{5-[5-{[3-(карбоксиметил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл}оцтової кислоти ( $\text{H}_3\text{L}^7$ ). Вихід: 58 %. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.17 (6H, уш. с,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3.64 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 3.84 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 4.07 (8H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 13.68

(3H, м, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3437, 3131, 1748, 1493, 1449, 1333, 1188, 1049. Розраховано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{O}_4$  (%): С, 47.64; Н, 5.25; N, 31.21. Знайдено: С, 46.84; Н, 5.31; N, 32.38.

*Диетиловий естер 2-[5-({3-[(3-{[3-(карбокисиметил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл}оцтової кислоти ( $\text{H}_4\text{L}^8$ )).* Вихід: 68 %. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.17 (6H, уш. с,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3.63 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 3.84 (3H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 3.96-4.21 (9H, уш. м,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 13.68 (4H, м, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3032, 1736, 1503, 1442, 1338, 1194, 1059. Розраховано для  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_4$  (%): С, 47.10; Н, 4.99; N, 34.69. Знайдено: С, 47.03; Н, 4.97; N, 34.77.

*Загальна методика синтезу  $\text{H}_n\text{L}^{9-11}$ .* До розчину 325 ммоль гідрохлориду іміноестеру саліцилової кислоти в 50 мл метанолу додавали 374 ммоль триетиламіну та 163 ммоль дигідрозиду маленової кислоти. Реакційну суміш кип'ятили 18 год та утворений осад продукту відфільтрували, промивали метанолом (10 мл) та висушували.

*2-{5-[3-(2-гідроксифеніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]-1H-1,2,4-триазол-3-іл}фенол ( $\text{H}_4\text{L}^9$ ).* Вихід 3.74 г (86%). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.37 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.95 (2H, т, H-3 Ph); 6.98 (2H, д, H-1 Ph); 7.32 (2H, т, H-2 Ph); 7.92 (2H, т, H-4 Ph); 11.26 (2H, с, OH); 14.18 (2H, с, NH). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 25.9; 112.8; 116.8; 119.4; 126.6; 131.3; 156.0. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3386, 3263, 3066, 2928, 1617, 1494, 1464, 1261, 1107, 751. Розраховано для  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$  (%): С, 61.07; Н, 4.22; N, 25.14. Знайдено: С, 60.78; Н, 4.19; N, 24.29.

*2-{5-[(3-{[3-(2-гідроксифеніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл}фенол ( $\text{H}_5\text{L}^{10}$ ).* Вихід: 72 %. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.22 (4H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.93 (2H, т, H-3 Ph); 6.98 (2H, д, H-1 Ph); 7.31 (2H, т, H-2 Ph); 7.91 (2H, д, H-4 Ph); 11.24 (2H, OH); 13.95 (3H, NH). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 25.8, 112.9, 116.8, 119.5, 126.6, 131.3, 156.0. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3269, 3110, 2855, 2753, 1617, 1551,

1486, 1413, 1384, 1252, 1122, 751. Розраховано для  $C_{20}H_{17}N_9O_2$  (%): C, 57.83; H, 4.12; N, 30.35. Знайдено: C, 57.86; H, 4.17; N, 30.34.

*2-[5-({3-([3-(2-гідроксифеніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл]фенол ( $H_6L^{11}$ )*. Вихід: 41 %. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.05 (2H, уш. с,  $CH_2$ ); 4.13 (2H, уш. с,  $CH_2$ ); 4.21 (2H, уш. с,  $CH_2$ ); 6.95 (2H, т, H-3 Ph); 6.96 (2H, д, H-1 Ph); 7.31 (2H, т, H-2 Ph); 7.91 (2H, д, H-4 Ph); 11.24 (2H, уш. с, OH); 13.71 (2H, уш. с, NH); 13.34 (2H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3190, 1610, 1508, 1399, 1261, 1057, 743. Розраховано для  $C_{23}H_{20}N_{12}O_2$  (%): C, 55.64; H, 4.06; N, 33.85. Знайдено: C, 55.61; H, 4.08; N, 33.87.

*Загальна методика синтезу діамінів  $H_nL^{13-15}$* . До розчину 103.3 ммоль гідрохлориду іміноестеру гліцину захищеного фталімідом приливали 118.8 ммоль триетиламіну та присипали 34.4 ммоль подрібненого дигідрозиду. Реакційну суміш кип'ятили впродовж 3 год, утворений осад амідразону відфільтровували, висушували та без попередньої очистки отримували триазол шляхом внутрішньомолекулярної конденсації, нагріваючи амідразон до температури плавлення. Отриманий 3,5-ди(амінометил)-1,2,4-триазол захищений фталімідом кип'ятили з 2.1 еквівалента метилгідрозину в 150 мл етанолу впродовж 6 год. Реакційну суміш упарювали, до залишку приливали 2.2 еквівалента 3 н розчину HCl та відфільтровували нерозчинний залишок фталілгідрозиду. Фільтрат упарювали, склоподібний залишок кип'ятили в 10 мл ізопропанолу впродовж 8 год та відфільтровували осад ди-(3,3'-амінометил)-1,2,4-триазолу дигідрохлориду.

*(5-([3-(амінометил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін дигідрохлорид ( $H_2L^{13}$ )*. Вихід: 4.8 г (54%). Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.05 (4H, уш. с,  $CH_2$ ); 4.28 (4H, уш. с,  $CH_2$ ); 8.62 (6H, уш. с,  $NH_3$ ), 14.38 (2H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3416, 2023, 1500, 1449, 1355, 1100, 1057. Розраховано для  $C_7H_{14}N_8Cl_2$  (%): C, 29.90; H, 5.02; N, 39.86. Знайдено: C, 29.89; H, 4.99; N, 39.78.

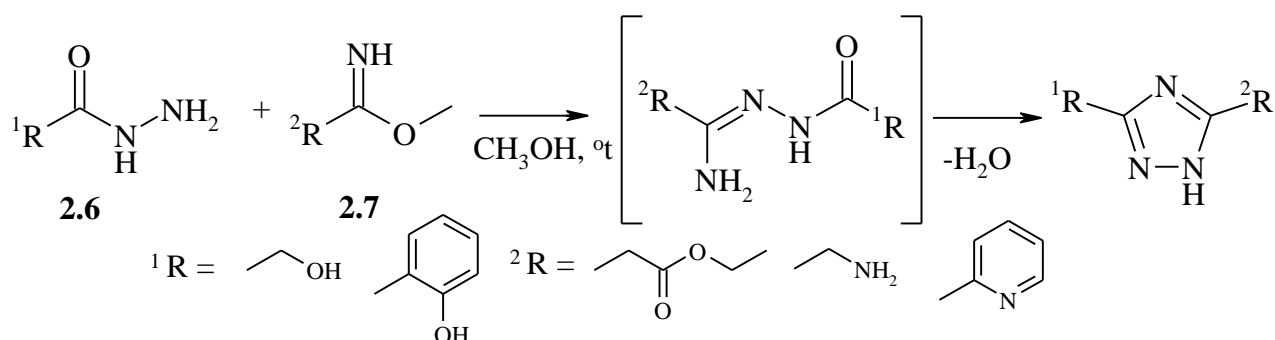
*{5-([3-([3-(амінометил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл}метиламін дигідрохлорид ( $H_3L^{14}$ )*. Вихід: 56 %.

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.03 (6H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 4.17 (4H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 8.55 (6H, уш. с,  $\text{NH}_3$ ), 14.4 (3H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3415, 3044, 1624, 1551, 1500, 1449, 1056. Розраховано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_{11}\text{Cl}_2$  (%): C, 33.16; H, 4.73; N, 42.54. Знайдено: C, 33.10; H, 4.79; N, 42.52.

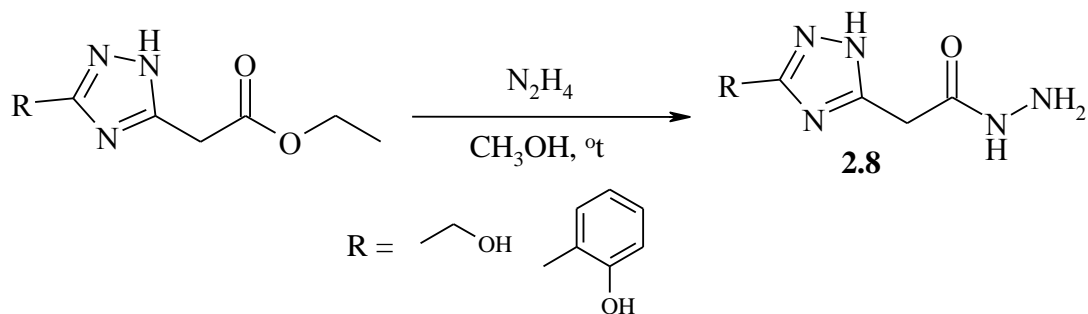
[5-({3-[(3-{[3-(амінометил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метиламін дигідрохлорид ( $\text{H}_4\text{L}^{15}$ ). Вихід: 51 %. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.04 (4H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.07 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.15 (4H, с,  $\text{CH}_2$ ); 8.53 (6H, с,  $\text{NH}_3$ ), 14.07 (4H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3416, 2921, 1559, 1500, 1443, 1063. Розраховано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_{14}\text{Cl}_2$  (%): C, 35.22; H, 4.55; N, 44.23. Знайдено: 35.18; H, 4.59; N, 44.26.

## 2.4 Синтез несиметричних $\text{O},\text{N}_x,\text{O}$ та $\text{O},\text{N}_x,\text{N}$ -донорних лігандів, що містять 2-4 триазольні гетероцикли

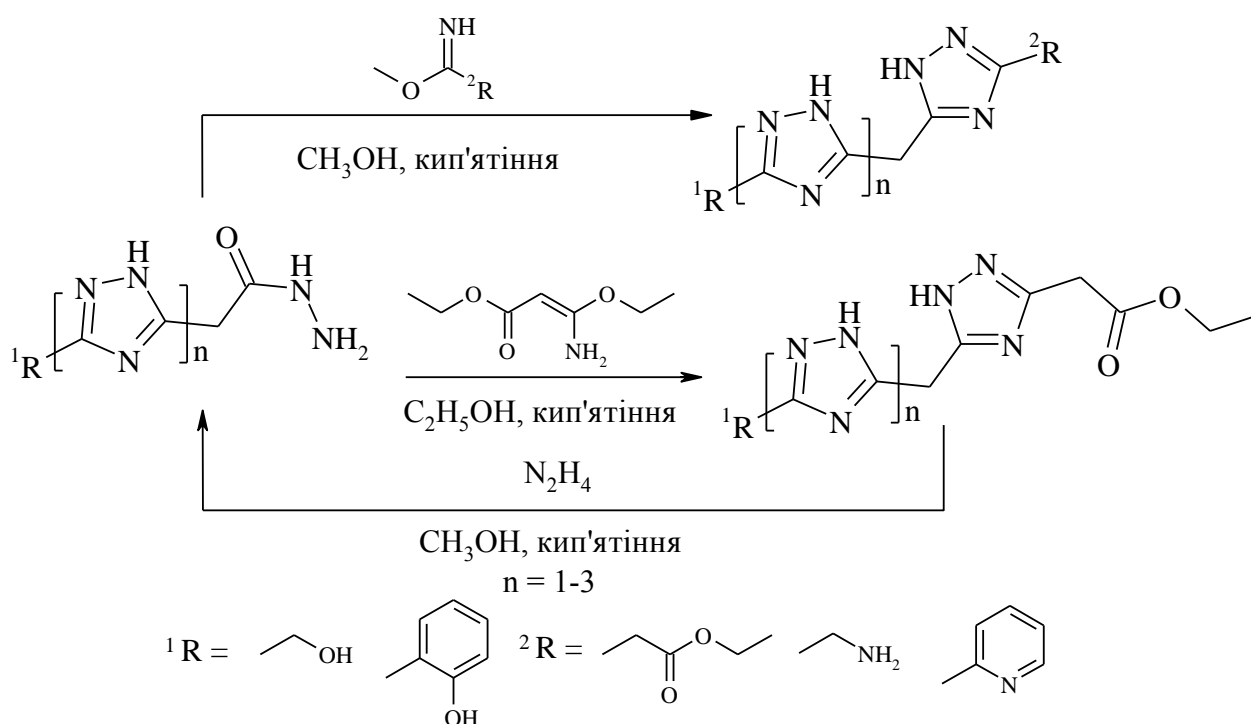
Як вихідні речовини для синтезу ряду несиметричних лігандів нами були використані гідразиди саліцилової та гліколевої кислот (**2.6**), які були проацильовані іміноестерами піколінової, маленової, та 2-фталіламінооцтової кислот (**2.7**):



З етилових естерів триазолізоцтових кислот шляхом кип'ятіння в метанольних розчинах з гідразингідратом були отримані відповідні гідразиди (**2.8**):



Гідразиди в подальшому були використані для синтезу політриазольних похідних. З естерів ди- та тритриазоліоцтових кислот також було синтезовано гідразиди та відповідні політриазольні ліганди:



Оскільки збільшення кількості триазольних гетероциклів призводить до зменшення розчинності гідразидів, синтез проводився при кип'ятінні зі значним надлишком іміноестеру. Амідразони при цьому вдалося виділити лише для  $^2\text{R} = 2$ -піридил та  $-\text{CH}_2\text{NPhth}$ , оскільки для їх циклізації потрібна більш висока температура. У випадку лігандів з  $^2\text{R} = 2$ -гідроксифеніл, гідроксиметил, карбетоксиметил циклізація амідразону відбувалася *in situ* і зафіксувати його отримання не вдалося.

2.4.1. *Методики синтезу лігандів  $H_nL^{16-34}$  ( $n=2-5$  див. перелік умовних скорочень та позначень на стор. 6).*

*Етиловий естер 2-[3-(2-гідроксифеніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]оцтової кислоти ( $H_2L^{16}$ ).* До розчину 28.2 (214 ммоль) моноіміноестеру маленової кислоти в 500 мл етанолу присипали 26.0 г (171 ммоль) подрібненого гідразиду саліцилової кислоти та реакційну суміш перемішували 2 год. при 30°C. Утворений осад амідразону відфільтровували, висушували та циклізували в триазол шляхом розплавлення. Отриманий плав перекристалізували з 400 мл толуолу. Вихід: 28.4 г (76 %). Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.20 (3H, т,  $CH_2CH_3$ ); 3.84 (2H, с,  $CH_2$ ); 4.13 (2H, к,  $CH_2CH_3$ ); 6.96 (1H, д, H-1 Ph), 6.98 (1H, т, H-3 Ph); 7.33 (1H, т, H-2 Ph), 7.92 (1H, т, H-4 Ph); 11.20 (1H, с, OH); 14.28 (1H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3357, 2563, 1733, 1544, 1457, 1260, 1195, 1107, 743. Розраховано для  $C_{12}H_{13}N_3O_3$  (%): C, 58.29; H, 5.30; N, 16.99. Знайдено: C, 58.24; H, 5.34; N, 16.10.

*Загальна методика синтезу естерів  $H_nL^{17-19}$ .* До розчину 69 ммоль моноіміноестеру маленової кислоти в 150 мл етанолу присипали 55 ммоль подрібненого гідразиду 2-[3-(2-гідроксифеніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]оцтової кислоти та реакційну суміш кип'ятили впродовж 6 год. Отриманий осад естеру відфільтровували, промивали етанолом (5 мл) та висушували.

*Етиловий естер 2-(5-{[3-(2-гідроксифеніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)оцтової кислоти ( $H_3L^{17}$ ).* Вихід: 15.1, г (85 %). Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.18 (3H, т,  $CH_2CH_3$ ); 3.75 (2H, с,  $CH_2$ ); 4.23 (2H, с,  $CH_2$ ); 4.10 (2H, к,  $CH_2CH_3$ ); 6.97 (1H, д, H-1 Ph); 6.95 (1H, т, H-3Ph); 7.31 (1H, т, H-2 Ph); 7.92 (1H, т, H-4 Ph); 11.21 (1H, уш. с, OH); 13.65 (1H, уш. с, NH); 14.15 (1H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3262, 2986, 1740, 1617, 1449, 1384, 1267, 1100, 751. Розраховано для  $C_{15}H_{16}N_6O_3$  (%): C, 58.84; H, 4.91; N, 25.60. Знайдено: 58.86; H, 4.93; N, 25.51.

*Етиловий естер 2-{3-[(5-{[3-(2-гідроксифеніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл}оцтової кислоти ( $H_4L^{18}$ ).* Вихід: 5.92 г (71 %). Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.17 (3H, т,

CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.72 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.08 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.08 (2H, к, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.21 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.94 (1H, д, Н-1 Ph); 6,97 (1H, т, Н-3 Ph); 7.31 (1H, т, Н-2 Ph); 7.91 (1H, т, Н-4 Ph); 11.23 (1H, уш. с, OH); 13.67 (2H, уш. с, NH); 14.21 (1H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr, см<sup>-1</sup>): 3277, 2986, 1733, 1551, 1449, 1260, 1195, 1063, 758. Розраховано для C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub> (%): С, 52.81; Н, 4.68; N, 30.79. Знайдено: С, 52.83; Н, 4.65; N, 30.78.

*Етиловий естер 2-[3-({3-[(5-{[3-(2-гідроксифеніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл}метил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]оцтової кислоти (H<sub>3</sub>L<sup>19</sup>)*. Вихід: 0.61 г (51 %). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ м.ч.: 1.17 (3H, т, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.62 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 3.72 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.06 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.08 (2H, к, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.20 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.95 (1H, д, Н-1 Ph); 6.98 (1H, т, Н-3 Ph); 7.32 (1H, т, Н-2 Ph); 7.91 (1H, т, Н-4 Ph); 11.23 (1H, уш. с, OH); 13.67 (3H, уш. с, NH); 14.20 (1H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr, см<sup>-1</sup>): 3008, 1740, 1551, 1500, 1435, 1253, 1056, 751. Розраховано для C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (%): С, 50.42; Н, 4.23; N, 35.28. Знайдено: С, 50.45; Н, 4.20; N, 35.28.

*Етиловий естер 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти (H<sub>2</sub>L<sup>20</sup>)*. До розчину 18.0 г (113 ммоль) моноімінноестеру маленової кислоти в 100 мл етанолу приспали 9.0 г (100 ммоль) гідразиду гліколевої кислоти та суміш кип'ятили впродовж 6 год. Далі розчин упарювали та залишок перекристалізували зі 100 мл ацетонітрилу. Вихід: 14.7 г (79 %). Т.пл. = 87-89°C. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, в CDCl<sub>3</sub>, δ м.ч.: 1.28 (3H, т, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.88 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.20 (2H, к, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.77 (2H, с, CH<sub>2</sub>OH); 6.01 (1H, уш. с, CH<sub>2</sub>OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, CDCl<sub>3</sub>, δ м.ч.: 32.8, 37.5, 60.6, 153.8, 159.3, 168.7. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr, см<sup>-1</sup>): 3488, 2957, 1719, 1449, 1216, 1071. Розраховано для C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (%): С 45.40; Н 5.99; N 22.69. Знайдено: С 45.42; Н 5.96; N 22.72.

*Загальна методика синтезу естерів H<sub>n</sub>L<sup>21-23</sup>*. До розчину 28.33 г (144.9 ммоль) моноімінноестеру маленової кислоти в 100 мл етанолу приспали 16.5 г (96.6 ммоль) гідразиду 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти та суміш кип'ятили впродовж 12 год. Утворений осад естеру відфільтровували, промивали етанолом та висушували.

*Етиловий естер 2-(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)оцтової кислоти ( $H_3L^{21}$ )*. Вихід: 17.4 г (68 %). Т.пл. = 174 °С. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.18 (3H, т,  $CH_2CH_3$ ); 3.70 (2H, с,  $CH_2$ ); 4.04 (2H, с,  $CH_2$ ); 4.20 (2H, к,  $CH_2CH_3$ ); 4.48 (2H, с,  $CH_2OH$ ); 5.65 (1H, уш. с,  $CH_2OH$ ); 13.62 (2H, м, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3481, 3146, 1726, 1449, 1377, 1216, 1071. Розраховано для  $C_{10}H_{14}N_6O_3$  (%): С, 45.11; Н, 5.30; N, 31.56. Знайдено: С, 45.08; Н, 5.30; N, 31.58.

*Етиловий естер 2-{5-[(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл}оцтової кислоти ( $H_4L^{22}$ )*. Вихід: 13.2 г (84 %). Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.17 (3H, уш. с,  $CH_2CH_3$ ); 3.63 (2H, с,  $CH_2$ ); 3.84 (2H, с,  $CH_2$ ); 4.02 (4H, с,  $CH_2$ ); 4.08 (2H, уш. с,  $CH_2CH_3$ ); 4.51 (2H, с,  $CH_2OH$ ); 5.63 (1H, уш. с,  $CH_2OH$ ); 13.61 (3H, м, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3481, 2993, 1719, 1500, 1442, 1377, 1216, 1056. Розраховано для  $C_{13}H_{17}N_9O_3$  (%): С, 44.95; Н, 4.93; N, 36.29. Знайдено: С, 44.96; Н, 4.90; N, 36.27.

*Етиловий естер 2-[5-((5-[(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти ( $H_5L^{23}$ )*. Вихід: 48 %. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.17 (3H, т,  $CH_2CH_3$ ); 3.63 (2H, с,  $CH_2$ ); 3.86 (2H, с,  $CH_2$ ); 4.02 (6H, с,  $CH_2$ ); 4.08 (2H, к,  $CH_2CH_3$ ); 4.51 (2H, с,  $CH_2OH$ ); 5.63 (1H, уш. с,  $CH_2OH$ ); 13.61 (2H, м, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3146, 1727, 1501, 1443, 1206, 1056. Розраховано для  $C_{16}H_{20}N_{12}O_3$  (%): С, 44.86; Н, 4.71; N, 39.23. Знайдено: С, 44.87; Н, 4.75; N, 39.24.

*2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]фенол ( $H_3L^{24}$ )*. До розчину 4.48 г (23.9 ммоль) гідрохлориду іміноестеру саліцилової кислоти в 50 мл метанолу додавали 3.86 мл (27.5 ммоль) триетиламіну та присипали 2.15 г (23.9 ммоль) гідразида гліколевої кислоти. Реакційну суміш кип'ятили 8 год., після чого розчин упарювали, залишок вимішували в 50 мл води, осад триазолу відфільтровували та перекристалізували з 25 мл толуолу. Вихід: 9.8 г (95 %). Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.66 (2H, с,  $CH_2$ ); 5.71 (1H, с,  $OH_{AK}$ ); 6.90-7.00

(2H, м, Н-3,1 Ph); 7.31 (1H, д, Н-4 Ph); 7.95 (1H, т, Н-2 Ph); 11.31 (1H, уш. с, OH<sub>Ar</sub>); 14.31 (1H, уш. с, NH). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР, в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ м.ч.: 55.8; 114.0; 116.8; 119.4; 126.4; 131.0; 156.1; 157.1; 159.6. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr, см<sup>-1</sup>): 3177, 1635, 1597, 1487, 1425, 1324, 1247, 1145, 1012, 709. Розраховано для C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (%): С 56.54, Н 4.74, N 21.98. Знайдено: С 56.68, Н 4.35, N 22.09.

*Загальна методика синтезу фенолів H<sub>n</sub>L<sup>25,26</sup>*. До розчину 30.0 ммоль гідро хлориду іміноестеру саліцилової кислоти в 50 мл метанолу додавали 35.5 ммоль триетиламіну та присипали 20.0 ммоль подрібненого гідразиду 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти. Реакційну суміш кип'ятили 24 год. та утворений осад продукту відфільтрували, промивали метанолом (5 мл) та висушували.

*2-(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)фенол (H<sub>4</sub>L<sup>25</sup>)*. Вихід: 62 %. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ м.ч.: 4.18 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.51 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 5.71 (1H, уш. с, OH<sub>Alk</sub>); 6.90-7.00 (2H, м, Н-1,3 Ph); 7.31 (1H, д, Н-4 Ph); 7.91 (1H, т, Н-2 Ph); 11.28 (1H, уш. с, OH<sub>Ar</sub>); 13.70 (1H, уш. с, NH); 14.28 (1H, уш. с, NH). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР, в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ м.ч.: 26.1; 55.8; 113.0; 116.9; 119.4; 131.2; 156.1; 157.3; 158.6. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr, см<sup>-1</sup>): 3262, 3059, 2934, 2855, 2680, 1617, 1544, 1471, 1406, 1275, 1107, 1034, 794, 751, 714. Розраховано для C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (%): С 59.94, Н 4.44, N 30.87. Знайдено: С 60.01, Н 4.36, N 30.84.

*2-{5-[(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-3-іл}фенол (H<sub>5</sub>L<sup>26</sup>)*. Вихід: 9.8 г (95%). Т.пл. > 220 °С. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ м.ч.: 4.05(2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.19(2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.49(2H, с, CH<sub>2</sub>); 5.61 (1H, с, CH<sub>2</sub>OH); 6.94-6.96 (2H, м, Н-1,3 Ph); 7.31 (1H, д, Н-4 Ph); 7.90 (1H, т, Н-2 Ph); 11.21 (1H, уш. с, OH<sub>Ar</sub>); 13.64 (2H, уш. с, NH); 14.20 (1H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr, см<sup>-1</sup>): 3080, 1617, 1449, 1267, 1071, 751. Розраховано для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>9</sub>O<sub>2</sub> (%): С 55.99, Н 4.28, N 35.68. Знайдено: С 55.98, Н 4.30, N 35.66.

*Загальна методика синтезу фенолів H<sub>n</sub>L<sup>28-30</sup>*. До свіжоприготовленого розчину 10.2 ммоль метилового іміноестеру піридин-2-карбонової кислоти в 50

мл метанолу присипали 9.72 ммоль подрібненого гідразиду 2-[3-(2-гідроксифеніл)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]оцтової кислоти після чого суміш кип'ятили 24 години. Утворений осад продукту відфільтровували, промивали трьома порціями метанолу (5 мл) та висушували на повітрі.

2-(3-{[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)фенол (**H<sub>3</sub>L<sup>28</sup>**). Вихід 2.23 г (54%). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ м.ч.: 4.31 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 8.68 (1H, д, H-1 Ph); 7.49 (1H, т, H-2 Py); 7.92 (1H, т, H-4 Py); 8.03 (1H, д, H-3 Py); 7.97 (1H, д, H-4 Ph); 6.96 (1H, т, H-3 Ph); 7.30 (1H, т, H-2 Ph); 6.98 (1H, д, H-1 Ph); 14.13 (2H, уш. с, NH); 11.51 (1H, уш. с, OH). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР, в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ м.ч.: 26.1; 112.9; 116.8; 119.5; 121.3; 124.9; 126.6; 131.3; 137.7; 146.5; 149.6; 155.1; 155.9; 160.0. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr, см<sup>-1</sup>): 3059, 1594, 1465, 1258, 1148, 999, 746. Розраховано для, %: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O: C, 60.18; H, 4.01; N, 30.70. Знайдено: C, 60.78; H, 3.89; N, 31.60.

2-{3-[(3-{[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл}фенол (**H<sub>4</sub>L<sup>29</sup>**). Вихід: 57%. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ м.ч.: 4.21 (6H, с, CH<sub>2</sub>); 6.94 (1H, д, H-1Ph); 6.96 (1H, т, H-3Ph); 7.31 (1H, т, H-2Ph); 7.47 (1H, т, H-2 Py); 7.92 (1H, т, H-4 Ph); 7.93 (1H, т, H-4Py); 8.02 (1H, д, H-3Py); 8.67 (1H, д, H-1Py); 11.15 (1H, уш. с, OH); 13.62 (1H, уш. с, NH); 14.44 (2H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr, см<sup>-1</sup>): 3059, 1551, 1493, 1413, 1267, 1136, 743. Розраховано для C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>10</sub>O (%): C, 57.00; H, 4.03; N, 34.98. Знайдено: C, 57.09; H, 4.07; N, 34.96.

2-[3-((3-[(3-{[5-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл)метил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]фенол (**H<sub>5</sub>L<sup>30</sup>**). Вихід: 66 %. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ м.ч.: 4.05 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.13 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.19 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.93 (1H, д, H-1 Ph); 6.97 (1H, т, H-3 Ph); 7.31 (1H, т, H-2 Ph); 7.48 (1H, т, H-2 Py); 7.92 (1H, т, H-4 Ph); 7.93 (1H, т, H-4 Py); 8.03 (1H, д, H-3 Py); 8.67 (1H, д, H-1 Py); 11.25 (1H, уш. с, OH); 13.64 (2H, уш. с, NH); 14.46 (2H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr, см<sup>-1</sup>): 3051, 1566, 1500, 1384, 1252, 1063, 722. Розраховано для C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>13</sub>O (%): C, 54.88; H, 3.98; N, 37.82. Знайдено: C, 54.91; H, 3.95; N, 37.81.

*[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метанол* ( $H_2L^{31}$ ). До

свіжоприготовленого розчину 2.74 г (20.0 ммоль) метилового іміноестеру піридин-2-карбонової кислоти в 50 мл метанолу присипали 1.8 г (20.0 ммоль) подрібненого гідразиду гліколевої кислоти після чого суміш перемішували 6 годин. Утворений осад амідразону відфільтровували та розплавляли. При охолодженні плав кристалізується і є чистим продуктом. Вихід: 67 %. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.57 (2H, с,  $CH_2$ ); 5.37 (1H, с, OH); 7.46 (1H, т, H-2 Py); 7.94 (1H, т, H-4 Py); 8.04 (1H, д, H-3 Py); 8.67 (1H, д, H-1 Py); 14.49 (2H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3233, 1458, 1354, 1158, 1012, 794, 728. Розраховано для  $C_8H_8N_4O$  (%): C, 54.54; H, 4.58; N, 31.80. Знайдено: C, 54.6; H, 4.52; N, 31.78.

*Загальна методика синтезу спиртів  $H_nL^{32-34}$* . До свіжоприготовленого розчину 10.20 ммоль метилового іміноестеру піридин-2-карбонової кислоти в 50 мл метанолу присипали 9.72 ммоль подрібненого гідразиду 2-[3-(2-гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]оцтової кислоти після чого суміш кип'ятили 8 год. Утворений осад ациламідразону відфільтровували та без додаткової очистки розплавляли. Утворений плав триазолу перекристалізовували з 10 мл диметилфомамідю.

*(5-{{[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метанол* ( $H_3L^{32}$ ). Вихід: 66 %. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.08 (2H, с,  $CH_2$ ); 4.46 (2H, с,  $CH_2$ ); 5.39 (1H, уш. с, OH); 7.45 (1H, т, H-2 Py); 7.94 (1H, д, H-4 Py); 8.00 (1H, т, H-3 Py); 8.65 (1H, д, H-1 Py); 13.66 (2H, уш. с, NH); 14.54 (2H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3088, 1559, 1457, 1340, 1042, 794. Розраховано для  $C_{11}H_{11}N_7O$  (%): C, 51.36; H, 4.31; N, 38.11. Знайдено: C, 56.38; H, 4.31; N, 38.12.

*{3-[(5-{{[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл}метанол* ( $H_4L^{33}$ ). Вихід: 55 %. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.03 (4H, уш. с,  $CH_2$ ); 4.51 (2H, с,  $CH_2$ ); 5.53 (1H, с, OH); 7.49 (1H, т, H-2 Py); 7.96 (1H, т, H-4 Py); 8.01 (1H, д, H-3 Py); 8.68 (1H, д, H-1 Py); 13.56 (2H, с, NH); 14.48 (1H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ):

2979, 1551, 1449, 1340, 1056, 729. Розраховано для  $C_{14}H_{14}N_{10}O$  (%):C, 49.70; H, 4.17; N, 41.40. Знайдено: C, 49.77; H, 4.11; N, 41.48.

*[3-({3-[(5-{[3-(2-піридил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)метил]-1H-1,2,4-триазол-5-іл}метил)-1H-1,2,4-триазол-5-іл]метанол ( $H_5L^{34}$ ).*  
 Вихід: 0.77 г (66 %). Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.04 (6H, с,  $CH_2$ ); 4.50 (2H, с,  $CH_2$ ); 5.62 (1H, с, OH); 7.51 (1H, т, H-2 Py); 7.97 (1H, т, H-4 Py); 8.01 (1H, д, H-3 Py); 8.68 (1H, д, H-1 Py); 13.66 (3H, уш. с, NH); 14.45 (2H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3015, 1552, 1442, 1333, 1063, 729. Розраховано для  $C_{17}H_{17}N_{13}O$  (%):C, 48.68; H, 4.09; N, 43.41. Знайдено: C, 48.72; H, 4.05; N, 43.45.

## 2.5 Синтез координаційних сполук уранілу з лігандами $H_nL^{1-21,24-32}$ (n=0-6 див. перелік умовних скорочень та позначень на стор.6).

*Загальна методика синтезу комплексів уранілу з лігандами  $H_2L^{1-3}$ .* До 5 мл метанольного розчину 106.0 мг (0.25 ммоль)  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  додавали 5 мл метанольного розчину 0.55 ммоль ліганду. При повільній кристалізації протягом двох днів випадали червоні кристали комплексу уранілу, які відфільтровували, промивали метанолом (5 мл) та висушували на повітрі.

*[ $UO_2(HL^1)_2(CH_3OH)$ ].* Вихід: 37%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 3.17 (3H, с,  $\underline{CH_3OH}$ ); 6.74 (1H, т, H-3 Ph); 7.18 (1H, д, H-1 Ph); 7.49 (1H, т, H-2 Ph); 8.03 (1H, д, H-4 Ph); 9.65 (1H, с, CH); 9.22 (1H, с, CH); 14.95 (2H, с, NH). Спектр  $^{13}C$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 116.8; 119.4; 126.6; 131.2; 143.4; 149.9; 156.0. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3130, 1608, 1496, 1457, 1257, 1127, 892. Розраховано для:  $C_{17}H_{17}N_6O_5U$ , %: C 32.75, H 2.75, N 13.48. Знайдено: C 32.74, H 2.69, N 13.42.

*[ $UO_2(HL^2)_2(H_2O)$ ].* Вихід: 39%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 2.72 (6H, с,  $CH_3$ ); 6.53-8.23 (8H, м, Ph); 14.60 (2H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3327, 1604, 1489, 1308, 1263, 1136, 864. Розраховано для:  $C_{18}H_{19}N_6O_5U$ , %: C, 33.92; H, 3.00; N, 13.18. Знайдено: C, 33.88; H, 3.04; N, 13.15.

$[UO_2(HL^3)_2(CH_3OH)]$ . Вихід: 44%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 3.17 (6H, с,  $\underline{CH_3OH}$ ); 4.12 (2H, с,  $\underline{CH_3OH}$ ); 6.69-8.26 (18H, м, Ph); 14.29 (2H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3235, 1605, 1484, 1303, 1252, 1139, 889. Розраховано для:  $C_{29}H_{25}N_6O_5U$ , %: C 44.91, H 3.2, N 10.84. Знайдено: C 44.87, H 3.23, N 10.81.

*Загальна методика синтезу комплексів уранілу з лігандами  $H_nL^{24-31}$  (де  $n=2-5$ , див. перелік умовних скорочень та позначень на стор. 6).* До розчину 0.5 ммоль  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  в 5 мл метанолу приливали розчин 0.5 ммоль ліганду в 20 мл метанолу. Протягом 48 год. при кімнатній температурі з розчину випадали червоні кристали, які відфільтровували, промивали метанолом (10 мл) та висушували на повітрі.

$[UO_2(HL^{24})(CH_3OH)]_2(CH_3OH)$ . Вихід 47%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 6.79 (1H, т, H-3 Ph); 7.18 (1H, д, H-1 Ph); 7.22 (2H, с,  $\underline{CH_2OH}$ ); 7.57 (1H, т, H-2 Ph); 8.16 (1H, д, H-4 Ph); 14.92 (1H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3415, 1610, 1486, 1303, 1151, 1034, 918. Розраховано для  $C_{19}H_{22}N_6O_{11}U_2$ , %: C, 23.13; H, 2.25; N, 8.52. Знайдено: C, 23.16; H, 2.31; N, 8.52. Зразки монокристалів  $[(UO_2)_2(HL^{24})_2(CH_3OH)_2](CH_3OH)_2$  що, придатні для рентгеноструктурного аналізу були отримані шляхом повільної кристалізації з розчину. При висушуванні на повітрі вони частково втрачають кристалізаційний метанол, утворюючи комплекс складу  $[UO_2(HL^{24})(CH_3OH)]_2(CH_3OH)$ .

$[UO_2(HL^{25})]_2(H_2O)$ . Вихід 48%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.91 (2H, с,  $\underline{CH_2}$ ); 6.82 (1H, т, H-3 Ph); 7.18 (1H, д, H-1 Ph); 7.22 (2H, с,  $\underline{CH_2OH}$ ); 7.57 (1H, т, H-2 Ph); 8.16 (1H, д, H-4 Ph); 14.92 (1H, с, NH). Спектр  $^{13}C$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 25.9; 69.0; 114.9; 117.8; 120.8; 127.5; 132.7; 156.9; 157.3; 167.6; 168.0. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3416, 3269, 3066, 2920, 2840, 1602, 1566, 1479, 1289, 1256, 1151, 1045, 897, 773. Розраховано для  $C_{25}H_{24}N_{12}O_9U_2$ , %: C, 26.99; H, 2.23; N, 15.11. Знайдено: C, 26.98; H, 2.18; N, 15.17. Зразки монокристалів  $[(UO_2)_2(HL^{25})_2](DMF)_4$ , що придатні для рентгеноструктурного аналізу були отримані шляхом перекристалізації  $[UO_2(HL^{25})]_2(H_2O)$  з мінімальної кількості диметилформаміду.

$[UO_2(H_3L^{26})](CH_3OH)$ . Вихід 21%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.35 (6H, уш. с,  $CH_2$ ); 5.13 (1H, с, OH); 6.72 (1H, т, Н-3 Ph); 7.12 (1H, д, Н-1 Ph); 7.52 (1H, т, Н-2 Ph); 7.99 (1H, д, Н-4 Ph). Розраховано для  $C_{16}H_{16}N_9O_5U$ , %: С, 29.46; Н, 2.47; N, 19.32. Знайдено: С, 29.44; Н, 2.47; N, 19.30.

$[UO_2(CH_3COO)(HL^{27})(H_2O)](CH_3OH)$ . Вихід 75%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 10.01 (1H, д, Н-1 Py), 7.86 (1H, т, Н-2 Py), 8.29 (1H, т, Н-3 Py), 8.53 (1H, д, Н-4 Py), 8.35 (1H, д, Н-4 Ph), 6.71 (1H, т, Н-3 Ph), 7.37 (1H, т, Н-2 Ph), 6.96 (1H, д, Н-1 Ph), 14.00 (1H, уш. с, NH), 3.16 (3H, с,  $\underline{CH_3OH}$ ), 4.01 (1H, с,  $CH_3OH$ ), 1.91 (3H, с,  $CH_3COO^-$ ). Спектр  $^{13}C$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 49.4; 118.6; 120.9; 121.4; 122.5; 127.3; 131.3; 141.5; 152.3; 16.3; 162.1; 167.3. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3416, 1582, 1488, 1426, 1027, 917. УФ спектр (ДМСО),  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ , л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ): 297 ( $1.35 \cdot 10^4$ ), 346 ( $1.07 \cdot 10^4$ ). Розраховано для:  $C_{16}H_{19}N_4O_6U$ , %: С, 32.12; Н, 3.18; N, 9.32. Знайдено: С, 33.11; Н, 3.55; N, 9.26.

$[UO_2(HL^{27})_2](CH_3OH)$ . До 5 мл метанольного розчину 106.0 мг (0.25 ммоль)  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  додавали 5 мл метанольного розчину 0.55 ммоль  $H_2L^{27}$ . При повільній кристалізації протягом двох днів випадали червоні кристали  $[(UO_2)(HL^{27})_2](CH_3OH)$ , які відфільтровували, промивали метанолом (5 мл) та висушували на повітрі. Вихід 67%. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3338, 1601, 1458, 1306, 1155, 1004, 894, 860. УФ спектр (ДМСО),  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ , л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ): 297 ( $1.35 \cdot 10^4$ ), 346 ( $1.07 \cdot 10^4$ ). Розраховано для:  $C_{27}H_{24}N_8O_5U$ : С, 41.65; Н, 3.11; N, 14.39. Знайдено: С, 41.65; Н, 3.11; N, 14.39.

$[UO_2(NO_3)(HL^{27})(H_2O)](CH_3CN)$ . До розчину  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  250 мг (0.5 ммоль) в 5 мл  $CH_3CN$  приливали розчин 119 мг (0.5 ммоль)  $H_2L^{27}$  в 20 мл  $CH_3CN$ . Протягом 48 год. при кімнатній температурі з розчину випадали червоні кристали, які відфільтровували, промивали ацетонітрилом (10 мл) та висушували на повітрі. Вихід 70%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 10.24 (1H, д, Н-1 Py), 8.24 (1H, т, Н-4 Py), 8.56 (1H, т, Н-3 Py), 8.74 (1H, д, Н-2 Py), 7.22 (1H, д, Н-5 Py), 7.71 (1H, т, Н-4 Ph), 6.94 (1H, т, Н-2 Ph), 8.27 (1H, д, Н-2 Ph), 14.00 (1H, уш. с, NH), 2.07 (3H, с,  $CH_3CN$ ). Розраховано для:  $C_{15}H_{17}N_5O_6U$ : С, 29.96; Н, 2.85; N, 11.65. Знайдено: С, 29.96; Н, 2.85; N, 11.65.

$[UO_2(H_2L^{28})(CH_3COO)]$ . Вихід 43%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 9.92 (1H, д, Н-1 Ру), 7.88 (1H, т, Н-2 Ру), 8.32 (1H, т, Н-3 Ру), 8.62 (1H, д, Н-4 Ру), 7.21 (1H, д, Н-1 Ph), 7.58 (1H, т, Н-3 Ph), 6.77 (1H, т, Н-2 Ph), 8.06 (1H, д, Н-1 Ph), 4.75 (2H, с,  $CH_2$ ), 14.91 (2H, уш. с, NH), 1.91 (3H, с,  $CH_3COO^-$ ). Спектр  $^{13}C$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 21.58; 26.7; 115.8; 119.5; 120.8; 122.4; 127.6; 133.2; 141.4; 152.2; 157.4; 158.6; 160.2; 162.7; 166.8; 173.2. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3426, 3066, 1607, 1571, 1473, 1391, 1078, 912. УФ спектр (ДМСО),  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ , л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ): 263 ( $1.34 \cdot 10^4$ ), 305 ( $1.41 \cdot 10^4$ ). Розраховано для  $C_{18}H_{17}N_7O_5U$ , %: С, 32.24; Н, 2.79; N, 15.07. Знайдено: С, 32.49; Н, 2.34; N, 14.06.

$[UO_2(H_2L^{29})(CH_3OH)]$ . Вихід 54%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.58 (2H, с,  $CH_2$ ); 4.81 (2H, с,  $CH_2$ ); 6.85 (1H, т, Н-3 Ph); 7.36 (1H, д, Н-1 Ph); 7.26 (1H, т, Н-2 Ph); 8.10 (2H, м, Н-2 Ру, Н-4 Ph); 8.42 (1H, т, Н-3 Ру); 8.64 (1H, д, Н-4); 10.46 (1H, д, Н-1 Ру). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3409, 2927, 1602, 1471, 1297, 1151, 904. Розраховано для  $C_{19}H_{15}N_9O_3U$ , %: С, 34.82; Н, 2.31; N, 19.23. Знайдено: С, 34.82; Н, 2.33; N, 19.22.

$[UO_2(H_2L^{30})(CH_3OH)]$ . Вихід 47%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.41 (6H, м,  $CH_2$ ); 6.77 (1H, с, Н-3 Ph); 7.07 (1H, с, Н-1 Ph); 7.46 (2H, с, Н-2 Ph, Н-2 Ру); 7.95 (1H, с, Н-4 Ph); 8.02 (2H, Н-3,4 Ру); 8.68 (1H, с, Н-1 Ру); 14.84 (3H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $cm^{-1}$ ): 3370, 2768, 1464, 1340, 1049, 904. Розраховано для  $C_{22}H_{17}N_{13}O_3U$ , %: С, 35.26; Н, 2.29; N, 24.30. Знайдено: С, 35.28; Н, 2.39; N, 24.37.

*Загальна методика синтезу комплексів уранілу з лігандами  $H_3L^9$ ,  $H_4L^{10}$  та  $H_5L^{11}$ . До розчину 100 г (23 ммоль)  $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  в 20 мл метанолу приливали розчин 23 ммоль ліганду та реакційну суміш кип'ятили 30 хвилин (до повного розчинення реагентів). Протягом 48 год. при кімнатній температурі з розчину випадали оранжеві кристали, які відфільтровували, промивали метанолом (10 мл) та висушували на повітрі.*

$[UO_2(H_2L^9)(CH_3OH)]$ . Вихід 68%. Спектр  $^1H$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.42 (2H, с,  $CH_2$ ); 6.65 (2H, т, Н-3 Ph); 7.05 (2H, д, Н-1 Ph); 7.46 (2H, т, Н-2 Ph); 7.86 (2H, д, Н-4 Ph); 14.84 (2H, с, NH). Спектр  $^{13}C$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 26.6, 30.8,

35.8, 114.2, 116.6, 120.9, 126.8, 132.7, 156.0, 158.3, 162.5, 168.0. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3445, 3066, 2920, 1602, 1559, 1471, 1406, 1296, 1260, 1144, 889, 751. Розраховано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_5\text{U}$  (%): С, 34.08; Н, 2.54; N, 13.25. Знайдено: С, 31.81; Н, 2.54; N, 13.03.

$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{10})](\text{CH}_3\text{OH})$ . Вихід 54%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.44 (4H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.71 (2H, т, Н-3 Ph); 7.14 (2H, д, Н-1 Ph); 7.52 (2H, т, Н-2 Ph); 7.90 (2H, д, Н-4 Ph); 14.95 (3H, с, NH). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 26.0, 114.7, 117.3, 121.7, 126.6, 132.7, 156.5, 157.1, 158.16, 167.4. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3269, 3059, 2920, 1602, 1479, 1384, 1296, 1260, 1151, 107, 910, 853, 765. Розраховано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_9\text{O}_5\text{U}$ , %: С, 34.6; Н, 2.9; N, 19.1. Знайдено: С, 34.6; Н, 2.9; N, 19.1.

$[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{11})]$ . Вихід 52%. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3393, 3056, 1608, 1485, 1381, 1293, 1148, 1073, 915.

Монокристали комплексів  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ , що придатні для рентгеноструктурного аналізу, були отримані шляхом перекристалізації  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{CH}_3\text{OH})]$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{10})](\text{CH}_3\text{OH})$  з мінімальної кількості диметилформаміду.

Загальна методика синтезу комплексів уранілу з лігандами  $\text{H}_n\text{L}^{4-26,28-31}$  (де  $n=0-5$ , див. перелік умовних скорочень та позначень на стор. 6). До розчину 201 мг (0.83 ммоль)  $\text{HL}^5$  у 30 мл метанолу приливали розчин 353 мг (0.83 ммоль) нітрату уранілу в 5 мл метанолу. При повільній кристалізації при кімнатній температурі протягом двох днів випадає осад жовтого кольору, який відфільтровували, промивали метанолом (5 мл) та висушували на повітрі.

$[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})$ . Вихід 28%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 3.85 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.02 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 14.62 (1H, с, NH). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 35.7, 157.4, 173.1. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3556, 3044, 2949, 1581, 1471, 1377, 1297, 932, 707. Розраховано для  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_8\text{U}$  (%): С, 14.70; Н, 2.06; N, 8.57. Знайдено: С, 14.41; Н, 2.09; N, 8.46.

$[\text{UO}_2(\text{L}^5)](\text{H}_2\text{O})$ . Вихід 49%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 3.82 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 3.98 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.13 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 33.9,

35.7, 36.4, 154.8, 157.9, 172.1, 173.9. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки КВr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3430, 2949, 1581, 1471, 1377, 1297, 932, 707. Розраховано для  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_9\text{O}_3\text{U}$  (%): С, 17.96; Н, 1.72; N, 8.98. Знайдено: С, 17.64; Н, 1.70; N, 8.68.

$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{6'})]_2$ . Вихід 48%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.01 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.41 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 5.75 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 14.91 (2H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки КВr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3256, 2921, 1587, 1347, 1071, 925. Розраховано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{U}_2$  (%): С, 10.16; Н, 1.88; N, 15.67. Знайдено: С, 19.91; Н, 1.98; N, 15.22.

$[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{7'})](\text{H}_2\text{O})$ . Вихід 39%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.05 (4H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.58 (4H, с,  $\text{CH}_2$ ); 15.07 (3H,с,NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки КВr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440, 1740, 1653, 1340, 1071, 926. Розраховано для  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_9\text{O}_6\text{U}$  (%): С, 23.31; Н, 2.28; N, 20.39. Знайдено: С, 22.86; Н, 2.28; N, 19.77.

$[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{8'})]$ . Вихід 43%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 3.59 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.11 (6H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.44 (4H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 13.63 (2H, с, NH); 14.57 (1H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки КВr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3423, 3037, 1733, 1638, 1384, 1340, 1071, 940. Розраховано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{U}$ , %: С, 27.01; Н, 2.41; N, 23.62. Знайдено: С, 24.36; Н, 2.44; N, 23.59.

$[\text{UO}_2(\text{HL}^{16'})](\text{H}_2\text{O})_2$ . Вихід 51 %. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 3.91 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.69 (1H, т, Н-3 Ph); 7.09 (1H, д, Н-1 Ph); 7.46 (1H, т, Н-2 Ph); 7.99 (1H, д, Н-4 Ph); 14.76 (1H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки КВr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3328, 1566, 1457, 1253, 925. Розраховано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{U}$  (%): С, 22.91; Н, 2.31; N, 8.02. Знайдено: С, 23.01; Н, 2.205; N, 7.96.

$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{17'})](\text{H}_2\text{O})$ . Вихід 44%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 3.91 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 4.53 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 6.73 (1H, т, Н-3 Ph); 7.07 (1H, д, Н-1 Ph); 7.52 (1H, т, Н-2 Ph); 7.90 (1H, д, Н-4 Ph); 14.83 (2H, уш. с, NH); 15.00 (1H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки КВr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3270, 2920, 1596, 1479, 1377, 1144, 917. Розраховано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_6\text{O}_6\text{U}$  (%): С, 26.59; Н, 2.23; N, 14.31. Знайдено: С, 26.32 Н, 2.186; N, 14.09.

$[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{18'})](\text{H}_2\text{O})$ . Вихід 67%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 3.99 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.47 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 4.51 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.75 (1H, т, Н-3 Ph); 7.06 (1H, д, Н-1

Ph); 7.56 (1H, т, Н-2 Ph); 7.93 (1H, д, Н-4 Ph); 15.12 (3H, уш. с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3416, 1602, 1464, 1333, 1253, 1078, 904. Розраховано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_9\text{O}_5\text{U}$  (%): С, 29.46; Н, 2.47; N, 19.32. Знайдено: С, 29.46; Н, 2.47; N, 19.32.

$[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19})](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ . Вихід 51%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 3.64 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.03 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 4.37 (4H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 4.45 (2H, уш. с,  $\text{CH}_2$ ); 6.77 (1H, т, Н-3 Ph); 7.17 (1H, д, Н-1 Ph); 7.56 (1H, т, Н-2 Ph); 8.03 (1H, д, Н-4 Ph). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3183, 1595, 1479, 1413, 1297, 1078, 926. Розраховано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_{12}\text{O}_5\text{U}$  (%): С, 32.05; Н, 3.09; N, 22.43. Знайдено: С, 32.05; Н, 3.09; N, 22.43.

*Загальна методика синтезу комплексів уранілу з лігандами  $\text{H}_n\text{L}^{20-21,31-32}$  (де  $n=2-3$ , див. перелік умовних скорочень та позначень на стор. 6). До розчину 8.5 ммоль  $(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл метанолу приливали розчин 8.5 ммоль ліганду в 20 мл метанолу. З утвореного прозорого розчину при стоянні протягом двох днів випадали жовті кристали, які відфільтрували, промивали метанолом та висушували на повітрі до постійної маси.*

$[\text{UO}_2(\text{HL}^{20})(\text{CH}_3\text{OH})]_2$ . Вихід 61%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.35 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 7.23 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 14.70 (1H, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1590, 1463, 1417, 1383, 1033, 923. Розраховано для  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{U}_2$  (%): С, 16.33; Н, 2.526; N, 9.52. Знайдено: С, 16.39; Н, 2.517; N, 9.48.

$[\text{UO}_2(\text{HL}^{21})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ . Вихід 67%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.22 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.96 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 7.46 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 15.04 (1H, NH). Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3317, 2913, 1608, 1389, 1014, 920. Розраховано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{U}_2$  (%): С, 18.91; Н, 1.98; N, 16.34. Знайдено: С, 18.99; Н, 1.92; N, 16.28.

$[\text{UO}_2(\text{HL}^{31})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ . Вихід 52%. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1605, 1463, 1422, 1365, 924. Розраховано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{U}_2$  (%): С, 23.73; Н, 2.39; N, 11.07. Знайдено: С, 23.78; Н, 2.34; N, 11.02.

$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{32})]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})$ . Вихід 55%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.53 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.03 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 7.8-7 (4H, Py); 14.5 (1H, NH). Основні смуги

ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1610, 1475, 1448, 1413, 910. Розраховано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_{14}\text{O}_6\text{U}_2$  (%): C, 24.96; H, 2.48; N, 18.52. Знайдено: C, 24.99; H, 2.42; N, 18.43.

*Загальна методика синтезу комплексів уранілу з лігандами  $\text{H}_n\text{L}^{12-15}$  (де  $n=1-4$ , див. перелік умовних скорочень та позначень на стор. 6).* До розчину 8.5 ммоль ліганду в 20 мл метанолу приливали 17.0 ммоль триетиламіну та 8.5 ммоль  $(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл метанолу. Утворений жовтий осад відфільтровували, промивали метанолом та висушували на повітрі до постійної маси.

$[\text{UO}_2(\text{HL}^{12})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ . Вихід 62%. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3428, 3180, 1617, 1533, 1443, 1107, 895, 489.

$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{13})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ . Вихід 68%. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3262, 1623, 1547, 1499, 1443, 894.

$[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{14})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ . Вихід 57%. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3194, 1629, 1554, 1485, 1333, 1121, 1059, 1018, 887, 482.

$[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{15})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ . Вихід 59%. Основні смуги ІЧ спектру (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3187, 1627, 1554, 1478, 1334, 1128, 1066, 895.

## 2.6 Синтез $\text{N},\text{N}',\text{N}''$ -трибензилтритриазоліл-диоцтової кислоти та її уранільного комплексу.

*Диетиловий естер  $\text{N},\text{N}',\text{N}''$ -трибензилтритриазоліл-диоцтової кислоти.* До суспензії 1.03 г (7.47ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 20 мл диметилформаміду присипали 0.67 г (1.66ммоль)  $\text{H}_3\text{L}^7$  та приливали 0.6мл (5.24ммоль) бензилхлориду. Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури 20 год після чого упарювали, розчиняли в 10 мл води, екстрагували продукт трьома порціями дихлорметану (по 10 мл). Об'єднаний органічний шар висушували над сульфатом натрію та упарювали, отримуючи в залишку чистий диестер. Вихід 62%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$  м.ч.: 1.10 (6H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.63 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3.99 (6H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 4.15 (2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.29 (6H, м,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 7.10-7.26 (15H, м,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ).

*$\text{N},\text{N}',\text{N}''$ -трибензилтритриазоліл-диоцтова кислота.* 375 мг (0.55ммоль)

диетилового естеру  $N,N',N''$ -трибензилтриіазоліл-діоцтової кислоти кип'ятили в 10 мл 2н розчину NaOH впродовж 5 год. Після охолодження розчину до  $0^{\circ}\text{C}$  та нейтралізації луку еквівалентною кількістю 3н HCl осад продукту відфільтрували та висушували на повітрі до постійної маси. Вихід 87%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.ч.: 3.66 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.12 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 5.16-5.22 (6H, м,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 7.06-7.22 (15H, м,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 9.07 (3H, уш. с, COOH).

Уранілу  $N,N',N''$ -трибензилтриіазоліл-діацетат. До розчину 168 мг (0.25ммоль) діетилового естеру  $N,N',N''$ -трибензилтриіазоліл-діоцтової кислоти у 5 мл метанолу приливали розчин 106 мг (0.25ммоль) ацетату уранілу в 1мл метанолу. При повільній кристалізації при кімнатній температурі протягом п'яти днів випадає осад жовтого кольору, який відфільтрували, промивали метанолом (5 мл) та висушували на повітрі. Вихід 44%. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.ч.: 4.07-4.12 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.48-4.49 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 5.56 (6H, с,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 7.38 (15H, уш. с,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ).

## 2.7 Короткі висновки.

1. Описано методики синтезу 34 лігандів на основі 1,2,4-триазолу, з яких 31 отримано вперше, та 24 координаційних сполук ураніл-іону на їх основі. Склад та будову отриманих сполук встановлено методами ІЧ, ЯМР, УФ-спектроскопії, мас-спектрометрії, рентгеноструктурним аналізом.
2. Виявлено, що найбільш зручним методом синтезу 1,2,4-триазольного гетероциклу в більшості випадків є ацилювання гідразидів карбонових кислот іміноестерами з подальшою внутрішньо-молекулярною циклізацією амідразонів. Діамінометил-1,2,4-триазол **III**<sup>4</sup> та діестертриазолілоцтової кислоти **III**<sup>5</sup> було отримано ацилюванням гідразингідрату, оскільки шляхом ацилювання гідразидів маленової та амінооцтової кислот не вдалось отримати 1,2,4-триазоли з хорошим виходом.
3. Запропоновано спосіб отримання з високими виходами (60-90%) три- та чотиритриазольних лігандів виходячи з моно- та діестерів триазолілоцтових кислот.

## РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ 3,5-ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛІВ ТА ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З УРАНІЛ-ІОНОМ

### 3.1 Таутомерія похідних 3,5-заміщених 1,2,4-триазолів

Присутність в молекулі ліганду водневих зв'язків впливає, зазвичай, на його здатність координуватись іоном металу. Існування таких зв'язків у молекулах лігандів, що вивчаються нами, може впливати на спосіб координації та стан ліганду (протонований або депронований) у координаційній сполуці. У нашому випадку протон триазольного гетероциклу здатен утворювати внутрішньомолекулярні водневі зв'язки з функціональними групами замісників у 3-му або 5-му положенні.

Наявність водневих зв'язків у похідних 1,2,4-триазолів відображається в подвоєнні або значному уширенні сигналів протонів, які знаходяться на відстані 2-4 зв'язків від триазолу (слід зазначити, що такі ефекти проявляються, головним чином, в ЯМР спектрах, які були виміряні в ДМСО- $d_6$ ). Подвоєння (уширення) сигналів в ЯМР спектрах може свідчити про існування молекули в декількох таутомерних формах [136]. Таутомерний перехід форм триазолу прискорюється при підвищенні температури або при зміні розчинника з ДМСО- $d_6$ , наприклад,  $\text{CDCl}_3$ . Так, у спектрі 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу  $\text{H}_3\text{L}^1$  за кімнатної температури спостерігається подвоєння сигналів СН триазольного гетероциклу, подвоєння та уширення сигналів протонів NH та OH. При поступовому збільшенні температури сигнали кожного з протонів зливаються в уширені синглети (рис. 3.1).

Згадане вище подвоєння сигналів пов'язане не тільки з утворенням певних таутомерних форм, а й у зв'язку зі схильністю ДМСО утворювати міцні асоціати, що уповільнює швидкість зазначених таутомерних переходів. Це підтверджується ЯМР спектрами, виміряними в розчинниках що не здатні утворювати асоціати з розчиненими речовинами (напр., в розчині  $\text{CDCl}_3$ ), де подвоєння сигналів не спостерігається (рис. 3.2). Стабілізація певних таутомерних форм характерна

переважно для О-донорних лігандів, оскільки атоми нітрогену менш схильні до утворення водневих зв'язків.

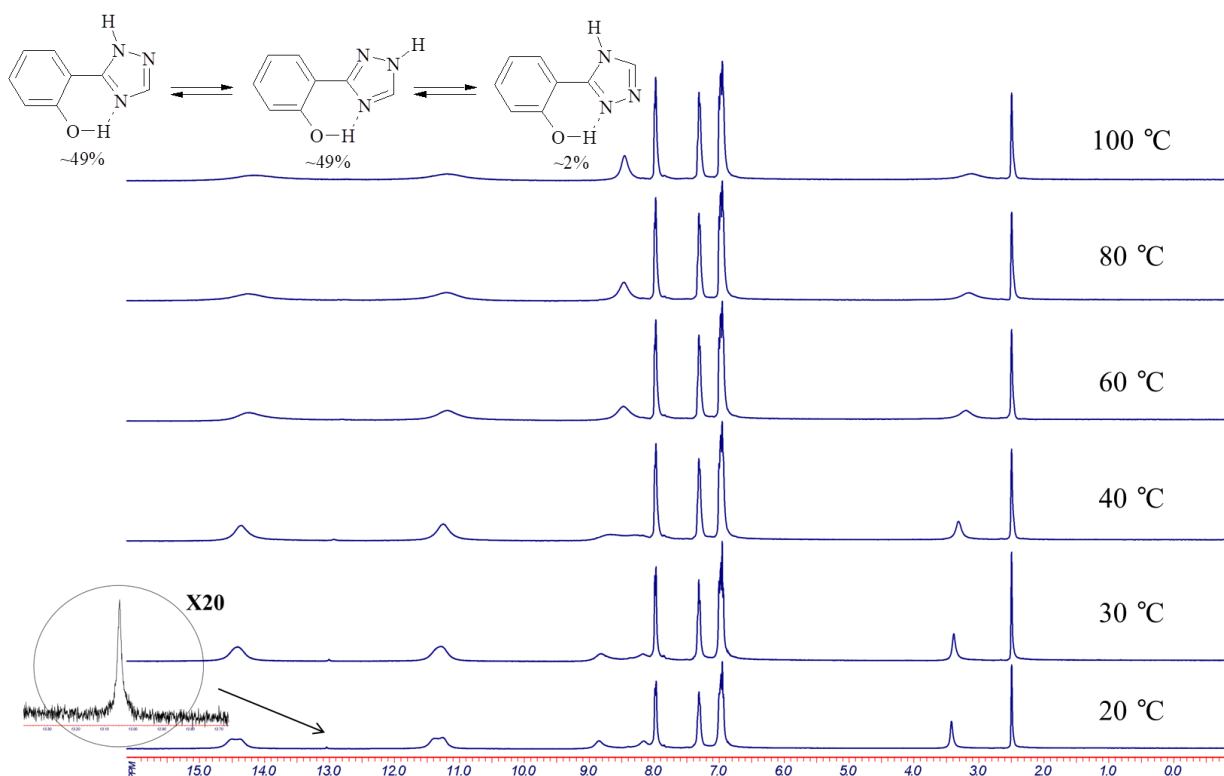


Рис. 3.1.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр 3-(2-гідрокси феніл)-1,2,4-триазолу за різної температури.

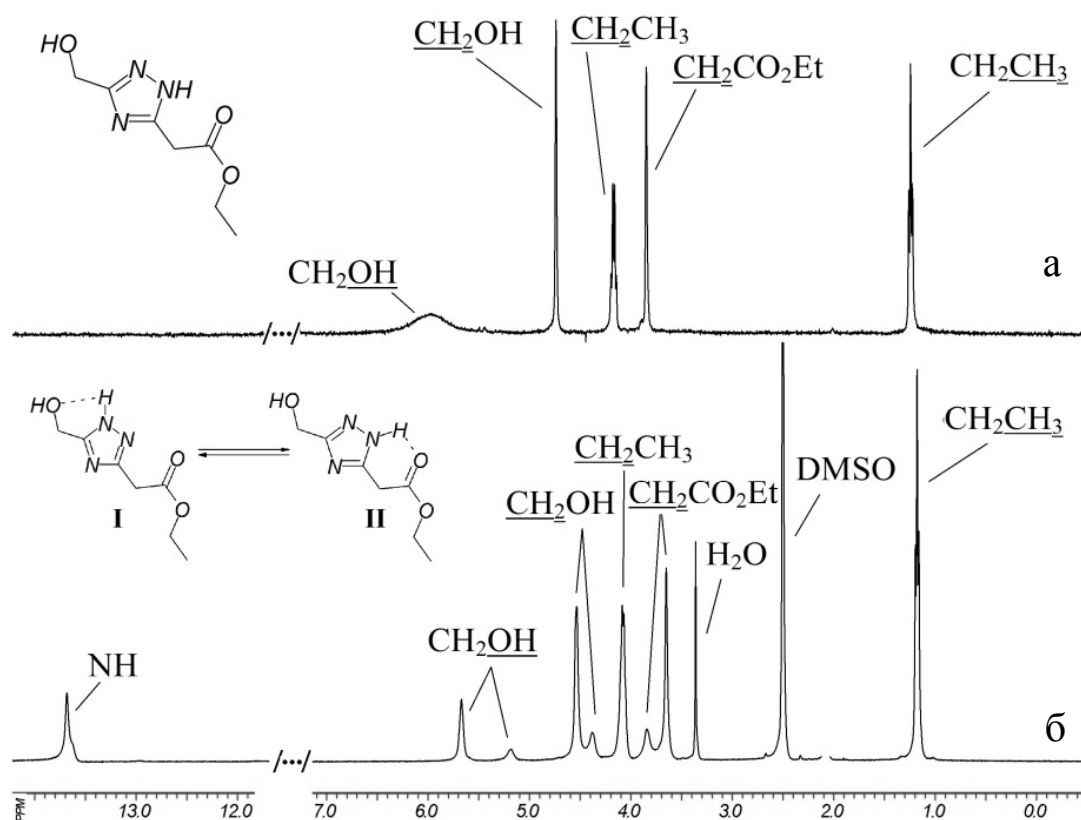


Рис. 3.2.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри  $\text{H}_2\text{L}^{20}$  в  $\text{CDCl}_3$  (а) та  $\text{DMSO}-d_6$  (б).

У випадку молекул, що містять більше ніж один 1,2,4-триазольний гетероцикл, можливе існування значно більшої кількості таутомерних форм. Зокрема, в деяких випадках вдається спостерігати сигнали NH-протонів від всіх таутомерних форм, як, наприклад, у випадку  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{32}$  (рис. 3.3 а). Частіше за все віднесення сигналів у ЯМР спектрах до тих чи інших таутомерних форм дуже ускладнене, особливо у випадку наявності у 3-му та/або 5-му положеннях триазолу замісників, що містять гідроксильні групи, оскільки в спектрах сигнали протонів NH та OH зливаються в широкі сигнали. Таутомерні переходи суттєво впливають також на форму сигналів метиленових груп в політриазольних лігандах; дуже часто протони цих  $\text{CH}_2$ -груп дають ряд уширених сигналів як, наприклад, у випадку естерів триазоліоцтових кислот або похідних спиртів (рис. 3.3 б). У випадку ж дифенолтриазолів та піридилфенолтриазолів вони зливаються в один вузький сигнал, який є суперпозицією сигналів метиленових груп усіх таутомерних форм.

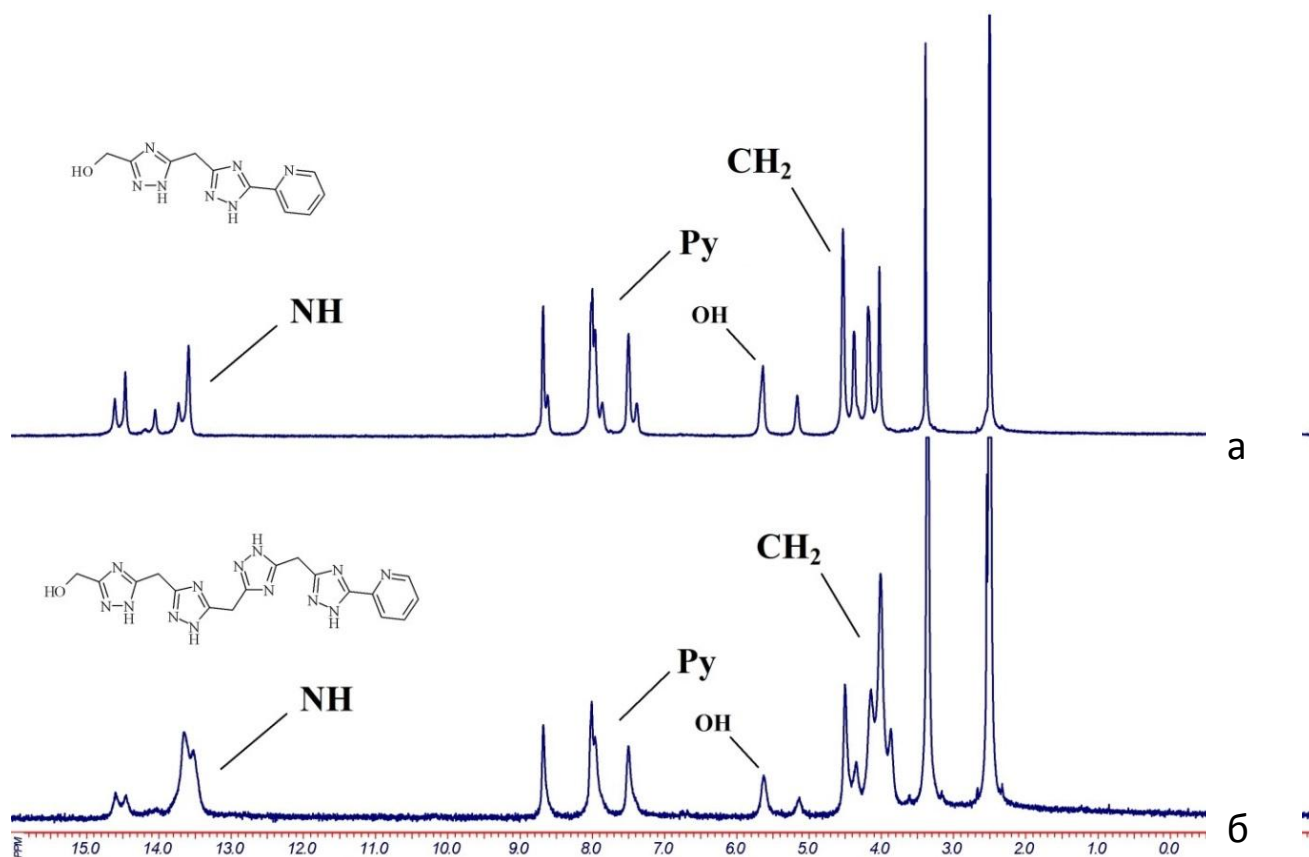


Рис. 3.3. Спектри  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{32}$  (а) та  $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{34}$  (б).

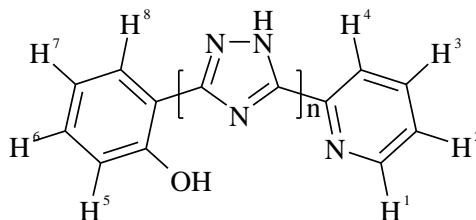
### 3.2 Особливості ЯМР та ІЧ спектрів синтезованих лігандів

Сигнали NH-протонів 1,2,4-триазолу в отриманих органічних лігандах, як вже зазначалось вище, часто є уширеними та в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах знаходяться в діапазоні 13.6-14.8 м.ч. Зокрема сигнали протонів триазолів, що зв'язані з ароматичними замісниками (оксифеніл, піридил) знаходяться в більш слабкому полі (14.2-14.8 м.ч.) в порівнянні з сигналами протонів триазолу, зв'язаного з аліфатичними замісниками (знаходяться в діапазоні 13.6-13.8 м.ч.).

Хімічні зсуви сигналів протонів функціональних груп в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах лігандів, що містять різну кількість триазолів, мають схожі значення, які рідко відрізняються на величини, більші ніж 0.1 м.ч. (табл. 3.1). Також мало відрізняються і положення сигналів протонів однакових функціональних груп в лігандах різного типу, що допомагає легко їх віднести з поміж інших сигналів.

Таблиця 3.1

Положення сигналів протонів піридину та гідроксифенілу при збільшенні кількості триазольних гетероциклів в молекулі (м.ч., в ДМСО- $d_6$ )



	H <sup>1</sup> Ph	H <sup>2</sup> Ph	H <sup>3</sup> Ph	H <sup>4</sup> Ph	H <sup>1</sup> Py	H <sup>2</sup> Py	H <sup>3</sup> Py	H <sup>4</sup> Py
<b>H<sub>2</sub>L<sup>27</sup></b>	7.04	7.34	7.00	8.06	8.76	7.57	8.03	8.21
<b>H<sub>3</sub>L<sup>28</sup></b>	6.98	7.30	6.96	7.97	8.68	7.49	8.03	7.92
<b>H<sub>4</sub>L<sup>29</sup></b>	6.94	7.31	6.96	7.92	8.67	7.47	8.02	7.93
<b>H<sub>5</sub>L<sup>30</sup></b>	6.93	7.31	6.97	7.92	8.67	7.48	8.03	7.93

В спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР положення сигналів карбонів замісників у 3-му і 5-му положеннях триазольного гетероциклу наближені до положень сигналів карбонів незв'язаних молекул та рідко зміщуються більше ніж на 1-2 м.ч. Наприклад, положення сигналів карбонів 2-гідроксифенілу близькі до положень сигналів карбонів фенолу [137]. Сигнали карбонів, що задіяні в утворенні зв'язку замісник-триазол дуже часто мають низьку інтенсивність і є уширеними, як, власне, і

сигнали карбонів триазольного гетероциклу. Часто сигнали триазольних карбонів взагалі не вдається спостерігати в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах внаслідок їх сильного уширення. Ймовірно, це пов'язано з швидкістю таутомерних переходів у молекулі за участю протонів триазолу при кімнатній температурі, при якій вимірювали спектри. На користь цієї гіпотези свідчить той факт, що присутність сірчаної кислоти у розчині зразка прискорює обмінні процеси за участю протонів та призводить до чіткого прояву сигналів карбонів триазолу.

В ІЧ спектрах отриманих сполук важко виділити смуги, які б відповідали коливанням зв'язків триазолу чи функціональних груп внаслідок їх накладання одна на одну. Неможливо також ідентифікувати і смуги поглинання С-Н, N-Н та О-Н зв'язків, оскільки за рахунок утворення в речовині великої кількості водневих зв'язків ми спостерігаємо одну широку інтенсивну смугу поглинання у діапазоні  $2500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ . Проте, в спектрах естерів триазоліоцтових кислот можна чітко ідентифікувати інтенсивні смуги поглинання естерної групи  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) та  $\nu(\text{C}-\text{O})$  ( $1186\text{ cm}^{-1}$ ). Також в ІЧ спектрах лігандів, які містять гідроксиметильну групу спостерігається інтенсивна смуга коливань  $\nu(\text{O}-\text{H})$ , яка, ймовірно, утворює водневий зв'язок з нітрогеном (рис. 3.4).

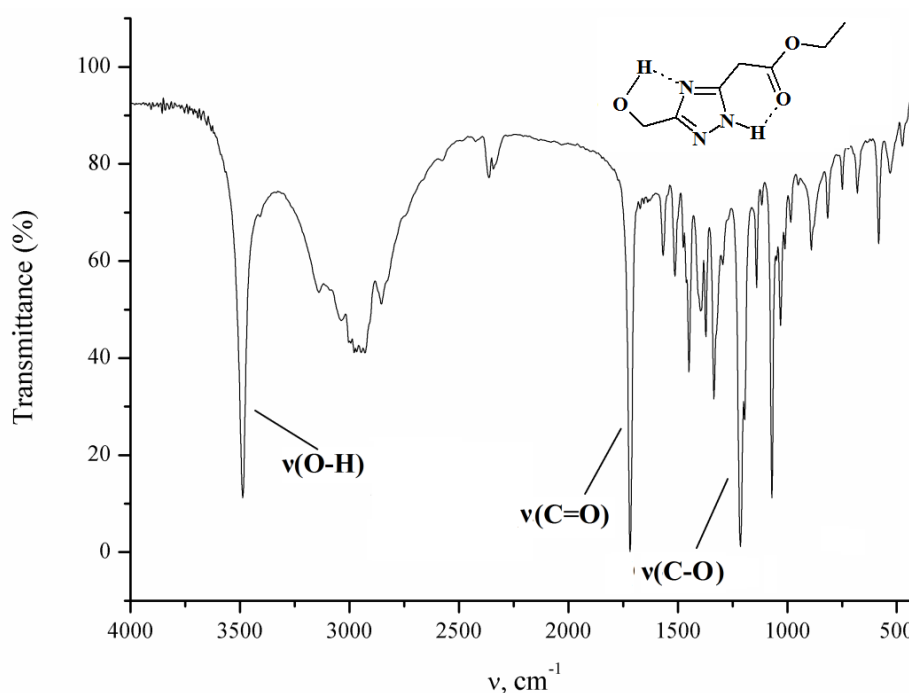


Рис. 3.4. Характеристичні смуги коливань естерної та гідроксиметильної груп в ІЧ спектрі  $\text{H}_2\text{L}^{20}$ .

### 3.3 Будова диетилового естеру 1,2,4-триазолілдїоцтової кислоти в кристалічному стані та в розчині.

Для ліганду  $\text{HL}^4$  вдалось отримати монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу. Було встановлено, що диестер  $\text{HL}^4$  знаходиться в

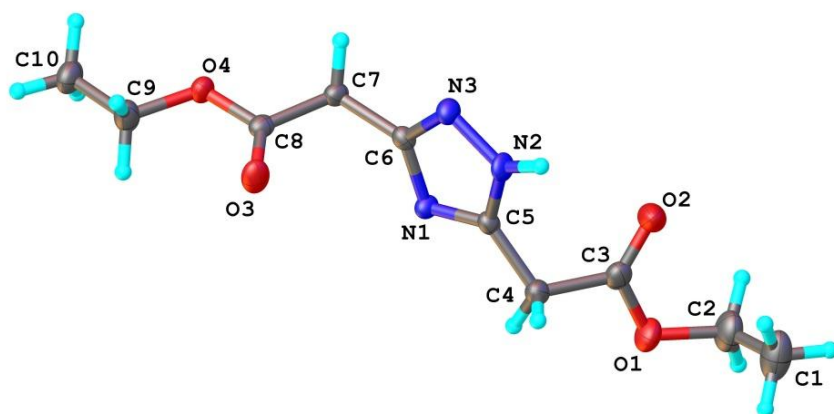


Рис. 3.5. Молекулярна структура диестеру  $\text{HL}^4$ .

кристалічній структурі в нейтральній формі (рис. 3.5). Довжини зв'язків C-N знаходяться в межах 1.32-1.36 Å, довжина зв'язку N2-N3 становить 1.36 Å, що добре узгоджується з відповідними довжинами зв'язків в 3,5-дизаміщених

1,2,4-триазолах [138,139]. Основний мотив кристалічної структури може бути описаний як паралельна упаковка супрамолекулярних полімерних ланцюгів, утворених за рахунок водневих зв'язків N2-H $\cdots$ N1 між молекулами триазолу з довжиною 2.866 Å (рис. 3.6).

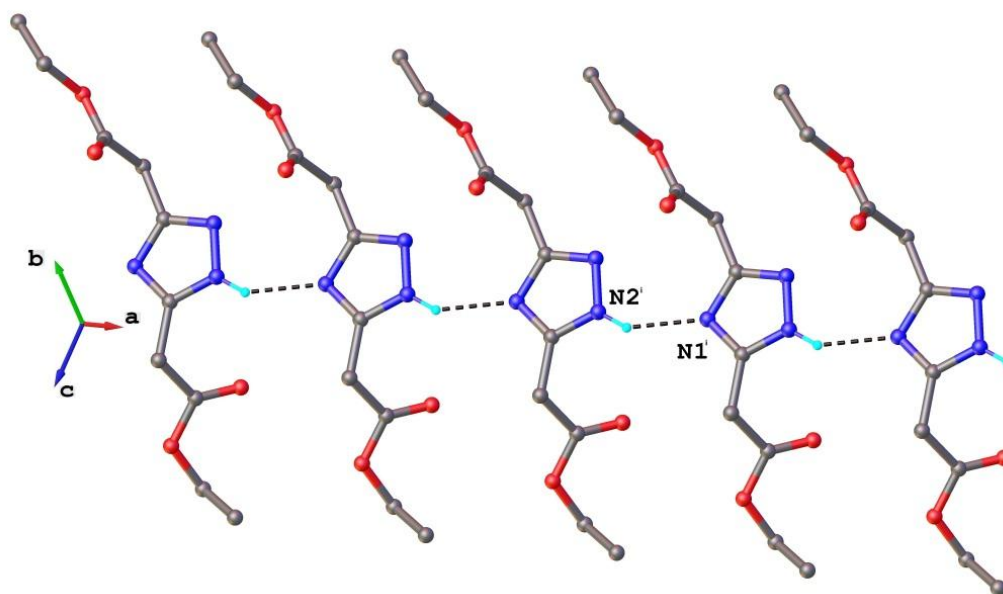


Рис. 3.6. 1D супрамолекулярна архітектура в кристалічній структурі  $\text{HL}^4$ . Параметри водневих зв'язків: N2-H $\cdots$ N1 [N2-H 0.88 Å, H $\cdots$ N1 2.09 Å, N2 $\cdots$ N1(1 + x, y, z) 2.866(3) Å, N2-H $\cdots$ N1 146.6].

Характерною особливістю  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектру **HL**<sup>4</sup> в ДМСО-*d*<sub>6</sub> є подвійний набір сигналів всіх карбонів ліганду, за виключенням сигналів карбонів етильних груп естеру. Нееквівалентність метиленових груп спостерігається також і в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі виміряному в ДМСО-*d*<sub>6</sub>. Це, як і у випадку інших розглянутих 1,2,4-триазолів, пов'язане з таутомерією триазолу. В даному випадкові низька швидкість таутомерних переходів триазольного циклу і пояснює наведені риси ЯМР спектрів. Ключову роль в уповільненні таутомерних переходів відіграє здатність ДМСО утворювати міцні асоціати з розглядуваними органічними лігандами. Це чітко підтверджується тим фактом, що у ЯМР спектрах **HL**<sup>4</sup> і **H<sub>2</sub>L**<sup>20</sup>, виміряних в розчині  $\text{CDCl}_3$  відсутні подвоєння сигналів (рис. 3.7).

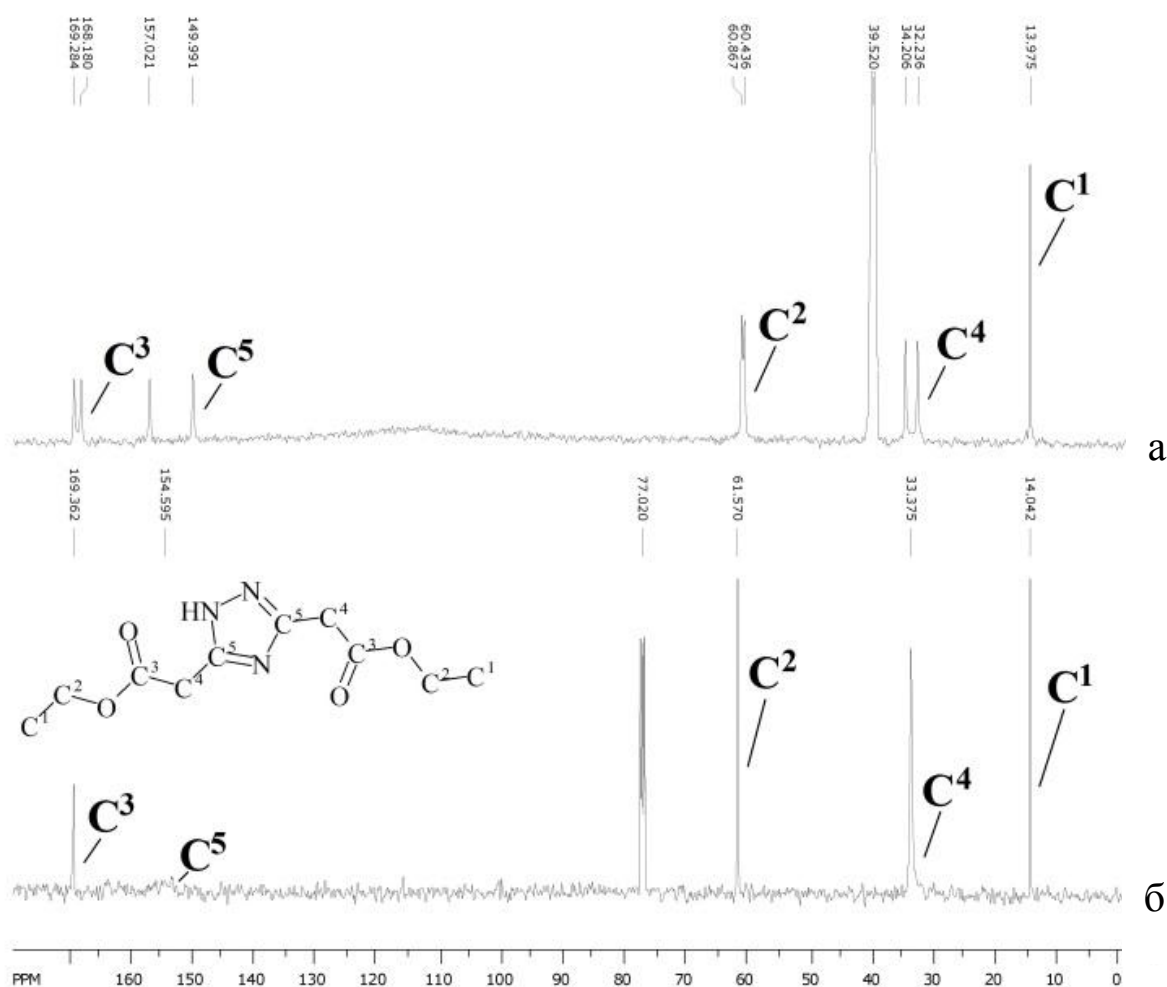


Рис. 3.7.  $^{13}\text{C}$ ЯМР спектри **HL**<sup>4</sup> в ДМСО-*d*<sub>6</sub> (а) і  $\text{CDCl}_3$  (б).

Загалом, дані про молекулярну структуру, отримані методом РСТА, та дані  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопії взаємопідтверджуються.

### 3.4 Основні закономірності взаємодії похідних 1,2,4-триазолу з ураніл-іоном.

Головна особливість всіх отриманих лігандів – здатність утворювати хелатні цикли з ураніл-іоном. У випадку фенолів та спиртів цьому в першу чергу сприяє присутність таутомерних форм ліганду, в яких існує водневий зв'язок O-H...N4 (рис. 3.1). Стабілізація таких структур буде сприяти координації через N4 атом триазольного гетероциклу (рис. 3.8). У випадку політриазольних лігандів, кожен наступний триазольний гетероцикл також координується через N4 атом, оскільки лише у такий спосіб можлива хелатна координація ліганду.

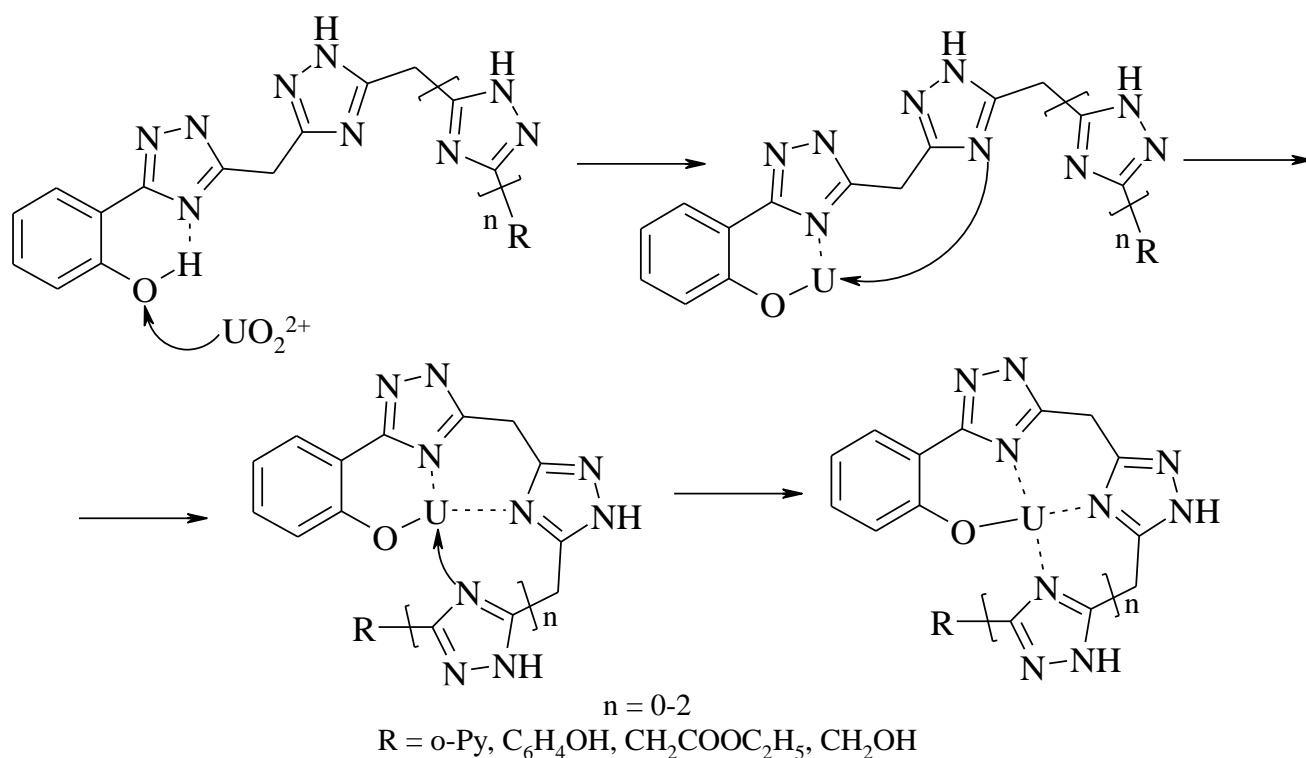


Рис. 3.8. Схематичне зображення процесу координації політриазольних фенолів ураніл-іоном. Для спрощення аксіальна площина ураніл-іону не показана.

У випадку лігандів що заповнюють координаційну сферу лише частково, (для  $H_2L^{27}$  та  $H_3L^{28}$ ) до ураніл-іону також здатні координуватись ацетат або нітрат-аніони (рис. 3.9). У випадку інших три- та чотиридентатних лігандів координаційна сфера уранілу доповнюється координованими молекулами розчинника, які, як свідчать дані рентгеноструктурного аналізу комплексів уранілу з лігандами  $H_nL^{4,9,24,25,27}$ , приймають участь в побудові кристалічної

гратки за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків.

В більшості випадків вихідною неорганічною сполукою для синтезу комплексів був нітрат уранілу. Слабко кисле середовище, що створюється нітратною кислотою (продукт реакції комплексоутворення), істотно не впливає на стабільність сполук, що утворюються у випадку гідроксифенілтриазольних, піридилтриазольних, та карбокситриазольних лігандів. Проте така кислотність середовища не дозволяє отримувати комплексні сполуки з лігандами, які містять гідроксиметильні групи. Тому для їх синтезу було використано ацетат уранілу – слабка оцтова кислота не заважає утворюватись координаційному зв'язку між спиртовим киснем та іоном уранілу.

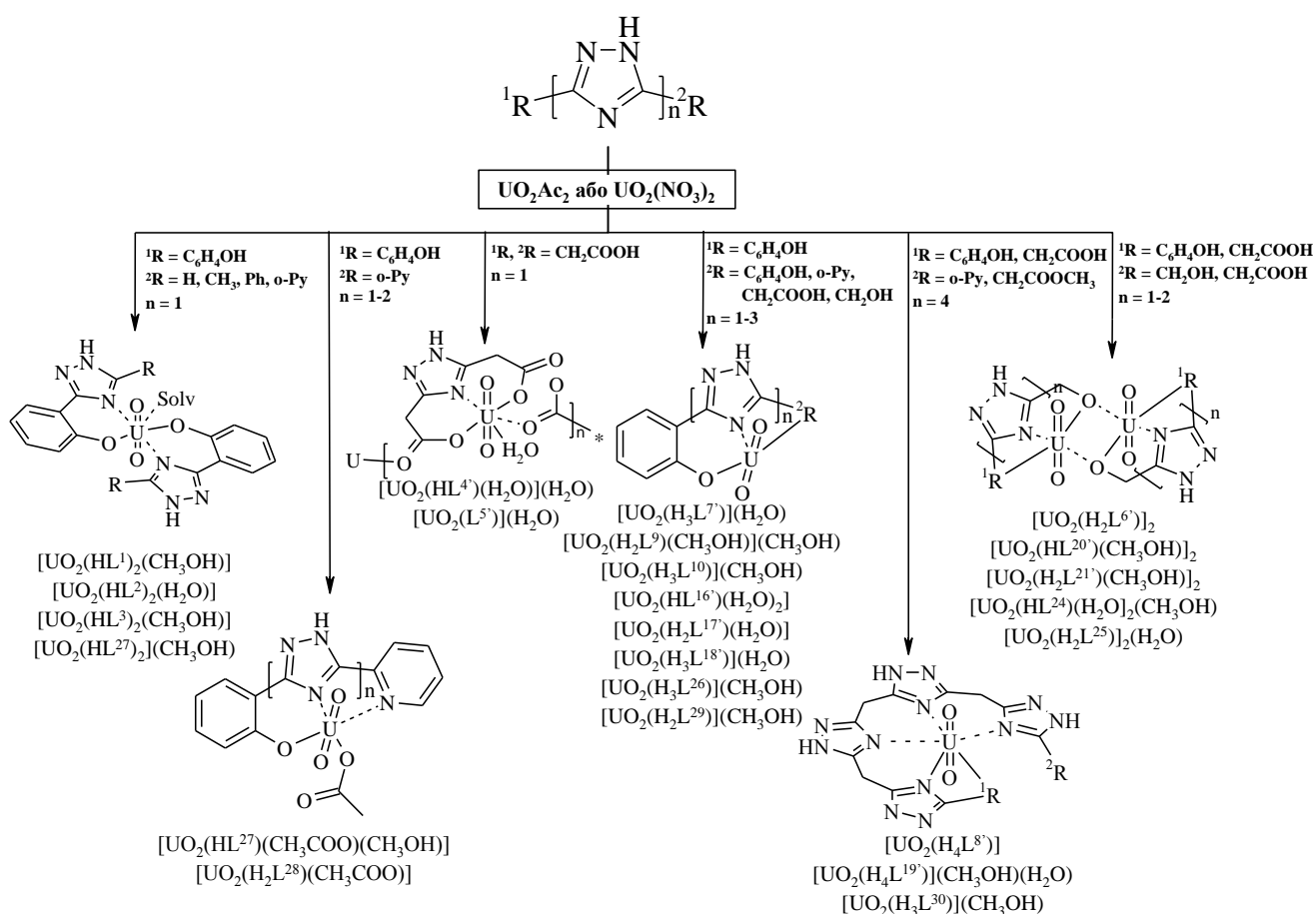


Рис. 3.9. Основні типи будови отриманих уранільних комплексів на основі похідних 1,2,4-триазолів.

Більш детально характеристику комплексних сполук уранілу з лігандами  $H_nL^{1-11,16-21,25-30}$  (де  $n=0-6$ , див. перелік умовних скорочень та позначень на стор. 6) розглянуто в розділах 4 і 5.

### 3.5 Взаємодія 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолів з ураніл-іоном.

Ліганди, що містять у 3-му положенні триазольного гетероциклу гідроксиметильну групу та у 5-му положенні карбоксиетилметильний або піридиний замісники (за виключенням моно- та дитриазольних лігандів  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{20}$  і  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{21}$ ), не утворюють стійких комплексів з ураніл-іоном. Естери  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{20}$  і  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{21}$  взаємодіючи з ацетатом уранілу утворюють біядерні комплекси відповідних дикислот  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{20'}$  і  $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^{21'}$  [8], детальна характеристика яких розглянута у розділі 5. При кип'ятінні лігандів  $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^{22}$  і  $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{23}$  з ацетатом уранілу в метанолі відбувається лише часткова переестерифікація етилового естеру (рис. 3.10), положення сигналів протонів триазолу, гідроксильної та металних груп відповідають положенням сигналів відповідних протонів ліганду  $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{23}$ , що свідчить про відсутність у складі молекули координованого ураніл-іону.

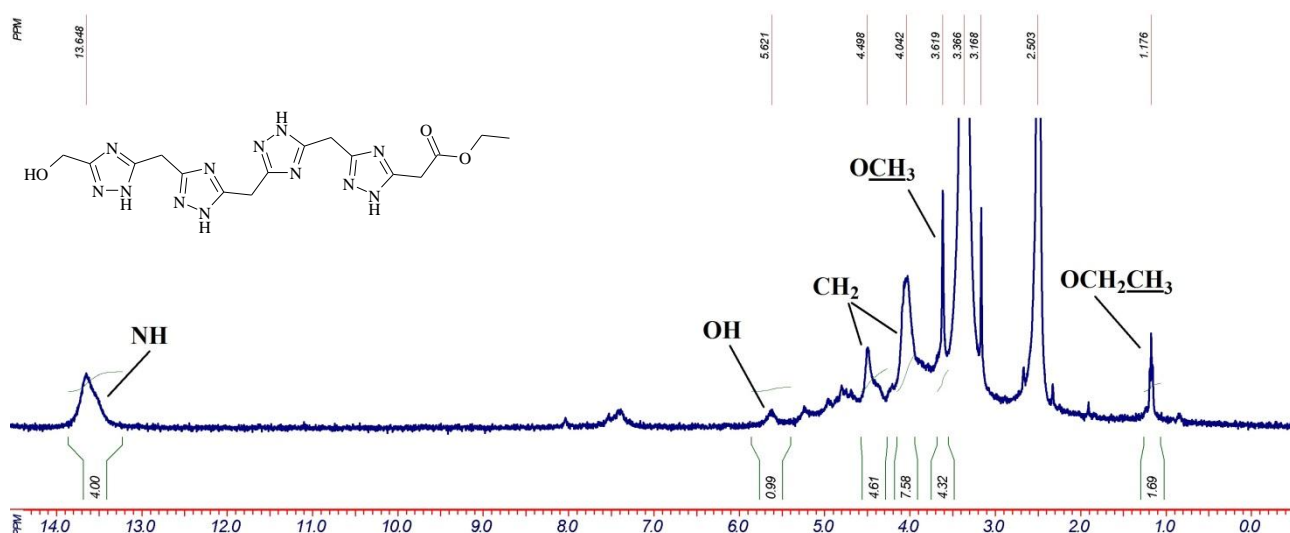


Рис. 3.10.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр продукту взаємодії  $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{23}$  з ацетатом уранілу в  $\text{DMSO-}d_6$ .

Спирти  $\mathbf{H}_n\mathbf{L}^{31-34}$ , що містять у своїй будові піридинні групи замість карбоксильних, не утворюють стійких в розчинах  $\text{DMSO}$  комплексів навіть для моно- та дитриазольних лігандів. Проте аналіз ІЧ спектрів продуктів взаємодії лігандів  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{31}$  та  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{32}$  з ураніл-іоном підтверджує утворення комплексних сполук (рис. 3.11). Зокрема при утворенні комплексів уранілу з  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{31}$  та  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{32}$ , смуги поглинання триазолу та піридину зміщуються на  $10\text{ cm}^{-1}$  в високочастотну область, та з'являється характерна смуга поглинання  $\nu_{(\text{U}=\text{O})}$  ( $910\text{-}924\text{ cm}^{-1}$ ). Також у спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\mathbf{HL}^{31})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$  спостерігаються смуги, що

належать  $\nu_{s(\text{CO})}$  ( $1417 \text{ cm}^{-1}$ ) та  $\nu_{as(\text{CO})}$  ( $1523 \text{ cm}^{-1}$ ) коливанням ацетат-іону, що вказує на монодентатну координацію ацетат-іонів [140]. Зникнення смуги  $\nu_{(\text{OH})}$  ( $3233 \text{ cm}^{-1}$ ), та зміщення в низькочастотну область смуги валентних коливань  $\nu_{(\text{C-O})}$ , як і у випадку біядерних комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{24})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{25})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ , свідчить про координацію оксигену гідроксиметилу.

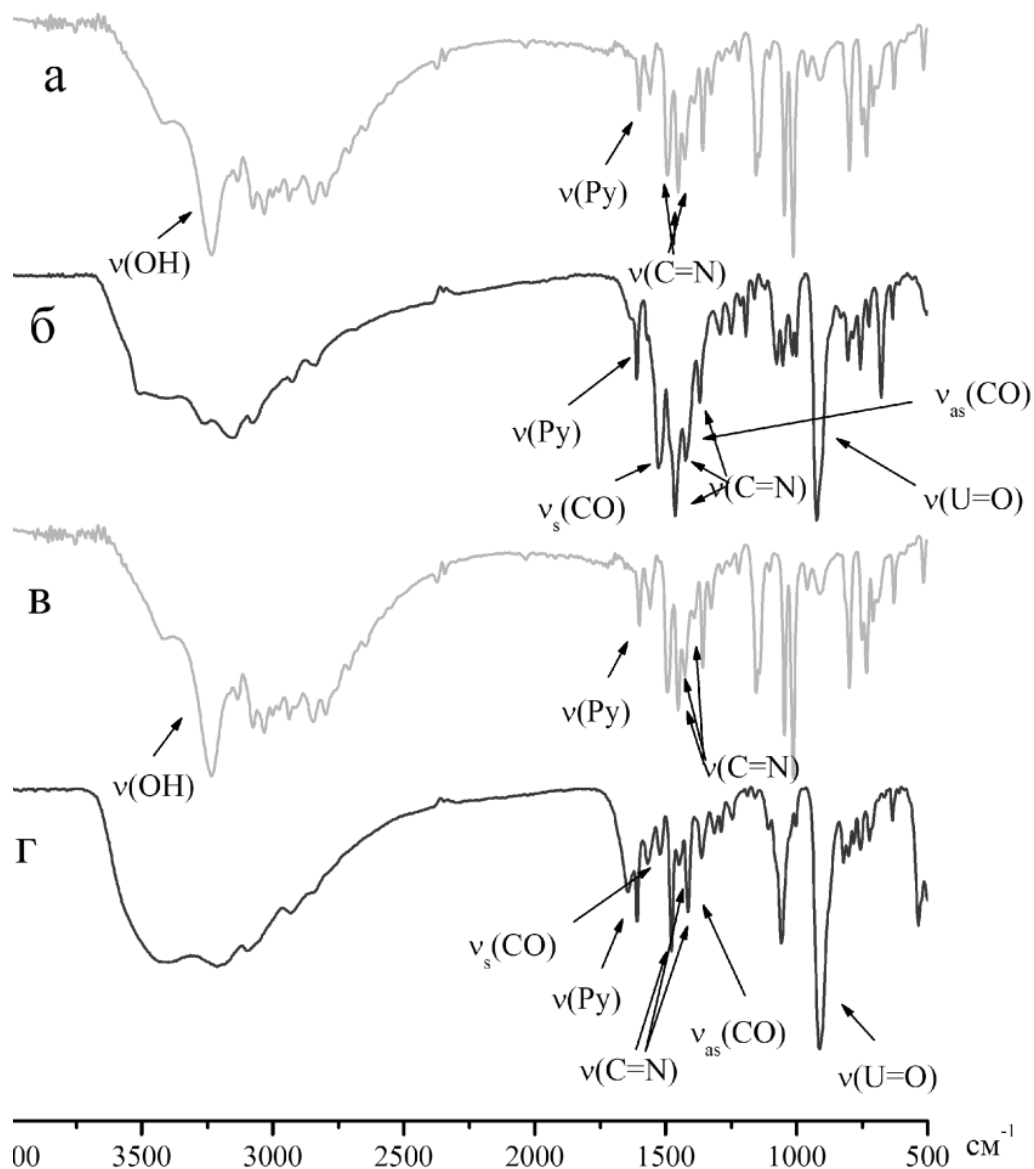


Рис. 3.11. ІЧ спектри  $\text{H}_2\text{L}^{31}$  (а) та  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{31})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$  (б);  $\text{H}_3\text{L}^{32}$  (в) та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{32})]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})$  (г).

Як вже зазначалось, у ЯМР спектрах комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{31})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$  важко віднести сигнали протонів від молекули координованого ліганду (рис. 3.12). Ймовірно комплекс в розчині ДМСО руйнується, та встановлюється рівновага між біядерним, моноядерним і рядом

олігомерних комплексів з містковими ацетат-іонами, які є основною формою існування  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{31})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$  в розчині. Зокрема про наявність в розчині комплексу координованого ацетат-іону свідчить сигнал від трьох протонів  $\text{CH}_3$  групи ацетату при 2.23 м.ч. [141].

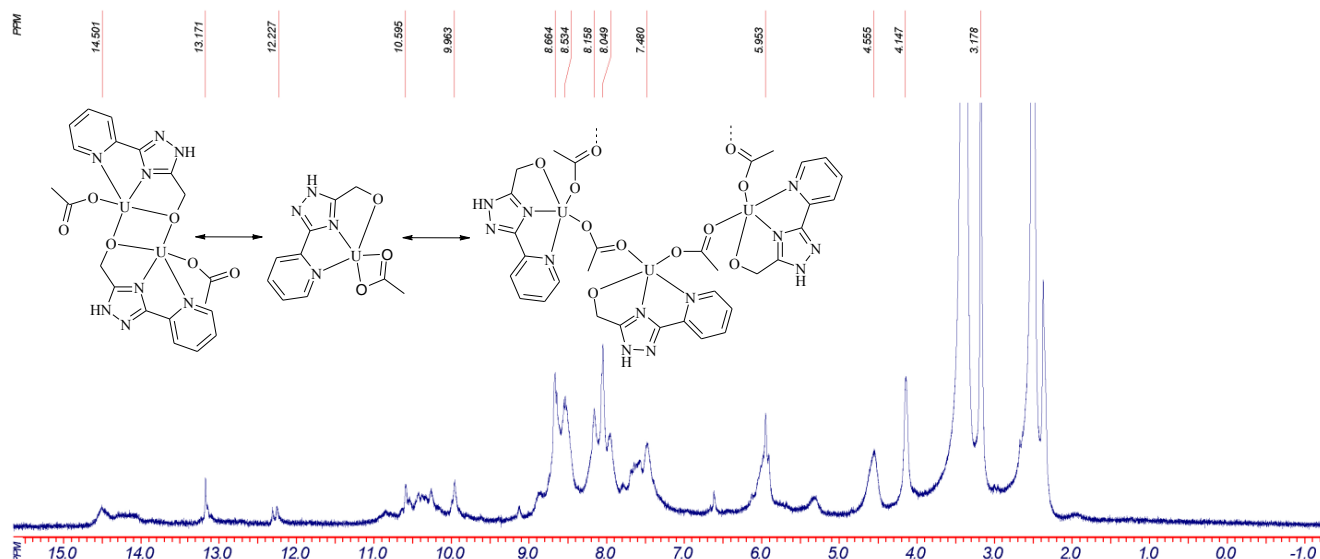


Рис. 3.12.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{31})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ .

Розклад комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{32})]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})$ , внаслідок більшої стійкості за рахунок утворення трьох хелатних циклів між молекулою ліганду та ураніл іоном, виражений менш яскраво, і проявляється в уширенні сигналів всіх протонів комплексу. На відміну від  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{31})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ , основна форма існування  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{32})]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})$  в розчині – біядерний комплекс, про що свідчить сигнал протонів  $\text{CH}_2$  гідроксиметилу при 7.39 м.ч. (рис. 3.13), що характерно для бідентатно-місткової координації депротонованої гідроксильної групи. Також можна стверджувати, що ліганд координується нітрогенами піридилу та триазолу, оскільки сигнали протонів цих груп зміщуються в слабке поле внаслідок зменшення електронної густини на гетероциклах.

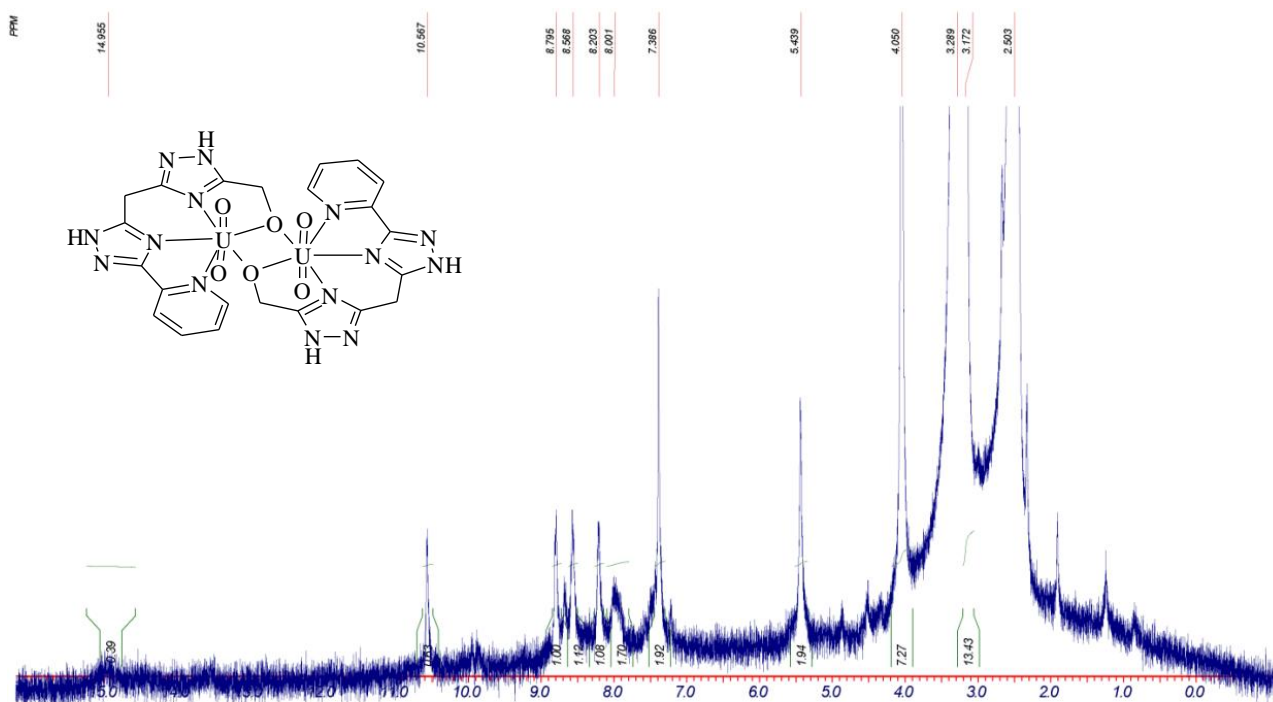


Рис. 3.13.  $^1H$  ЯМР спектр комплексу  $[UO_2(H_2L^{32})]_2(CH_3COO)_2(CH_3OH)$  в  $DMSO-d_6$ .

Для три- та чотиритриазольних спиртів  $H_nL^{33-34}$  виділити комплекси з ураніл-іоном в індивідуальному вигляді не вдалось. Проте  $^1H$  ЯМР спектри продуктів взаємодії лігандів з ураніл-іоном підтверджують утворення комплексних сполук. Зокрема в  $^1H$  ЯМР спектрах присутні сигнали протонів від координованої піридинної групи, характерною ознакою якої є сигнал протону в 2-му положенні триазольного гетероциклу при 10.4 м.ч. (рис. 3.14). Проте завжди присутні сигнали і від некоординованих молекул ліганду. При цьому співвідношення інтенсивностей сигналів протонів координованого і некоординованого ліганду не змінюється при синтезі комплексів у присутності великого надлишку солі уранілу. Це можна пояснити не високою стійкістю координаційних зв'язків між ураніл-іоном та нітрогенами піридилу і триазолів. Також триазольний гетероцикл може координуватись до ураніл-іону через різні атоми нітрогену та виступати як містковий ліганд, що не дозволяє утворити моноядерний комплекс через стеричні перешкоди.

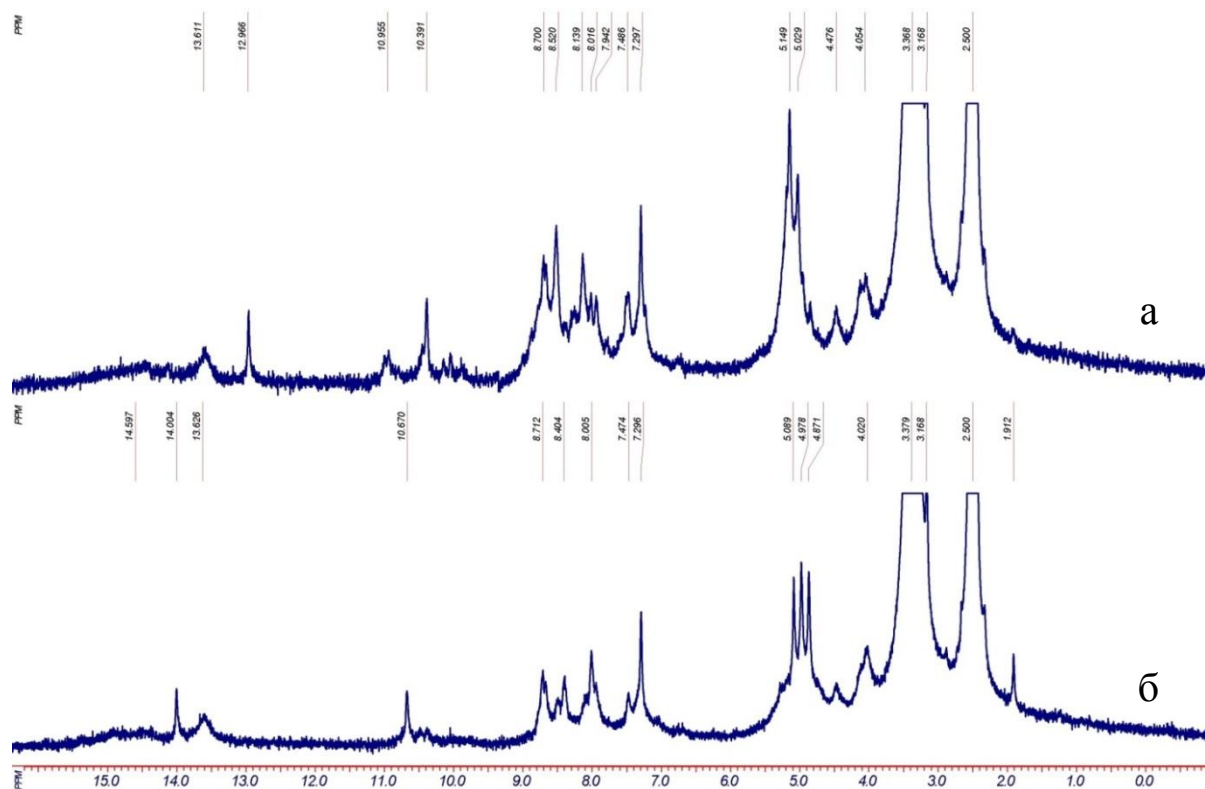


Рис. 3.14.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри продуктів взаємодії лігандів  $\text{H}_3\text{L}^{34}$  (а) та  $\text{H}_4\text{L}^{33}$  (б) з ацетатом уранілу (спектри виміряні в  $\text{DMCO}-d_6$ ).

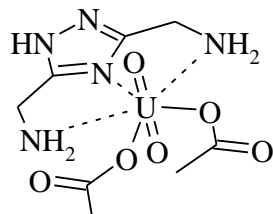
В той же час, стійкість комплексів з три та чотиридентатними лігандами  $\text{H}_2\text{L}^{20}$  і  $\text{H}_3\text{L}^{21}$  в кристалічному стані та в розчині  $\text{DMCO}$ , та  $\text{H}_2\text{L}^{31}$  і  $\text{H}_3\text{L}^{32}$  в кристалічному стані можна пояснити утворенням стабільної біядерної структури, що характерна для комплексів уранілу зі спиртами та фенолами [59,60].

### 3.6 Взаємодія 3,5-ди(амінометил)-1,2,4-триазолів з ураніл-іоном.

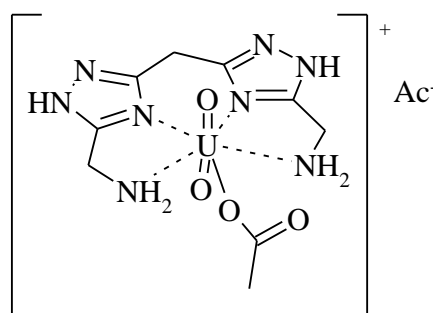
Для ураніл-іону утворення стійких комплексів з амінами не характерне. В літературі описано лише декілька комплексів уранілу з полідентними лігандами, що окрім координуваних О-донорних груп містять у внутрішній координаційній сфері координовані аміногрупи [46,70]. Проте полідентатні ліганди  $\text{H}_n\text{L}^{12-15}$  могли би бути цікавими як екстрагенти – запропонований нами спосіб їх синтезу можна легко модифікувати. Вводячи в 1-ше та 2-ге положення триазольного гетероциклу аліфатичні замісники можна отримувати ліпофільні ліганди, придатні для екстракції ураніл-іону з лужних та нейтральних розчинів.

Взаємодія гідрохлоридів діамінів з  $\text{H}_n\text{L}^{12-15}$  з ацетатом уранілу у

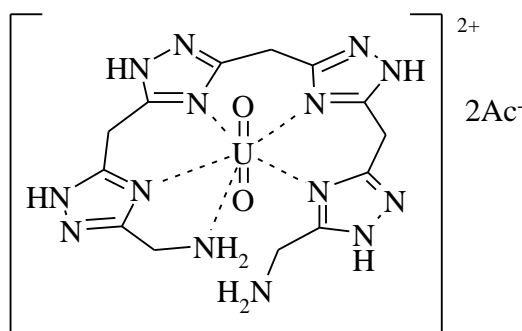
присутності триетиламіну (як основа для зв'язування хлорид-іонів) призводить до утворення дрібнокристалічних порошків, нерозчинних в органічних розчинниках та воді, які було досліджено лише методом ІЧ спектроскопії. З огляду на встановлену будову комплексів уранілу з  $O, N_x, O$ - та  $O, N_x, N$ -донорними триазольними лігандами, діаміни  $HL^{12}$  (3.1) та  $H_2L^{13}$  (3.2) мають утворювати моноядерні нейтральні комплекси, де ацетат-іони також виступатимуть як ліганди (3.1 та 3.2). Ліганди  $H_3L^{14}$  та  $H_4L^{15}$  мають утворювати катіонні комплекси, де ацетат-іони виступатимуть як протийони (3.3 та 3.4).



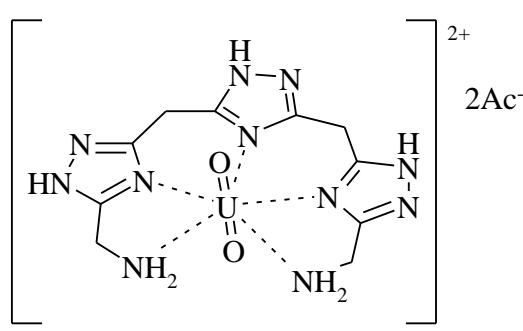
3.1



3.2



3.3



3.4

Присутність у складі отриманих сполук ураніл-іону підтверджується інтенсивною смугою поглинання  $\nu_{(U=O)}$  при  $894-895 \text{ cm}^{-1}$  (таблиця 3.2). Аналіз ІЧ спектрів не дозволяє точно встановити присутність ацетат-іонів та можливий тип їх координації, оскільки їх смуги поглинання накладаються на смуги валентних коливань  $\nu_{(C=N)}$  ( $1440-1620 \text{ cm}^{-1}$ ). Координація триазолу підтверджується зміщенням смуг  $\nu_{(C=N)}$  на  $10-20 \text{ cm}^{-1}$  в високочастотну область. У випадку комплексів  $[UO_2(HL^{12})(CH_3COO)_2]$ ,  $[UO_2(H_2L^{13})(CH_3COO)_2]$  та  $[UO_2(H_3L^{14})(CH_3COO)_2]$  утворення координаційних зв'язків  $U-NH_2$  підтверджується зміщенням на  $15 \text{ cm}^{-1}$  у високочастотну область смуги  $\nu_{(C-Namine)}$ .

У комплексі  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{15})](\text{CH}_3\text{COO})_2$  смуга  $\nu_{(\text{C-Namine})}$  не зазнає зміщення, що свідчить про присутність у комплексі як мінімум однієї некоординованої аміногрупи, що очікувано для комплексів з чотиритриазольними лігандами.

Таблиця 3.2

Характеристичні смуги поглинань в ІЧ спектрах діамінів та їх комплексів з ураніл-іоном			
Сполука	$\nu_{(\text{U=O})}$	$\nu_{(\text{Триазол})}$	$\nu_{(\text{C-Namine})}$
$\text{HL}^{12}$	-	1435; 1493; 1587	1085
$\text{H}_2\text{L}^{13}$	-	1450; 1500; 1554; 1602	1100
$\text{H}_3\text{L}^{14}$	-	1449; 1500; 1551; 1601	1101
$\text{H}_4\text{L}^{15}$	-	1443; 1500; 1559; 1617	1100
$[\text{UO}_2(\text{HL}^{12})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	895	1443; 1533; 1617	1107
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{13})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	894	1443; 1499; 1547; 1623	1115
$[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{14})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	887	1443; 1485; 1554; 1629	1121
$[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{15})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	895	1443; 1478; 1554; 1627	1128

### 3.7 Короткі висновки

1. Встановлено, що похідні 1,2,4-триазолу в кристалічному стані та в розчинах ДМСО схильні до існування в декількох таутомерних формах, що відображається в ЯМР спектрах як подвоєння або уширення сигналів протонів та карбонів, що знаходяться на відстані 2-3 зв'язків від триазольного гетероциклу. На прикладі  $\text{H}_2\text{L}^1$  показано, що найбільш стабільними є таутомерні форми, де існує водневий зв'язок між N1-Н групою триазолу та донорними атомами замісника в 3-му або 5-му положенні гетероциклу, що сприяє координації ліганду ураніл-іоном в ацидоформі. Наявність в ІЧ спектрах 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолів вузького інтенсивного сигналу гідроксильної групи в області  $3500 \text{ cm}^{-1}$  свідчить, що ці сполуки в кристалічному стані існують лише в одній таутомерній формі.
2. Будову  $\text{HL}^4$  було досліджено методом РСтА. Кристалічна структура побудована з нейтральних молекул діестеру  $\text{HL}^4$ . Основний мотив кристалічної структури - паралельна упаковка супрамолекулярних полімерних ланцюгів, утворених за рахунок водневих зв'язків  $\text{N2-H}\cdots\text{N1}$

між молекулами триазолу.

3. Розглянуто вплив на координацію ліганду ураніл-іоном таутомерії 1,2,4-триазольного гетероциклу та запропоновано механізм координації політриазольних лігандів. Показано основні типи координації лігандів ураніл-іоном та розглянуто умови, в яких можливий процес комплексоутворення. Пояснено, чому виділити в індивідуальному вигляді та встановити склад комплексів уранілу вдалось лише для лігандів, що містять одну або дві кислі групи (фенольну або карбоксильну): у випадку гідроксиметил-1,2,4-триазолів утворення комплексів не спостерігається (5-етилкарбоксиметил-3-гідроксиметил-1,2,4-триазоли) або комплекси руйнуються в процесі розчинення (5-піридил-3-гідроксиметил-1,2,4-триазоли); 3-амінометил-1,2,4-триазоли з ураніл-іоном утворюють порошки координаційних полімерів, які були досліджені методом ІЧ спектроскопії.

## РОЗДІЛ 4. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ УРАНІЛУ З O,N-, O,N<sub>x</sub>O- ТА O,N<sub>x</sub>N-ДОНОРНИМИ ПОХІДНИМИ 2-ГІДРОКСИФЕНІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

### 4.1 Комплексні сполуки уранілу з 5-заміщеними похідними 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу

5-Заміщені 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазоли, де замісник у 5-му положенні не містить додаткових донорних атомів ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ,  $\text{H}_2\text{L}^2$  та  $\text{H}_2\text{L}^3$ ) є найпростішими у ряду синтезованих та вивчених нами лігандів. Такі ліганди, виходячи з їх будови, найшвидше можуть утворювати хелатні комплекси з іонами металів. У нашому випадку з двозарядним ураніл-іоном вони утворюють стійкі нейтральні комплекси, в яких органічна сполука входить до складу комплексної частки у монодепротонованому стані, що підтверджується відсутністю у  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах отриманих комплексів сигналів протонів фенольних гідроксилів. У  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах відсутні також і сигнали ацетат іонів, що є додатковим свідченням депротонованого стану органічних лігандів. Такі спектральні характеристики дозволяють припустити електронейтральність синтезованих комплексів. На основі цього та з врахуванням даних елементного аналізу можна стверджувати, що отримані нами комплекси уранілу з 5-Н-, 5-метил-, 5-феніл-2-гідроксифеніл-1,2,4-триазолами мають співвідношення  $\text{M}:\text{L} = 1:2$  та мають будову деформованої пентагональної біпіраміди, як показано на рис. 4.1 [4].

У  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  спостерігається слабкопольний зсув сигналів протонів  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$  та  $\text{H}^4$  (див. рис. 4.2) по відношенню до спектру вихідного ліганду, що пов'язано з перерозподілом електронної густини з ароматичного кільця на іон уранілу за рахунок сильного  $-I$ -ефекту останнього (рис. 4.2). Сильнопольний зсув протону  $\text{H}^3$  в спектрі комплексу пов'язаний з  $+M$ -ефектом на ароматичний цикл депротонованої гідроксильної групи. Така поведінка сигналів протонів в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах є характерною і для інших комплексів уранілу з лігандами, які містять фрагменти 2-гідроксифенілу.

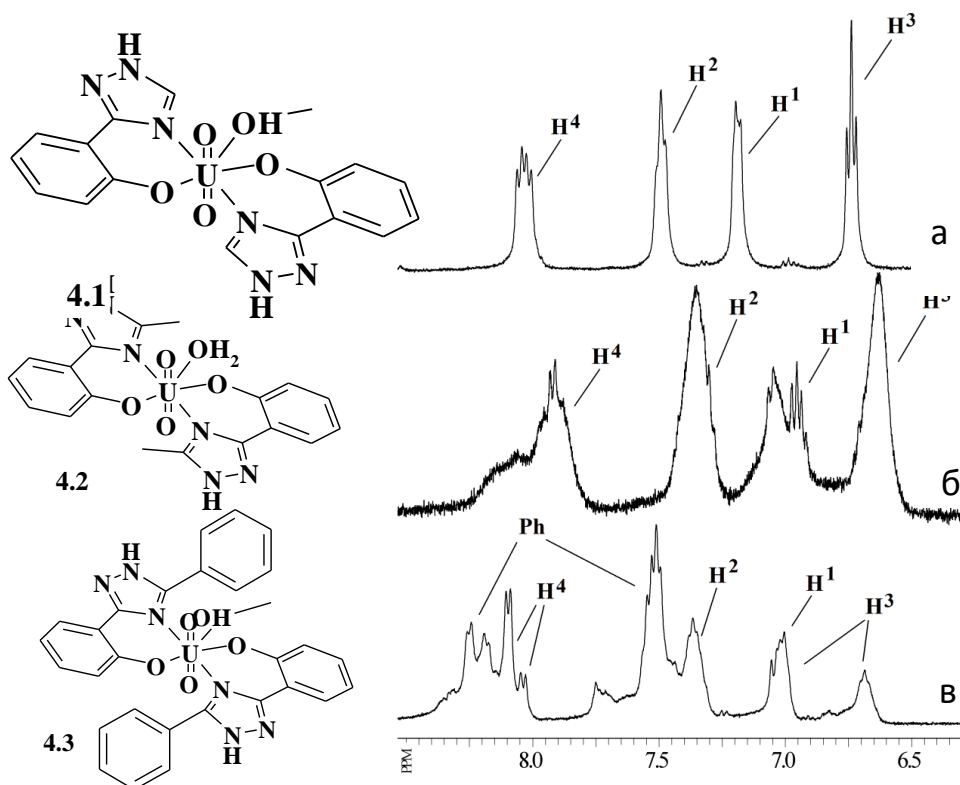


Рис. 4.1. Запропонована будова та фрагменти  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  (а),  $[\text{UO}_2(\text{HL}^2)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (б) та  $[\text{UO}_2(\text{HL}^3)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  (в), на яких відображені сигнали протонів фенольного та фенільного замісників. Спектри виміряні в ДМСО- $d_6$ .

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  спостерігається подвоєння сигналів протонів в *орто*-положенні до гідроксильної групи та протонів у 3-му положенні 1,2,4-триазолу. Цей факт дозволяє нам стверджувати, що два аніони  $\text{HL}^-$  у молекулі комплексу розміщені в «*транс*»-формі і вказані протони кожного з лігандів є магнітно нееквівалентними, знаходячись під впливом протонів різних груп. При цьому найбільше відрізняються протони в 3-му положенні 1,2,4-триазолу; різниця між їх сигналами становить 0.43 м.ч., а сигнали протонів фенольних груп відрізняються лише на 0.04 м.ч.

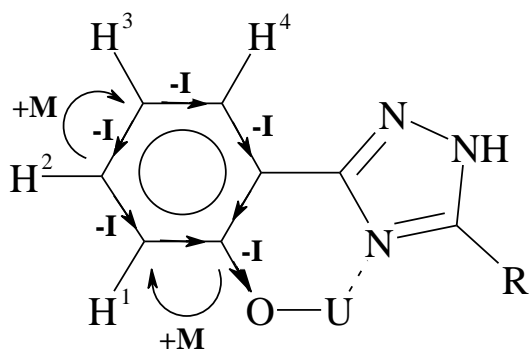


Рис. 4.2. Перерозподіл електронної густини в уранільному комплексі з лігандами, що містять 2-гідроксифеніл.

Подвоєння деяких сигналів спостерігається і в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрі  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  (рис. 4.3), що найчіткіше

виражено для карбону триазолу  $^8\text{C}$  та  $^4\text{C}$  і  $^6\text{C}$  карбонів фенолу. Слід також зазначити, що у в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрі комплексу всі сигнали карбонів зміщуються в слабке поле в порівнянні з положенням сигналів у некоординованому ліганді. Сигнал карбону  $^1\text{C}$ , що зв'язаний з киснем, при координації зазнає найбільшого зміщення – на 12.2 м.ч.; сигнали інших карбонів несуттєво зміщуються в слабке поле на 0.5-1 м.ч.

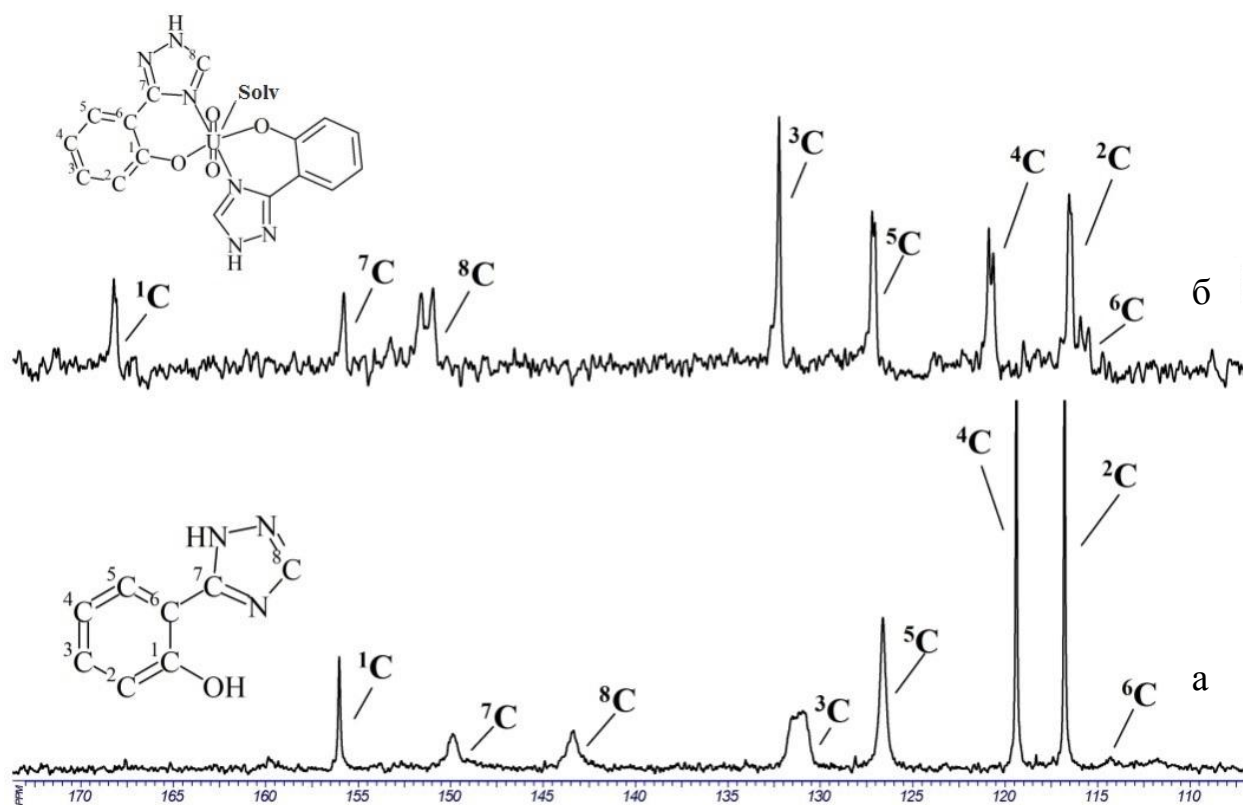


Рис. 4.3. Спектри ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\text{H}_2\text{L}^1$ (а) та  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ (б) виміряні в  $\text{DMCO}-d_6$ .

Хотілося б звернути увагу на той факт, що сигнали карбонів триазолу  $^7\text{C}$  і  $^8\text{C}$  та сигнал карбону  $^6\text{C}$  є помітно уширеними в порівнянні з іншими сигналами у спектрі  $\text{H}_2\text{L}^1$ . В той же час ці сигнали у  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  мають приблизно ту ж напівширину сигналу, що і інші карбони у сполуці. Такі риси згаданих спектрів, на нашу думку, можна пояснити наступними міркуваннями. У вільному ліганді при кімнатній температурі відбуваються переходи між трьома можливими таутомерними формами (див. розд.3) з такою швидкістю, коли усі сигнали карбонів триазолу ( $^7\text{C}$  або  $^8\text{C}$ ) починають зливатися в один, тобто ми фіксуємо у нашій системі ситуацію, що

відповідає приблизно температурі коалесценції. Враховуючи той факт, що карбон  $^{13}\text{C}$  є безпосередньо зв'язаним з карбоном  $^{12}\text{C}$ , на ньому відображаються ті ж самі ефекти, що пов'язані з таутомерними переходами у триазольному циклі і ми спостерігаємо значне уширення також і для цього сигналу. У комплексі  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  можливі лише дві таутомерні форми ліганду, швидкість переходу між якими, очевидно, достатньо висока при кімнатній температурі, щоб у спектрі фіксувалися гострі сигнали відповідних карбонів.

Вивчення спектрів ЯМР синтезованих комплексів у розчині надає можливість робити певні висновки стосовно їх стійкості. Нам вдалося встановити, що стабільність отриманих комплексів в розчинах залежить від замісника в 5-му положенні триазольного гетероциклу. Комплекс  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  є стабільним у розчині ДМСО, оскільки сигнали його протонів не уширюються і їх положення суттєво відрізняється від положення сигналів некоординованого  $\text{H}_2\text{L}^1$  (рис. 4.1 а). В спектрі  $[\text{UO}_2(\text{HL}^2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ , де замісником є метильна група, ми бачимо сильне уширення сигналів протонів (рис. 4.1 б), а у випадку  $[\text{UO}_2(\text{HL}^3)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ , де замісник – феніл, вже спостерігаються сигнали протонів некоординованого ліганду (рис. 4.1 в). Це може свідчити про те, що отримані комплекси на основі лігандів з  $\text{R} = \text{CH}_3$  та  $\text{Ph}$  у триазольному гетероциклі частково дисоціюють у розчині ДМСО і ступінь дисоціації залежить від об'єму замісника в 5-му положенні триазолу. Уширення сигналів протонів у ЯМР спектрах комплексів з  $\text{R} = \text{CH}_3$  та  $\text{Ph}$  може також бути обумовлене більш ефективним обміном координованих молекул розчинника в них, у порівнянні з комплексом, де  $\text{R} = \text{H}$ .

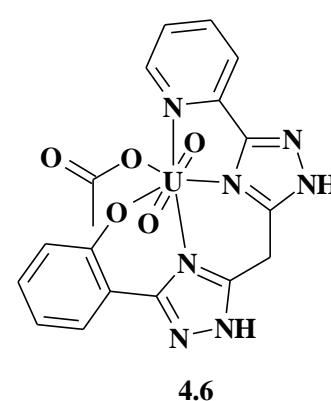
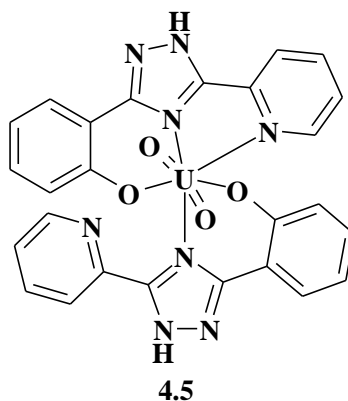
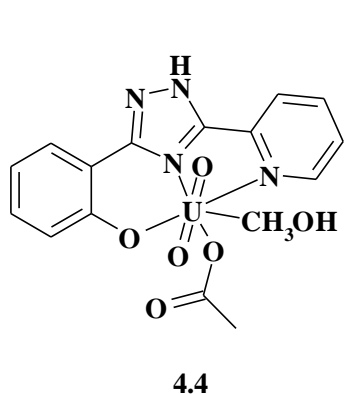
#### **4.2 Комплексні сполуки уранілу з O,N,N-донорними лігандами, похідними 3-(2-гідроксифеніл)-5-(2-піридил)-1,2,4-триазолів**

Введення в 5-е положення триазолу 2-піридильного залишку при наявності у 3-му положенні 2-гідроксифенільної групи певною мірою розширює координаційно-хімічні властивості відповідних лігандів, а збільшення кількості триазольних циклів між 2-піридильним та 2-гідроксифенільними залишками до

двох, трьох, або, навіть, чотирьох робить такі лігандні системи надзвичайно цікавими. Збільшення кількості триазольних циклів відповідно підвищує основність ліганду, роблячи його багатоосновною кислотою.

#### 4.2.1 Спектроскопічні дослідження комплексних сполук уранілу з $\mathbf{H_2L^{27}}$ та $\mathbf{H_3L^{28}}$

Похідні 3-(2-гідроксифеніл)-5-(2-піридил)-1,2,4-триазолу можуть утворювати координаційні зв'язки через депротонований фенольний кисень, нітрогени триазолів ( $\mathbf{N^4}$ ) та піридину. В результаті проведених експериментальних досліджень нами було встановлено, що  $\mathbf{H_2L^{27}}$  в залежності від співвідношення вихідних компонентів здатен утворювати комплекси  $\mathbf{M:L= 1:1}$  (4.4) та 1:2 (4.5), а  $\mathbf{H_3L^{28}}$  утворює лише комплекси складу 1:1 (4.6) [5,6].



Будова згаданих вище сполук 4.4-4.6 була запропонована нами на основі цілого ряду спектральних досліджень. Так, у  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах моноядерних комплексів уранілу з аніонами  $\mathbf{H_2L^{27}}$  та  $\mathbf{H_3L^{28}}$ , в порівнянні зі спектрами не координованих лігандів, відбувається зсув усіх сигналів піридинового гетероциклу в слабке поле, що свідчить про утворення координаційного зв'язку через нітроген піридину. При цьому найбільшого зсуву зазнає гідроген в  $\alpha$ -положенні піридину ( $\Delta\delta = 1.25$  м.ч.), що обумовлено, очевидно, його близькістю до донорного центру. Протони оксифенільного циклу ліганду також зміщуються при координації іоном уранілу, як і у випадку комплексів з 2-гідроксифенілтриазолами. При цьому сигнали протонів в *орто*- і *мета*-положеннях до гідроксильної групи практично не змінюють свого положення в спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$  та зазнають незначного

слабкопольного зсуву в спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$ . Віддаленість протону в *para*-положенні оксифенільного циклу від електроноакцепторного іону уранілу та позитивний мезомерний ефект депротонованої гідроксильної групи кисню призводить до зсуву його сигналу в сильне поле ( $\sim 0.28$  м.д. для  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$ , і  $0.18$  м.ч. для  $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$ ), що також вказує на утворення зв'язку U-O<sub>оксифеніл</sub>.

Кількість донорних атомів у складі того чи іншого ліганду значною мірою впливає на здатність сторонніх груп входити до складу першої координаційної сфери центрального атома. Так, у випадку комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$  спостерігається координація ураніл-іоном ацетатних груп, оскільки ліганди  $\text{H}_2\text{L}^{27}$  та  $\text{H}_3\text{L}^{28}$  не можуть повністю заповнити координаційну сферу наявними у їх складі донорними центрами. Про входження ацетат-іонів до складу комплексів у кристалічному стані свідчать смуги поглинання при  $1581$  та  $1427$   $\text{cm}^{-1}$  в комплексі  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$ , та смуги поглинання при  $1604$  та  $1388$   $\text{cm}^{-1}$  в комплексі  $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$ , що відповідає координованим ацетат-іонам [140].

Часто розчинення сполуки веде до зміни оточення центрального атома в порівнянні з таким для кристалічного стану. При розчиненні комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$  в ДМСО відбувається його дисоціація на частки  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{ДМСО})_x]^+$  та ацетат-іони. Останні, взаємодіючи з наявними у розчиннику молекулами води утворюють слабку оцтову кислоту, про що свідчать сигнали протонів метильних груп при  $1.91$  м.ч. в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах. Відщеплення ацетат-іону від комплексу  $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$  відбувається майже повністю, про що можна зробити висновок по відсутності сигналу координованих ацетат-іонів при  $2.39$  м.ч. та присутності сигналу при  $1.91$  м.ч., що відповідає оцтовій кислоті. Дисоціація ж комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$ , внаслідок меншої координаційної насиченості ураніл-іону за рахунок донорних центрів ліганду, відбувається не повністю, і в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі комплексу ми спостерігаємо сигнали протонів ароматичних циклів як частки

$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})_x]$ , так і  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_x]^+$ , сигнали якої знаходяться в більш слабкому полі, причому ступінь дисоціації комплексу очікувано збільшується при розбавленні розчинів, що доволі яскраво відслідковується на прикладі подвоєння сигналу протону  $\text{H}^1$  піридину (рис. 4.4). Цей висновок підтверджує також присутність сигналів протонів метильних груп як оцтової кислоти при 1.91 м.ч., так і координованого ацетат-іону 2.39 м.ч.

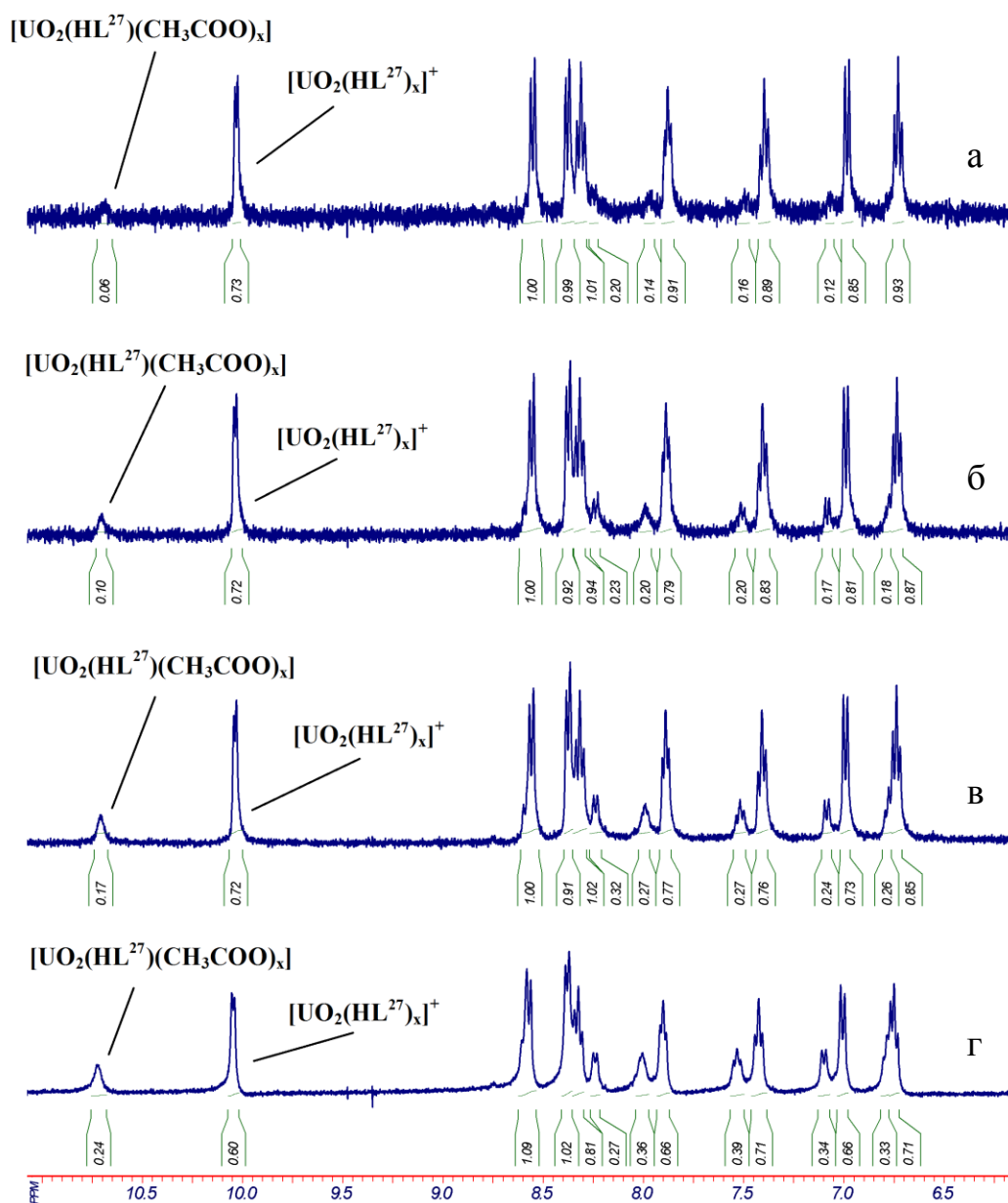


Рис. 4.4. Фрагменти  $^1\text{H}$  ЯМР спектру комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})_x]$  в  $\text{DMSO}-d_6$ , записаного в розчині  $\text{DMSO}-d_6$  при різних концентраціях.  $C = 9$  ммоль/л (а),  $C = 18$  ммоль/л (б),  $C = 42$  ммоль/л (в),  $C = 83$  ммоль/л (г).

Як вже зазначалось, тридентатний ліганд  $\text{H}_2\text{L}^{27}$  здатен координуватись ураніл-іоном у співвідношенні  $\text{M:L} = 1:2$ . Проте  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  у розчині ДМСО характеризується подвійним набором сигналів протонів, що можуть бути віднесені до комплексної частки  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{ДМСО})_x]^+$  та некоординованого  $\text{H}_2\text{L}^{27}$ . Ці часточки утворюються в процесі розчинення  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  внаслідок його дисоціації, оскільки про те, що комплекс  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  є індивідуальною сполукою, а не еквімолярною сумішшю комплексу складу  $\text{M:L} = 1:1$  та некоординованого ліганду, свідчать дані елементного аналізу, ІЧ спектроскопії та LDI-мас-спектрометрії.

Часткова дисоціація  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})]$  з відщепленням ацетат іонів, і повна дисоціація  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  на  $\text{H}_2\text{L}^{27}$  та частки  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{ДМСО})_x]^+$  також підтверджується і  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопією: сигнали карбонів ароматичних циклів у  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})]$ , що знаходяться на відстані 3-4 зв'язків від іону уранілу уширюються (на півширина піків близько 37 Гц) в порівнянні з сигналами інших карбонів ароматичних циклів (близько 10 Гц, що відповідає напівширині сигналів карбонів некоординованого ліганду). Це дозволяє припустити, що процеси дисоціації комплексів в шкалі часу спектроскопічного експерименту проходять достатньо повільно, щоб відобразитися в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах комплексів. Також у спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  окрім уширення сигналів, також присутні сигнали карбонів некоординованого ліганду, аналогічно  $^1\text{H}$  ЯМР спектру.

З метою вивчення поведінки моно- та дитриазольних сполук у розчинах нами було виміряні також електронні спектри синтезованих сполук (рис. 4.5). Максимум оптичної густини в спектрі поглинання розчину  $\text{H}_2\text{L}^{27}$  в ДМСО спостерігається при довжині хвилі 297 нм; молярний коефіцієнт поглинання ( $\varepsilon_{297}$ ) становить  $1.35 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Внаслідок комплексоутворення даного ліганду з ураніл-іоном у спектрах поглинання спостерігається поява іншого максимуму при 346 нм (рис. 4.5 а). При цьому для уранільного комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$  перший максимум поглинання при 297 нм

виражений слабо, а другий є більш чітким і характеризується молярним коефіцієнтом поглинання  $\epsilon_{346} \approx 1.07 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Спектр розчину  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  в ДМСО відповідає розрахованому за законом адитивності спектру суміші ліганду та його комплексу з ураніл-іоном складу 1:1, що підтверджує зроблений на основі ЯМР спектроскопії висновок про часткове руйнування комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  з утворенням комплексної частки  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{ДМСО})_x]^+$  та  $\text{H}_2\text{L}^{27}$ .

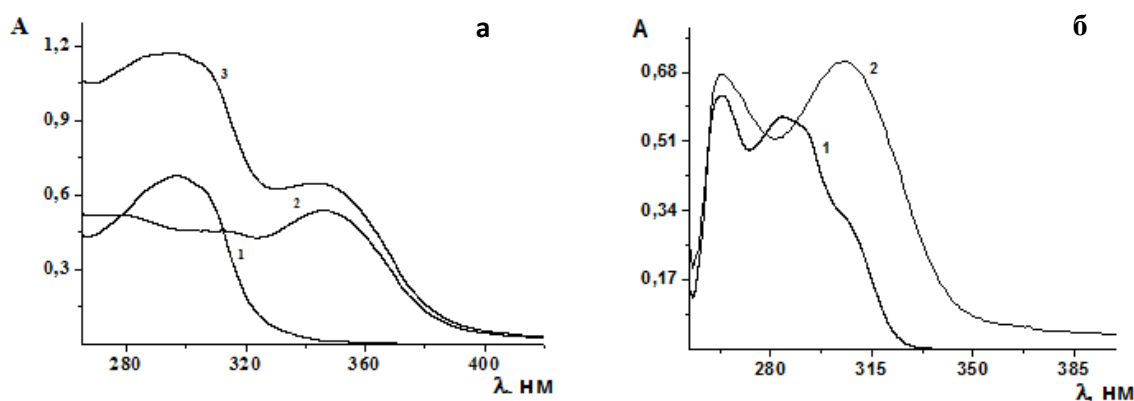


Рис. 4.5. Спектри поглинання розчинів  $\text{H}_2\text{L}^{27}$  (1),  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (2) та  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  (3) у ДМСО - (а); спектри поглинання розчинів  $\text{H}_3\text{L}^{28}$  (1) та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$  (2) у ДМСО - (б).

Спектр поглинання розчину ліганду  $\text{H}_3\text{L}^{28}$  (Рис. 4.5 б) характеризується двома смугами поглинання при 263 та 284 нм з молярними коефіцієнтами поглинання  $\epsilon_{263} \approx 1.24 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  та  $\epsilon_{284} \approx 1,14 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , відповідно. Комплексоутворення ураніл-іону з  $\text{H}_3\text{L}^{28}$  призводить до батохромного зсуву ( $\Delta\lambda \approx 21 \text{ нм}$ ) другого максимуму поглинання відносно спектру ліганду та невеликого збільшення оптичної густини (для  $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$   $\epsilon_{263} \approx 1.34 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  та  $\epsilon_{305} \approx 1.41 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

#### 4.2.2 Дослідження флуоресцентних властивостей $\text{H}_2\text{L}^{27}$ і $\text{H}_3\text{L}^{28}$ та їх комплексів з ураніл-іоном

Як уже згадувалось в огляді літератури, флуоресценція комплексних сполук уранілу в розчині є добре вивченою [142-144], і знаходить застосування в методах кількісного і якісного визначення вмісту урану. Одним із напрямів дослідження

флуоресцентних властивостей сполук уранілу є вивчення впливу координації ураніл-іону на флуоресценцію органічного ліганду [145]. Такий підхід дозволяє розробити нові методи аналітичного визначення урану за рахунок інтенсивної

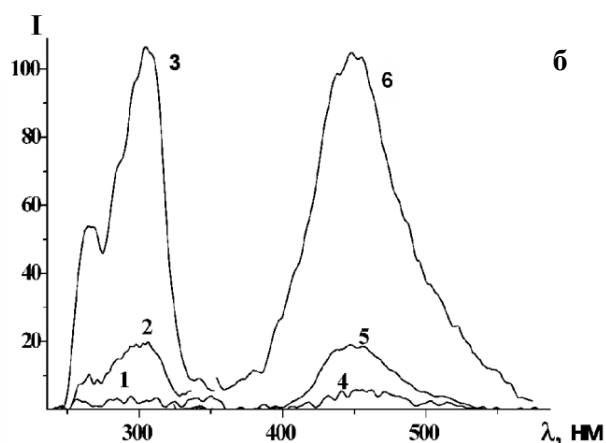
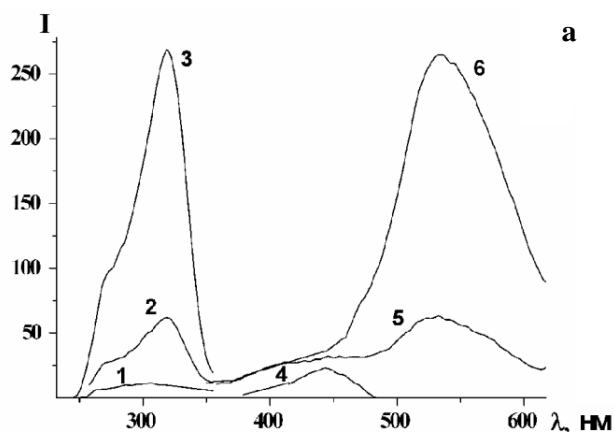


Рис. 4.6. Спектри збудження (1-3) і флуоресценції (4-6) розчинів лігандів та їх комплексів з ураніл-іоном в ДМСО.  $C_{H_2L^{27}} = 10^{-5} M$  (3а, 6а),  $C_{H_3L^{28}} = 10^{-7} M$  (3б, 6б),  $C_{[UO_2(CH_3COO)(HL^{27})]} = 10^{-5} M$  (1а, 4а),  $C_{[UO_2(HL^{27})_2]} = 10^{-5} M$  (2а, 5а),  $C_{[UO_2(H_2L^{28})(CH_3COO)]} = 10^{-7} M$  (1б, 4б),  $C_{[UO_2(H_2L^{28})(CH_3COO)]} = 10^{-5} M$  (2б, 5б).

лише при концентрації  $\gg 10^{-5} M$ . Гасіння інтенсивності флуоресценції можна пояснити високою ймовірністю переходу енергії збудженого стану в нижчий триплетний стан за рахунок інтеркомбінаційної конверсії. Також нами було встановлено, що  $H_2L^{27}$  і  $H_3L^{28}$  слабо сенсibilізують флуоресценцію ураніл-іону. В спектрах поглинання і емісії комплексів  $[UO_2(HL^{27})(CH_3COO)(CH_3OH)]$  та

флуоресценції селективних до уранілу лігандів.

При дослідженні флуоресцентних властивостей лігандів  $H_2L^{27}$  і  $H_3L^{28}$  (рис. 4.6) було встановлено, що збільшення кількості триазольних циклів від одного до двох призводить до гіпсохромного зсуву максимуму в спектрах збудження і флуоресценції, а також до значного підсилення флуоресценції. Зокрема, для розчину ліганду  $H_2L^{27}$  флуоресценція спостерігається при його концентрації  $\geq 10^{-5} M$  (рис. 4.6 а), а для  $H_3L^{28}$  навіть при  $C_{H_3L^{28}} \geq 10^{-7} M$  [6].

Утворення комплексів  $[UO_2(HL^{27})(CH_3COO)(CH_3OH)]$  та  $[UO_2(HL^{28})(CH_3COO)]$  призводить до значного гасіння флуоресценції ліганду (рис. 4.6 б) і, як наслідок, максимальна інтенсивність флуоресценції всіх уранільних розчинів спостерігається

$[\text{UO}_2(\text{HL}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$  ми не спостерігаємо смуг що відповідають іону уранілу, оскільки вони накладаються на смуги поглинання і емісії, що відповідають переходам в координованій молекулі ліганду, та в порівнянні з ними мають низьку інтенсивність.

Внаслідок комплексоутворення положення максимумів смуг збудження і флуоресценції ліганду в комплексі  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$  практично не змінюється. В той же час, для комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$  спостерігається гіпсохромний зсув максимумів відносно спектру некоординованого ліганду. Так, спектр комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$  зміщений в короткохвильову область приблизно на 18 нм, а спектр емісії – на 91 нм, що є результатом значної зміни електронної структури  $\text{H}_2\text{L}^{27}$  в результаті комплексоутворення. Той факт, що зміщення смуг спостерігається лише у випадку комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$  може бути пояснений наявністю спряження між ароматичними циклами, що входять до складу ліганду. У випадку  $\text{H}_3\text{L}^{28}$  спряження між гетероциклами не можливе, оскільки вони розділені метиленою групою.

#### 4.2.3 LDI-мас-спектрометричні дослідження комплексів уранілу з $\text{H}_2\text{L}^{27}$ та $\text{H}_3\text{L}^{28}$

Будова і склад комплексів уранілу з лігандами  $\text{H}_2\text{L}^{27}$  і  $\text{H}_3\text{L}^{28}$ , яка запропонована на основі даних елементного аналізу, ЯМР та ІЧ спектроскопії, також підтверджується даними мас-спектрометрії. Мас-спектрометричний експеримент було проведено в умовах безматричної лазерної десорбції/іонізації. Це дозволяє в «м'яких» умовах іонізувати молекули комплексів мінімізувавши їх деструкцію. Мас-спектрометричні дослідження показали, що мас-спектри сполук  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$ ,  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$  суттєво відрізняються за загальним характером (рис. 4.7). Так, у мас-спектрі зразка  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$  спостерігається тільки три значущих піки з масами 509.29, 591.25 та 804.23 m/z (таблиця 4.1) і він характеризується меншою фрагментацією та відсутністю у спектрі піків, що відповідають асоціатам з катіонами лужних металів.

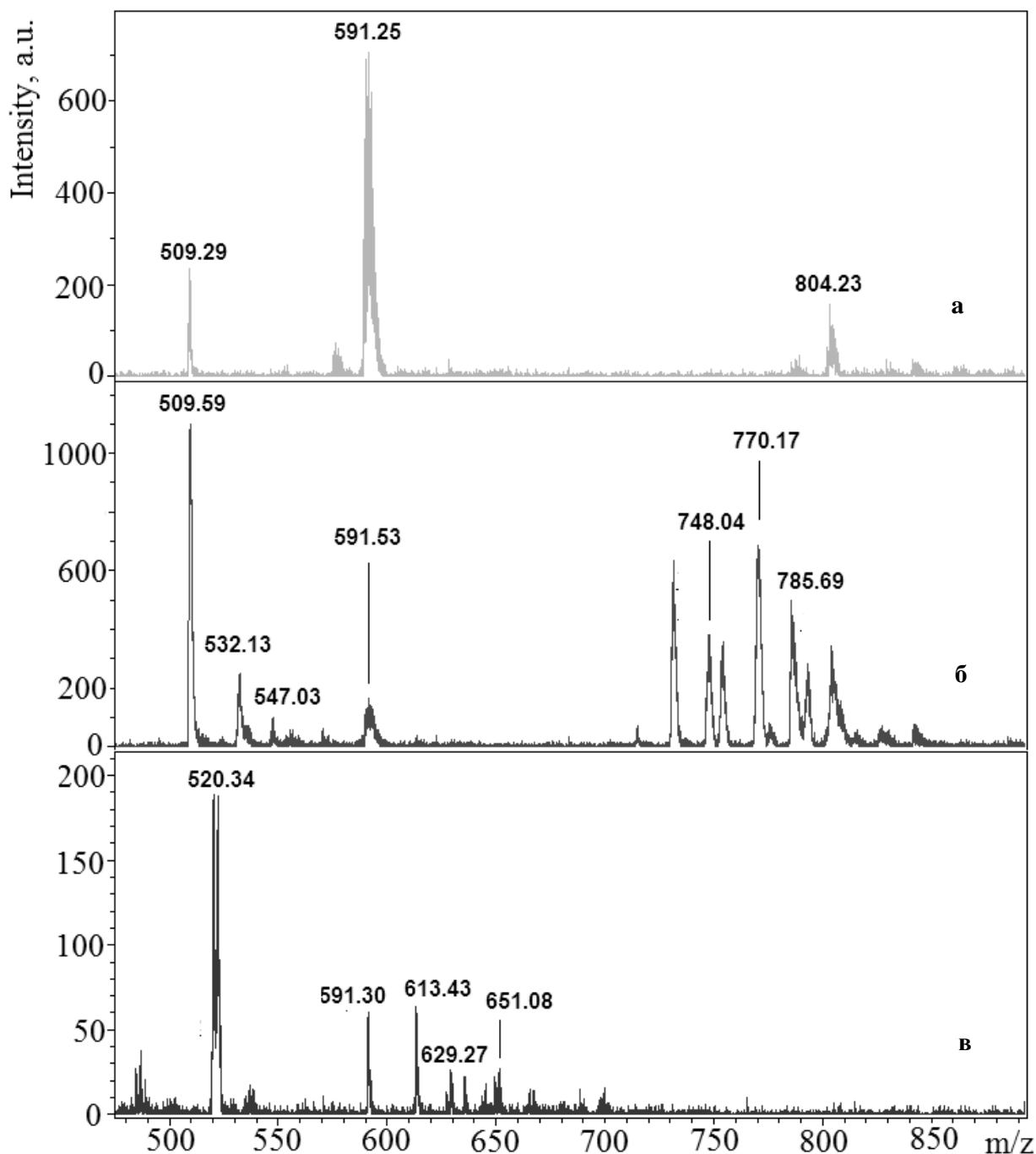


Рис. 4.7. Фрагменти мас-спектрів комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (а),  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  (б) та  $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$  (в), одержані в рефлектронному режимі реєстрації позитивних іонів.

Характерними для зразка  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  є піки  $[\text{UO}(\text{HL}^{27})_2\text{H}]^+$  та  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2\text{H}]^+$  з масами 731.17 m/z та 748.04 m/z. Утворення частки  $[\text{UO}(\text{HL}^{27})_2\text{H}]^+$  пояснюється високою інтенсивністю іонізуючого лазерного випромінювання, при якому можливе відновлення U(VI) до U(III), про що вже раніше повідомлялось [145], та, ймовірно, стабілізацією цього ступеню окиснення

за рахунок координації двох молекул ліганду. Крім того, умови в яких проводився мас-спектрометричний експеримент, зокрема використання рефлектронного режиму при високому часі затримки реєстрації іонів (500 нс), також можуть свідчити про те, що сполука  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  є складовою частиною зразка, а не наслідком газозфазної асоціації фрагментів. В мас-спектрі зразка  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  також спостерігається серія піків, що відповідає асоціатам  $[\text{UO}(\text{HL}^{27})_2\text{H}]^+$  та  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})\text{H}]^+$  з катіонами лужних металів різного складу (таблиця 4.1).

Таблиця 4.1

Склад фрагментів, утворених при дослідженні сполук  $[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HL}^{27})](\text{CH}_3\text{OH})$ ,  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$  та  $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$  в умовах мас-спектрометричного експерименту методом лазерної десорбції/іонізації в рефлектронному режимі реєстрації позитивних іонів.

Речовина	Фрагмент	Брутто-формула	Теор. маса, Да	Практ. маса, m/z	
$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$	$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})]^+$	$[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_3\text{U}]^+$	509.29	509.29	
	$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})] +$	$[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_3\text{UNa}]^+$	591.37	591.25	
	$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2] + \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+$	$[\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_8\text{O}_5\text{UK}]^+$	804.55	804.23	
$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$	$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})]^+$	$[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_3\text{U}]^+$	509.29	509.59	
	$[\text{UO}_2^{(\text{V})}(\text{HL}^{27})] + \text{Na}^+$	$[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_3\text{UNa}]^+$	532.26	532.13	
	$[\text{UO}_2^{(\text{V})}(\text{HL}^{27})] + \text{K}^+$	$[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_3\text{UK}]^+$	547.36	547.03	
	$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})]$	$[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_3\text{UNa}]^+$	591.37	591.53	
	$[\text{U}^{(\text{III})}\text{O}(\text{HL}^{27})_2]^+$	$[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_3\text{U}]^+$	731.54	731.17	
	$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2] + \text{H}^+$	$[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_4\text{UH}]^+$	748.52	748.04	
	$[\text{U}^{(\text{III})}\text{O}(\text{HL}^{27})_2] + \text{Na}^+$	$[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_3\text{UNa}]^+$	754.54	754.41	
	$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2] + \text{Na}^+$	$[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_4\text{UNa}]^+$	770.20	770.17	
	$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2] + \text{K}^+$	$[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_4\text{UK}]^+$	785.17	785.69	
	$[\text{U}^{(\text{III})}\text{O}(\text{HL}^{27})_2]^+ + \text{Na} + \text{K}$	$[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_3\text{UK}]^+$	792.54	792.56	
	$[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2(\text{H}_2\text{O})] + \text{K}^+$	$[\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_8\text{O}_5\text{UK}]^+$	804.55	804.40	
	$[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$	$[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{DMF})]^+$	$[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_9\text{U}]^+$	520.27	520.34
		$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})]^+$	$[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_3\text{U}]^+$	591.37	591.30
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})] + \text{Na}^+$		$[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_3\text{UNa}]^+$	613.15	613.43	
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})] + \text{K}^+$		$[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_3\text{UK}]^+$	629.44	629.27	
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]^+$		$[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_5\text{UH}]^+$	651.40	651.08	

Для зразка  $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$  характерними є інтенсивні піки з масами 520.34, 591.37 та 651.08 m/z, та піки, що відповідають асоціатам фрагменту з масою 591.37 з катіонами лужних металів ( $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$ ).

#### 4.2.4 Рентгеноструктурний аналіз комплексу $[UO_2(NO_3)(HL^{27})(H_2O)](CH_3CN)(H_2O)$

На жаль для комплексу  $[UO_2(HL^{27})(CH_3COO)]$  нам не вдалося отримати зразки кристалів, придатних для рентгеноструктурного аналізу. Проте взаємодія  $H_2L^{27}$  та нітрату уранілу в розчині ацетонітрилу дозволила отримати монокристали комплексу  $[UO_2(NO_3)(HL^{27})(H_2O)](CH_3CN)(H_2O)$ , будова яких була встановлена методом РСТА [5]. Слід зазначити, що склад цієї сполуки досить близький до складу вище обговореного  $[UO_2(HL^{27})(CH_3COO)(CH_3OH)]$  – різниця полягає лише у природі аніону (нітратна та ацетатна групи) та координованої молекули сольвенту (вода та метанол).

Координаційний поліедр уранілу в  $[UO_2(NO_3)(HL^{27})(H_2O)](CH_3CN)(H_2O)$  – пентагональна біпіраміда, у вершинах якої знаходяться оксигени уранілу (рис. 4.8). Молекула органічного ліганду тридентатнокоординована через атом нітрогену N1 триазолу, нітроген піридину та депротонований оксиген гідроксифенілу. В екваторіальній площині уранілу також знаходяться

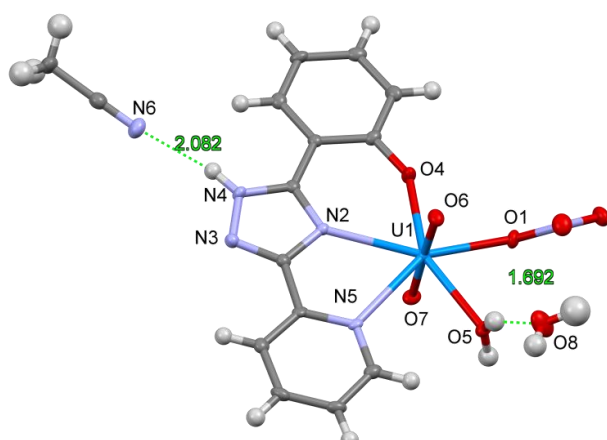


Рис. 4.8. Будова комплексу  $[UO_2(NO_3)(HL^{27})(H_2O)](CH_3CN)(H_2O)$ .

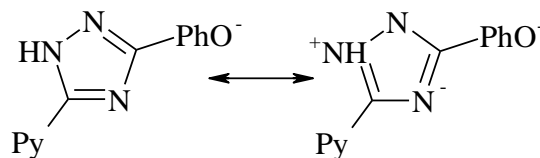
нітрогену піридину та ураніл-іону [147].

Ураніл-іон не є лінійним, кут O2-U1-O3 становить  $175.36^\circ$ . Таке відхилення будови  $UO_2^{2+}$  від лінійної часто зустрічається у пентагонально-біпірамідальних комплексах з несиметричними лігандами в екваторіальній площині уранілу.

Всі атоми органічного ліганду, окрім атомів гідрогену, копланарні, їх відхилення від середньоквадратичної площини ліганду не перевищує  $0.01 \text{ \AA}$ . Зв'язки N1-C7 та C7-N2 триазолу в структурі комплексу практично однакові

монодентатно координовані нітрат-аніон та молекула води. Довжина зв'язку U1-O1 ( $2.206 \text{ \AA}$ ) співрозмірна для вже раніше опублікованих шестичленних хелатних циклів за участю фенолів та N-донорних атомів [146]. Довжини зв'язків U-N ( $2.489$  та  $2.658 \text{ \AA}$ ) також близькі до відповідних довжин у інших комплексах, де присутній зв'язок

(1.336 Å). Величина цих зв'язків менша за одинарний зв'язок N-C (1.347 Å), але більша, ніж подвійний зв'язок C=N (1.276 Å) [148]. Ймовірно, це пов'язано із входженням молекули триазолу в склад комплексу як суперпозиції двох резонансних структур:



Молекули ацетонітрилу та води утворюють з молекулою комплексу в кристалі водневі зв'язки N2-H2...N6, O4-H4B...O8, O8-H8A...N3<sup>ii</sup> та O8-H8B...O6<sup>iii</sup> (таблиця 4.2), утворюючи площинну структуру, паралельну площині *bc*. За рахунок водневих зв'язків O4-H4A...O5<sup>i</sup> з площин формується тривимірна структура (рис. 4.9).

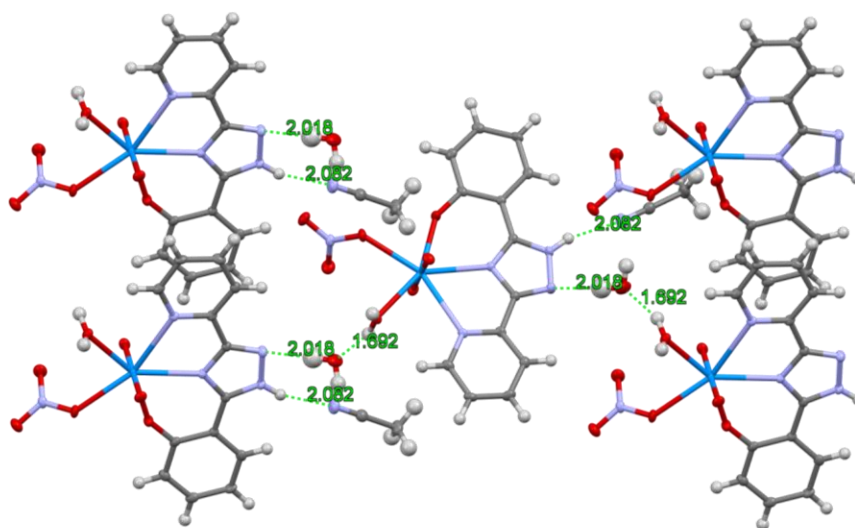


Рис. 4.9. Кристалічна упаковка комплексу  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{HL}^{27})(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})$ . Водневі зв'язки позначені пунктирними лініями.

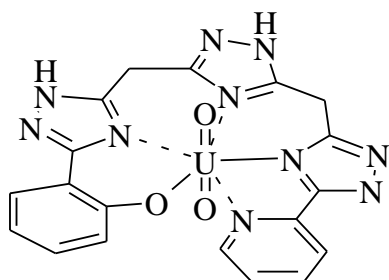
Таблиця 4.2

Параметри водневих зв'язків у кристалі сполуки  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{HL}^{27})(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})$  (Å, °).

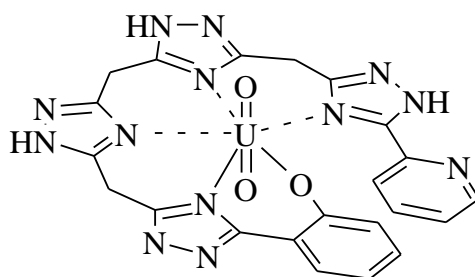
<i>D</i> -H...A	D-H	H...A	<i>D</i> ...A	<i>D</i> -H...A
O4-H4A...O5 <sup>i</sup>	0.86 (1)	1.92 (2)	2.752 (4)	162 (5)
O4-H4B...O8	0.86 (1)	1.73 (1)	2.581 (5)	168 (5)
N2-H2...N6	0.86	2.07	2.909 (5)	165
O8-H8A...N3 <sup>ii</sup>	0.86 (1)	2.05 (2)	2.890 (5)	164 (6)
O8-H8B...O6 <sup>iii</sup>	0.86 (1)	2.22 (3)	3.001 (5)	150 (6)

#### 4.2.5 $^1\text{H}$ ЯМР спектроскопічне дослідження комплексних сполук уранілу з $\text{H}_4\text{L}^{29}$ та $\text{H}_5\text{L}^{30}$

Збільшення кількості триазольних ядер між крайніми 2-гідроксифенільним та 2-піридилними циклами веде до утворення п'яти і шестидентатних  $\text{H}_4\text{L}^{29}$  та  $\text{H}_5\text{L}^{30}$ , відповідно. Зважаючи на те, що екваторіальна площина уранільних комплексів містить, зазвичай, п'ять донорних атомів, комплексні сполуки з  $\text{H}_4\text{L}^{29}$  та  $\text{H}_5\text{L}^{30}$  при використанні ацетату уранілу як вихідної речовини будуть, очевидно мати наступну будову (4.7 та 4.8):



4.7



4.8

Виключення із внутрішньої координаційної сфери у  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{30})](\text{CH}_3\text{OH})$  (4.8) атома азоту піридинового циклу обумовлене більшою спорідненістю центрального атома урану до кисневих донорів у порівнянні з азотними. Відсутність сигналів ацетат іонів у ЯМР та ІЧ спектрах комплексів  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{29})](\text{CH}_3\text{OH})$  (4.7) та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{30})](\text{CH}_3\text{OH})$  (4.8) може свідчити про їх електронейтральність. Це, ймовірно, забезпечується за рахунок депротонування одного з триазольних гетероциклів, що вже раніше спостерігалось для структурно схожих лігандів - біс(2-піридил)-дитриазолів у випадку нейтральних комплексів тербію [140]. На користь цього припущення свідчить сильний слабкопольний зсув сигналу  $\alpha$ -піридинового протону ( $\Delta\delta = 1.79$  м.ч.) у спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{29})](\text{CH}_3\text{OH})$ , що значно більше, ніж зміщення сигналу  $\alpha$ -піридинового протону ( $\Delta\delta = 1.24$  м.д.) у спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$  та  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})]$ . Такі сильні зсуви сигналів протонів також характерні для комплексів паладію та ірідію з 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами, де триазольний цикл координований в ацидоформі [149,150].

Негативний заряд на одному з триазольних гетероциклів прискорює обмін

протонів недепротонованих триазолів з молекулами води, присутньої в ДМСО, та депротонованим триазолом, про що свідчить відсутність їх сигналів у звичній області 13-15 м.ч. та дещо уширений сигнал протонів води при 3.34 м.ч з напівшириною 176 Гц (рис. 4.10).

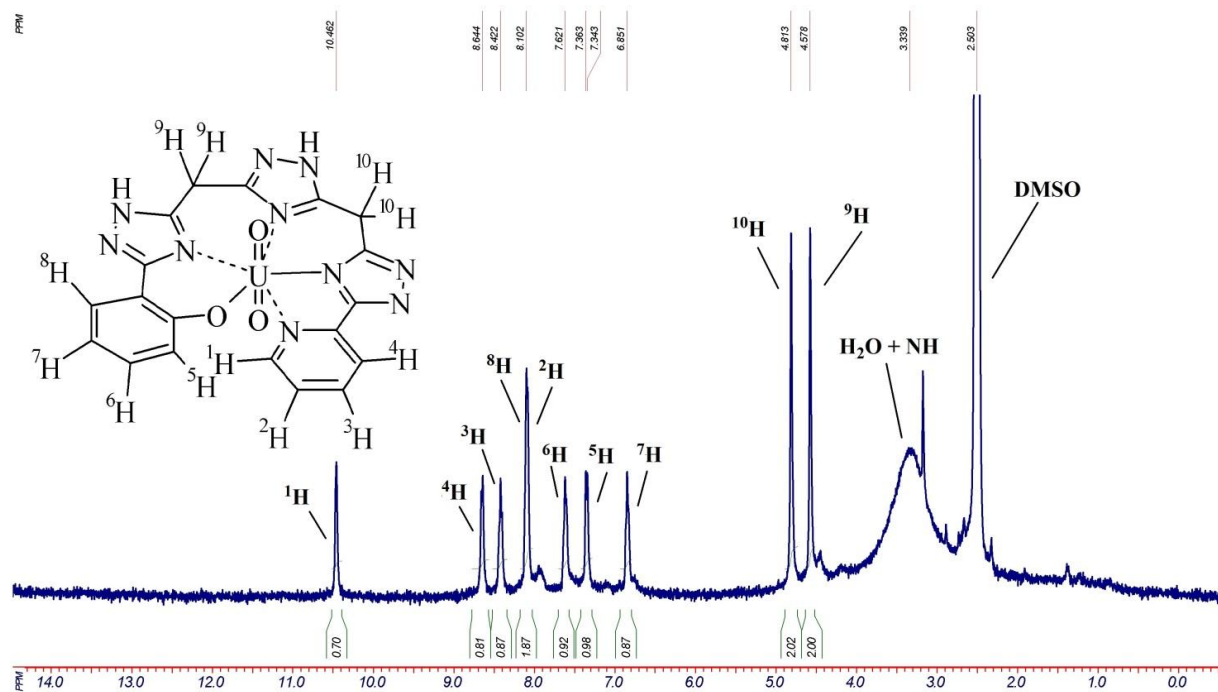
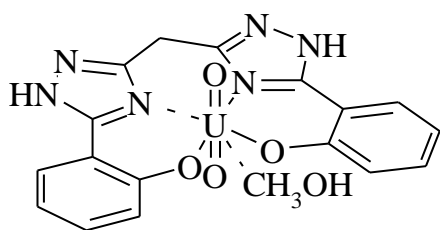


Рис. 4.10. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{29})](\text{CH}_3\text{OH})$ .

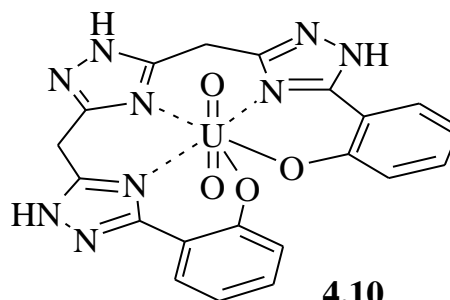
У  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{30})](\text{CH}_3\text{OH})$  не спостерігається характерного для комплексів піридилтриазолів зміщення сигналів протонів піридилу в слабке поле. Проте характерні зміщення протонів оксифенільного фрагменту підтверджують утворення координаційного зв'язку. Ймовірно, в комплексі ліганд координований лише через оксиген гідроксифенілу та  $\text{N}^4$  атоми триазолу. На користь вище запропонованої будови комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{30})](\text{CH}_3\text{OH})$  (4.8) свідчить той факт, що у його  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрі сигнали протонів піридилу не зазнають зміщення в порівнянні зі спектром некоординованого ліганду. В той же час характерні зміщення протонів оксифенільного фрагменту підтверджують утворення комплексної сполуки з координацією ліганду через атом оксигену. Координація піридинового циклу не відбувається внаслідок стеричних перешкод і, відповідно, координаційне число урану в комплексі, як і очікувалось, рівне 7.

### 4.3 Комплекси ураніл-іону з O,N,O-донорними лігандами – біс-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолами

Наступною підгрупою лігандів у наших дослідженнях стали сполуки, що містять на периферії 2-гідроксифенільні групи. Взаємодія  $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^9$  та  $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{10}$  з нітратом або ацетатом уранілу призводить до утворення нейтральних моноядерних комплексів наступної будови:



4.9



4.10

У випадку ліганду  $\mathbf{H}_6\mathbf{L}^{11}$  нам не вдалось однозначно встановити будову отриманого комплексу з ураніл-іоном на основі отриманих експериментальних даних. Однак ми можемо стверджувати, що комплекс є індивідуальною сполукою, про що свідчать її склад та дані ІЧ спектроскопії – спостерігаються лише смуги поглинання валентних коливань зв'язків  $\nu_{(C=N)}$  та  $\nu_{(N=N)}$  триазольного гетероциклу, які зміщені на  $36\text{ см}^{-1}$  та  $15\text{ см}^{-1}$ , відповідно, що свідчить про їх координований стан ураніл-іоном. Ймовірно, як і у випадку  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{30})](\text{CH}_3\text{OH})$ , координація  $\mathbf{H}_6\mathbf{L}^{11}$  як шестидентатного ліганду неможлива внаслідок стеричних ускладнень. У  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі отриманого комплексу спостерігаються сигнали протонів як від координованих, так і від некоординованих молекул або фрагментів ліганду (рис. 4.11). Зважаючи на високу дентатність  $\mathbf{H}_6\mathbf{L}^{11}$  ми можемо припустити, що у розчині ДМСО даний ліганд є частково координованим, тобто участь в утворенні координаційних зв'язків приймають 2, 3 або 4 донорних центри. При цьому частина молекули є не координованою, що і відображається в ЯМР спектрах у подвоєнні сигналів.

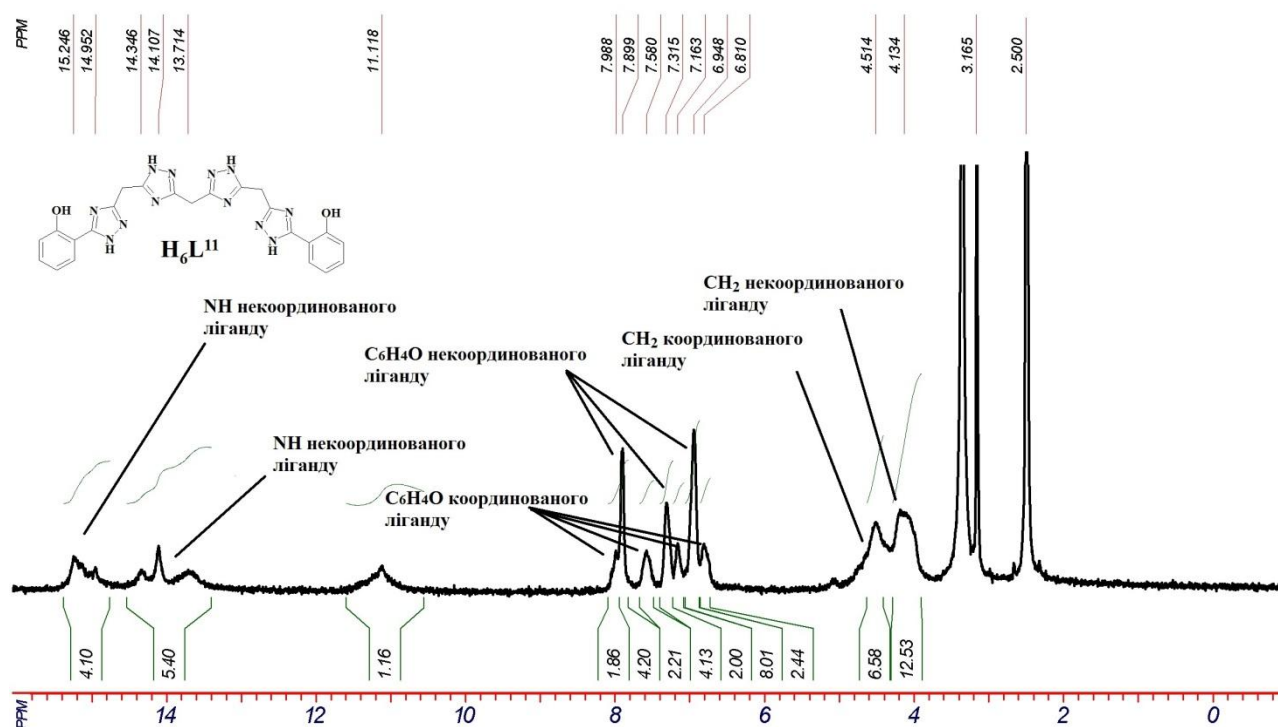


Рис. 4.11. Спектр комплексу ураніл-іону з  $H_6L^{11}$ .

#### 4.3.1 ІЧ та ЯМР спектроскопічне дослідження комплексів $[UO_2(H_2L^9)(CH_3OH)](CH_3OH)$ та $[UO_2(H_3L^{10})](CH_3OH)$

В ІЧ спектрах комплексів присутня інтенсивна смуга поглинання при  $1602\text{ cm}^{-1}$  та дві смуги при  $1573$  і  $1479\text{ cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням фенольного та триазольного циклів. При цьому, по відношенню до некоординованого ліганду, вони зміщені в високочастотну область на  $8\text{-}18\text{ cm}^{-1}$ . Про координацію ліганду через фенольний кисень свідчить зміщення смуги  $\nu_{(C-O)}$  в комплексі з  $1267\text{ cm}^{-1}$  (в некоординованому ліганді) до  $1256\text{ cm}^{-1}$  (в комплексах). Також в ІЧ спектрах комплексів  $[UO_2(H_2L^9)(CH_3OH)](CH_3OH)$  та  $[UO_2(H_3L^{10})](CH_3OH)$  присутні інтенсивні смуги поглинання в діапазоні  $920\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ , що відповідають симетричним та асиметричним коливанням ураніл-іону [151,152].

При проходженні процесу комплексоутворення біс-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолів з ураніл іоном відбувається депротонування гідроксильних груп фенолу, оскільки у ЯМР-спектрах комплексів їх сигнали відсутні. Утворення координаційних зв'язків з ураніл-іоном призводить також до перерозподілу

електронної густини в молекулі ліганду, і зміщення сигналів протонів фенольного циклу мають той же характер, що і у випадку 5-заміщених-2-гідроксифенілтриазолів. Координація веде до звуження сигналу протону триазольного кільця в порівнянні з некоординованим лігандом, та його зміщення на  $\sim 0.8$  м.ч. у слабке поле. Це може свідчити про зменшення на ньому електронної густини та стабілізацію таутомерної форми, де атом гідрогену зв'язаний з атомом  $N^1$ . Молекулярна структура комплексів  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH})$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{CH}_3\text{OH})$  вказує на те, що метиленові групи лігандів є нерівноцінними. Теоретично це повинно привести до поділу *екзо*- і *ендо*- протонів в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР. Проте сигнали протонів метиленових груп спостерігаються як вузькі синглети (рис. 4.12), що свідчить про високу швидкість переходу конформерів у розчині.

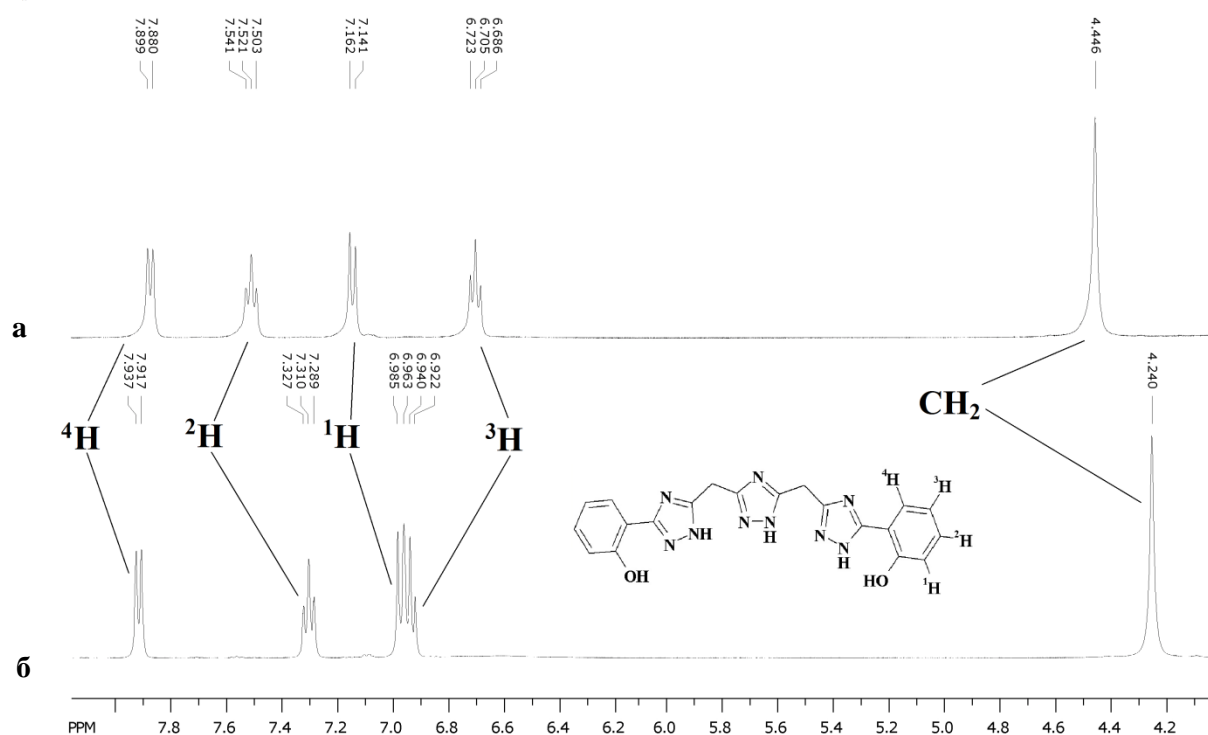


Рис. 4.12. Фрагменти  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів  $\text{H}_5\text{L}^{10}$  (а) та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{CH}_3\text{OH})$  (б).

Особливістю  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрів некоординованих  $\text{H}_4\text{L}^9$  та  $\text{H}_5\text{L}^{10}$  в розчині ДМСО- $d_6$  є відсутність сигналів карбонів триазольних циклів що, пов'язано зі значним їх уширенням внаслідок існування декількох таутомерних форм

некоординованого ліганду. Проте сигнали карбонів триазольних циклів чітко проявляються в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах комплексів, що свідчить про стабілізацію однієї з таутомерних форм. Також характерною особливістю  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрів комплексів  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH})$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{CH}_3\text{OH})$  є слабкопольний зсув сигналу карбону фенолу, що безпосередньо зв'язаний з депротонованою гідроксильною групою ( $\Delta\delta = 12$  м.ч.).

Загалом дані ІЧ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії дуже добре узгоджуються зі структурами, отриманими за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

#### 4.3.2 Рентгеноструктурний аналіз комплексів $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$ та $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$

Монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу були отримані шляхом перекристалізації комплексів  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH})$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{CH}_3\text{OH})$  з мінімальної кількості диметилформаміду. Згідно з даними РСТА, ураніл-іон в комплексах  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$  має пентагонально-біпірамідальну геометрію координаційного оточення (рис. 4.13). В комплексі  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$  донорні атоми кисню і нітрогену ліганду та кисню диметилформаміду знаходяться в екваторіальній площині, кути між ними становлять  $70-74^\circ$  (табл. 4.3), атоми кисню уранілу займають вершини біпіраміди. Схоже координаційне оточення, за виключенням відсутніх координованих молекул розчинника, має і  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ .

В обох структурах атоми кисню гідроксифенільних груп знаходяться на відстані 2.23-2.29 Å, а кисень координованої молекули розчинника в  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$  знаходиться на відстані 2.41 Å від атома урану. Атоми нітрогену триазольних груп зв'язані з ураніл-іоном значно слабше, і знаходяться на відстані 2.56 Å. Зв'язок U-O є коротшим на 0.27 Å у порівнянні зі зв'язками U-N, можна пояснити за рахунок більш іонної природи зв'язку U-O. Слід зазначити, що довжини зв'язків U-O та U-N відрізняються не більше ніж на 0.01-

0.04 Å від довжин зв'язків U-O та U-N в схожих за будовою комплексах уранілу з салофенами (табл. 4.4) [43,153,154].

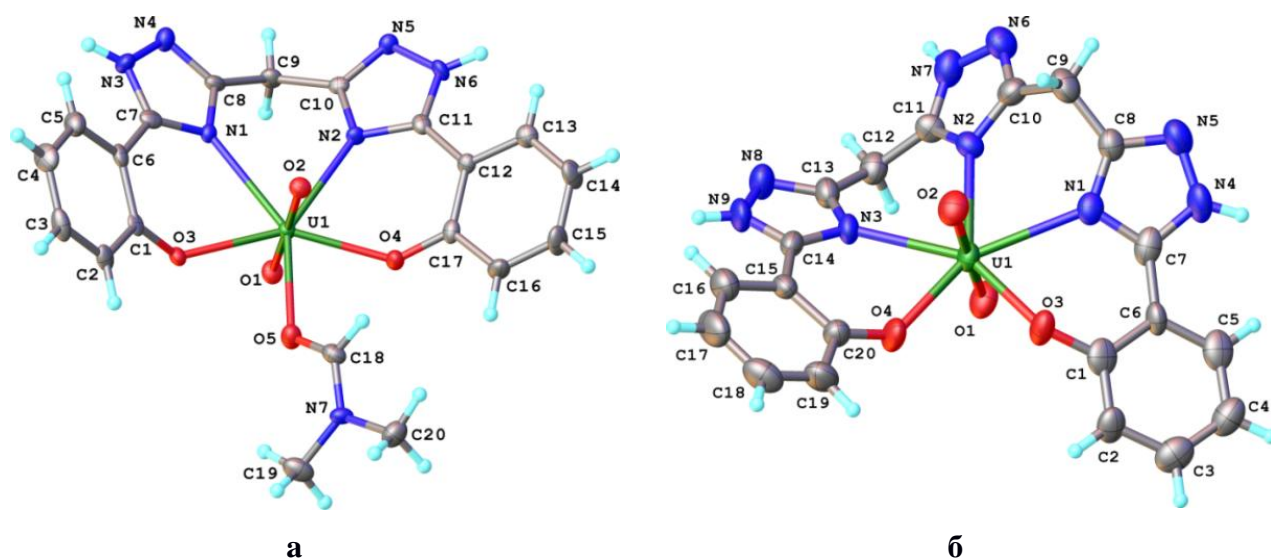


Рис. 4.13. Фрагменти будови комплексів  $[UO_2(H_2L^9)(DMF)](DMF)_3$  (а) та  $[UO_2(H_3L^{10})](DMF)(H_2O)$  (б).

Таблиця 4.3

Основні довжини зв'язків (Å) та кути (°) в структурах комплексів

$[UO_2(H_2L^9)(DMF)](DMF)_3$					
U-O1	1.782	O1-U-O3	178.85	O3-U-N10	91.89
U-O3	1.791	O1-U-O13	91.58	O13-U-N10	140.82
U-O13	2.228	O3-U-O13	89.46	O2-U-N10	69.64
U-O2	2.291	O1-U-O2	93.03	O11-U-N10	143.20
U-O11	2.424	O3-U-O2	86.31	O1-U-N14	86.48
U-N10	2.558	O13-U-O2	149.44	O3-U-N14	93.42
U-N14	2.563	O1-U-O11	89.41	O13-U-N14	70.26
		O3-U-O11	91.32	O2-U-N14	140.18
		O13-U-O11	75.85	O11-U-N14	145.71
		O2-U-O11	74.01	N10-U-N14	70.57
		O1-U-N10	86.99		
$[UO_2(H_3L^{10})](DMF)(H_2O)$					
U-O8	2.229(9)	O8-U-N3	68.97(16)	N4-U-O2	90.30(18)
U-N3	2.560(6)	N3-U-N9	70.08(18)	O6-U-O2	89.55(16)
U-N9	2.601(7)	N4-U-O6	68.47(17)	N3-U-O1	89.66(18)
U-N4	2.592(9)	N4-U-N9	71.02(17)	O1-U-N9	89.11(17)
U-O6	2.277(4)	O8-U-O2	92.93(18)	O1-U-N4	88.04(18)
U-O1	1.765(6)	N3-U-O2	88.98(18)	O1-U-O6	93.75(17)
U-O2	1.781(5)	N9-U-O2	86.38(17)	O1-U-O8	90.61(18)

В структурі  $[UO_2(H_2L^9)(DMF)](DMF)_3$  присутні сильні направлені водневі зв'язки між протоном триазольної групи та оксигеном оксифенілу, відстань між

якими становить 1.92 Å (табл. 4.4). Окрім координованої молекули розчинника у даній структурі на формульну одиницю речовини відповідає ще три молекули диметилформаміду, які знаходяться в порожнинах кристалічної решітки (рис. 4.14).

Таблиця 4.4

Обрані довжини зв'язків (Å) та кути (°) в структурі  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$  та деяких комплексів уранію з лігандами на основі салену.

$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$	$[\text{UO}_2(\text{salophen})(\text{CH}_3\text{CN})]^{153}$	$[\text{UO}_2(\text{salophen})(\text{py})]^{154}$	$[\text{UO}_2\text{L}(\text{DMF})]^{*63}$
U1–O1 1.787(3)	U1–O1 1.772(5)	U1–O1 1.790(3)	U1–O1 1.782(4)
U1–O2 1.785(3)	U1–O2 1.783(5)	U1–O2 1.791(3)	U1–O2 1.796(4)
U1–O3 2.292(3)	U1–O3 2.241(4)	U1–O3 2.249(3)	U1–O3 2.241(4)
U1–O4 2.229(3)	U1–O4 2.241(4)	U1–O4 2.242(3)	U1–O4 2.250(4)
U1–N1 2.559(3)	U1–N1 2.528(4)	U1–N1 2.554(4)	U1–N1 2.521(4)
U1–N2 2.562(3)	U1–N2 2.528(4)	U(1)–N(2) 2.547(4)	U1–N2 2.582(4)
O1–U1–O2 178.7(1)	O1–U1–O2 177.6(1)	O1–U1–O2 179.1(2)	O1–U1–O2 176.7(2)
O1–U1–O3 86.4(1)	O1–U1–O3 90.0(1)	O1–U1–O3 89.0(1)	O1–U1–O3 91.0(2)
O1–U1–O4 89.2(1)	O1–U1–O4 90.5(1)	O1–U1–O4 91.2(1)	O1–U1–O4 87.6(2)
O1–U1–N1 91.9(1)	O1–U1–N1 86.8(2)	O1–U1–N1 93.7(1)	O1–U1–N1 89.3(2)
O1–U1–N2 93.7(1)	O1–U1–N2 91.2(2)	O1–U1–N2 91.7(1)	O1–U1–N2 87.9(2)
O2–U1–O3 93.0(1)	O2–U1–O3 90.0(1)	O2–U1–O3 90.3(1)	O2–U1–O3 92.4(2)
O2–U1–O4 91.5(1)	O2–U1–O4 90.5(1)	O2–U1–O4 89.7(13)	O2–U1–O4 88.3(2)
O2–U1–N1 86.9(1)	O2–U1–N1 86.8(2)	O2–U1–N1 85.6(1)	O2–U1–N1 87.2(2)
O2–U1–N2 86.2(1)	O2–U1–N2 91.1(2)	O2–U1–N2 88.3(1)	O2–U1–N2 90.0(2)

\* L = 2,20-(1E,1'E)-(2-бензил-3-гідроксихіноксалін-6,7-диіл)біс(азан-1-іл-1-іліден)біс(метан-1-іл-1-іліден)-добензен-1,4-діол

Таблиця 4.5

Параметри водневих зв'язків в структурах комплексів  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ .

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A	Код симетрії
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$					
N3–H...O6	0.86	1.89	2.739(5)	167.7	1 - x, 1 - y, z
N6–H...O3	0.86	1.96	2.820(5)	176.6	0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z
$[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$					
N4–H...O5	0.86	1.94	2.77(3)	160.0	1 + x, y, 2 - z
N7–H...O1 <sub>w</sub>	0.86	1.98	2.79(1)	156.7	1 - x, -0.5 + y, 1.5 - z
N9–H...O5	0.86	2.29	3.02(3)	142.5	x, 0.5 - y, -0.5 + z
O1 <sub>w</sub> –H...O1 <sub>W</sub>	0.85	1.87	2.72(2)	170.4	1 - x, 1 - y, 1 - z
O1 <sub>w</sub> –H...O3	0.84	1.91	2.735(9)	165.2	x, y, z

В структурі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$  також присутні некоординовані молекули диметилформаміду та води, які беруть участь в побудові кристалічної ґратки. Так, протони триазолів сусідніх молекул, що

зв'язані з фенольними циклами утворюють водневі зв'язки (2.01-2.15 Å) з киснем молекули диметилформаміду. Протони двох «центрально» триазолів та двох фенольних оксигенів сусідніх чотирьох молекул комплексу утворюють водневі зв'язки (1.89-1.99 Å) з двома молекулами води, що знаходяться в порожнинах кристалічної ґратки.

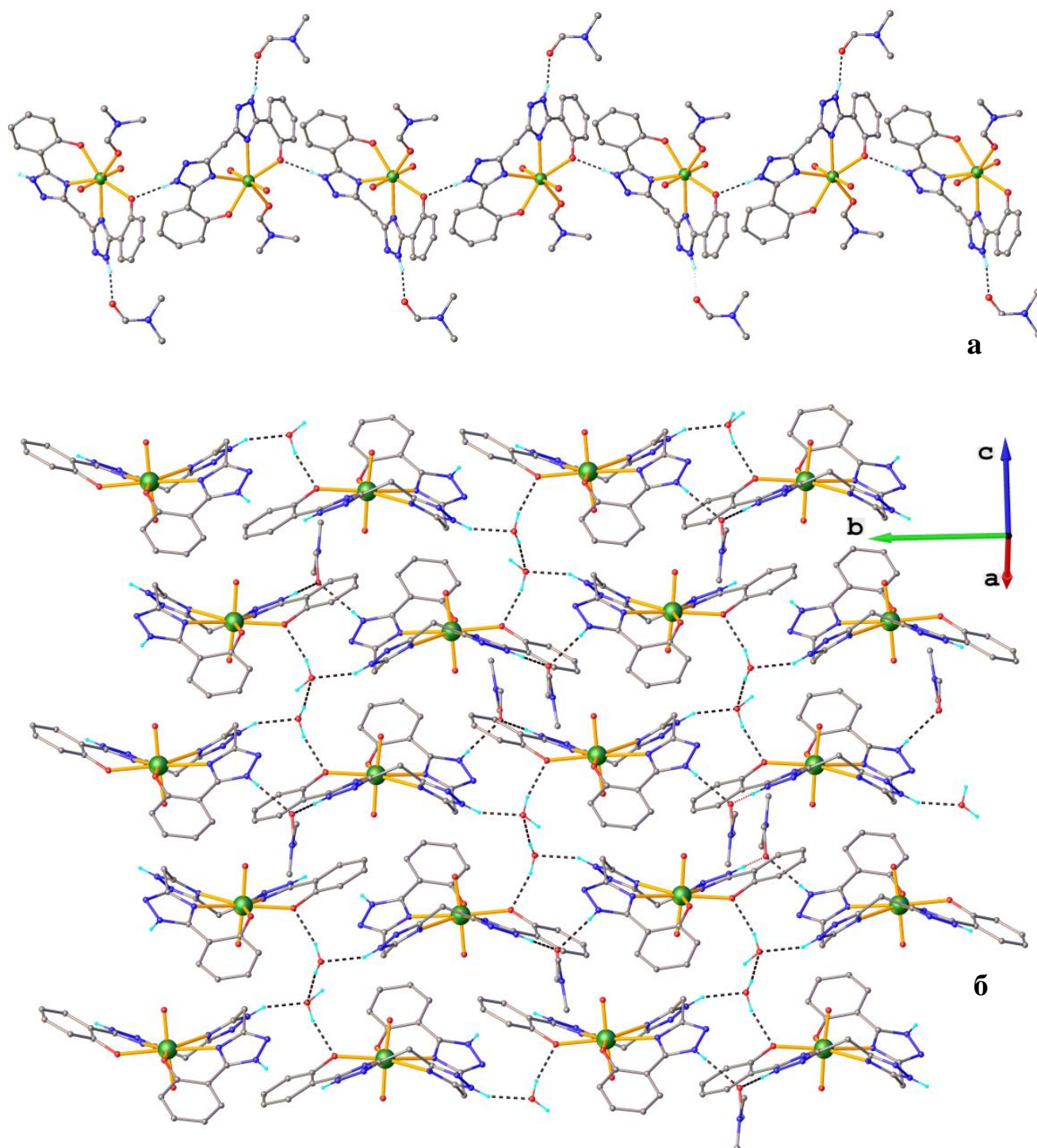


Рис. 4.14. Кристалічна упаковка  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$  (а) та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$  (б). Пунктирними лініями показано водневі зв'язки.

Хоча і всі донорні атоми комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$  знаходяться в одній площині, сама молекула ліганду не є плоскою (Рис. 4.15). Торсійні кути між площинами триазолу та оксифенілу комплексу з монотриазольним лігандом становлять  $18^\circ$  та  $25^\circ$  [99], що є більшими, ніж у випадку комплексів  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$  ( $20^\circ$  та  $21^\circ$ ) та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$  ( $13^\circ$  та  $19^\circ$ ). Це свідчить про незначне зменшення геометричної напруженості молекули ліганду при збільшенні кількості триазольних гетероциклів та метиленових ланок в органічних молекулах. Триазоли, що розділені метиленовими ланками у ди- та тритриазольних лігандах розташовуються під кутами  $114^\circ$  один до одного. У комплексах з непарною кількістю триазолів гідроксифеніли розташовуються в паралельних площинах, а у випадку парної кількості триазолів — в площинах, що знаходяться під кутом  $102^\circ$  одна до одної.

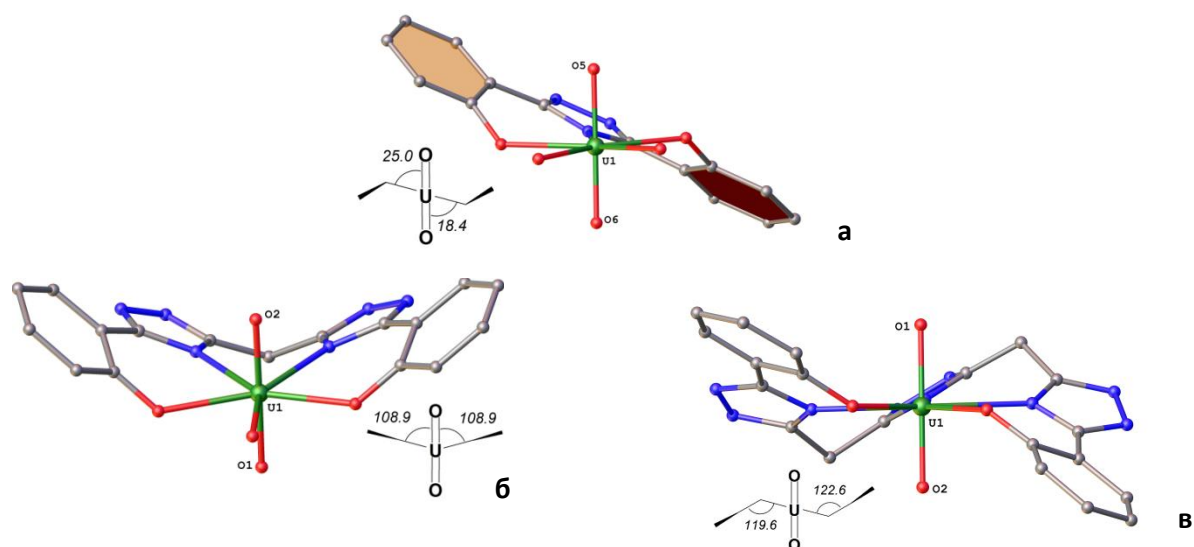


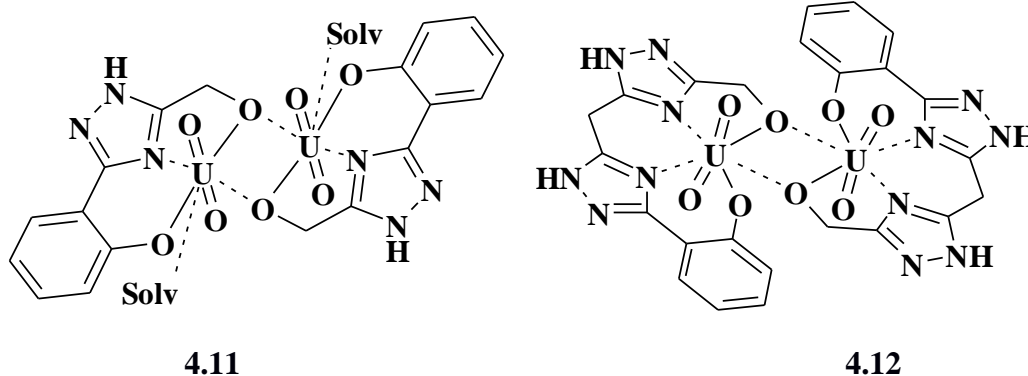
Рис. 4.15. Геометрія молекули ліганду для моно- (а), ди- (б), та тритриазольного (в) лігандів.

#### 4.4 Комплекси ураніл-іону з несиметричними O,N,O-донорними лігандами – 3-(2-гідроксифеніл)-5-гідроксиметил-1,2,4-триазолами

Введення в досліджувані органічні лігандні системи замість 2-гідроксифенільного фрагменту гідроксиметильний суттєво змінює їх координаційно-хімічні властивості, що обумовлюється як стеричними факторами, так і кислотно-основними. У зв'язку з останнім фактором нам не вдалося отримати відповідні комплекси, використовуючи нітрат уранілу як вихідну

речовину, оскільки сильна нітратна кислота, що утворюється в процесі комплексоутворення, не дозволяє утворитися зв'язку гідроксиметил-ураніл, оскільки аліфатичні спирти є дуже слабкими кислотами.

Ліганди  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{24}$  та  $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^{25}$  взаємодіючи з ацетатом уранілу утворюють біядерні комплекси наступної будови:



Будова цих сполук була встановлена на основі спектроскопічних даних та рентгеноструктурного аналізу.

#### 4.4.1 Спектроскопічні дослідження комплексів $[\text{UO}_2(\text{HL}^{24})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ та $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{25})]_2(\text{H}_2\text{O})$

В ЯМР спектрах отриманих комплексів з ураніл іоном спостерігаються характерні для оксифенільних комплексів зміщення сигналів протонів ароматичного циклу по відношенню до вихідних лігандів. Також у спектрах комплексів з одним та двома триазолами відсутні сигнали протонів гідроксильних груп гідроксиметилу, що свідчить про можливе депротонування останніх та їх координацію йоном уранілу. Про приєднання гідроксильної групи до центрального атома свідчить також зміщення смуги поглинання  $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$  в високочастотну область на  $23 \text{ cm}^{-1}$  для  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{24})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$  та  $11 \text{ cm}^{-1}$  для  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{25})]_2(\text{H}_2\text{O})$ . Комплекси з даними лігандами є, відповідно, електронейтральними, що також підтверджується відсутністю сигналів ацетат-іонів в ЯМР та ІЧ спектрах.

Характерна особливість ЯМР спектрів даних комплексів – сильний слабкопольний зсув сигналів протонів метилу гідроксиметилу на 2.6 та 3.0 м.ч.

для моно- та дитриазольного ліганду, відповідно. Це пов'язано з сильним електронно-акцепторним впливом оксигену депротонованого гідроксиметилу, який бідентатно-містково координований до двох іонів уранілу. Слабкопольний зсув сигналів протонів метиленової групи свідчить також про той факт, що біядерна структура цих комплексів зберігається навіть у розчині ДМСО.

Виходячи з можливого координаційного числа урану в уранільних комплексах можна спрогнозувати, що утворення біядерних комплексів можливе лише у випадку, коли органічний ліганд займає не більше чотирьох позицій в екваторіальній площині уранілу. Тому тритриазольний ліганд  $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{26}$ , який є п'ятидентатним, утворює моноядерний комплекс складу  $[\mathbf{UO}_2(\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{26})](\mathbf{CH}_3\mathbf{OH})$ , що чітко підтверджується даними ЯМР спектроскопії: у спектрі комплексу сигнали протонів гідроксиметилу не зазнають сильного зміщення в слабе поле (рис. 4.16.), що є характерним для монодентатної координації оксигену протонованої гідроксиметильної групи.

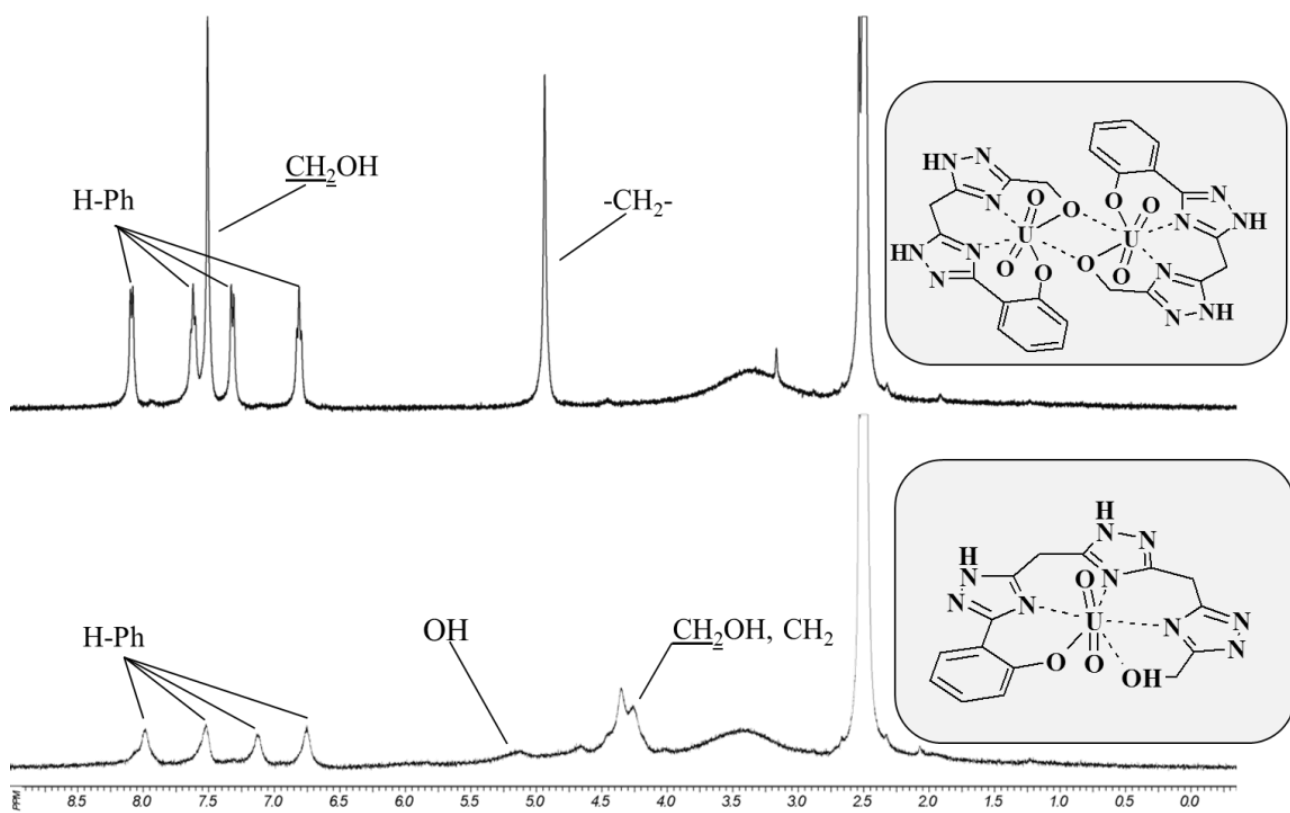


Рис. 4.16.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри комплексів уранілу  $[\mathbf{UO}_2(\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{25})]_2(\mathbf{CH}_3\mathbf{OH})$ (а) та  $[\mathbf{UO}_2(\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{26})](\mathbf{CH}_3\mathbf{OH})$  (б).

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{26})](\text{CH}_3\text{OH})$  спостерігається також сигнал гідроксильного протону та ацетат-іонів, що додатково підтверджує моноядерну будову комплексу. Слід зазначити, що всі сигнали комплексу уширені, що, ймовірно, пов'язано з частковою дисоціацією зв'язку  $\text{U}\cdots\text{OH}$ .

#### 4.4.2 Рентгеноструктурний аналіз $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$ та $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{L}^{25})_2](\text{DMF})_4$

##### Комплекси 4.11 та 4.12

. Кристалічна структура цих сполук побудована з біядерних молекул  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (рис. 4.17 а) та  $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{L}^{25})_2]$  (рис. 4.17 б). У структурах комплексів  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$  та  $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{L}^{25})_2](\text{DMF})_4$  сольватні молекули метанолу та диметилформаміду, відповідно, зв'язані водневими зв'язками з гідрогенами триазольних циклів (табл. 4.6). Особливість кристалічної структури комплексу  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$  – присутність двох кристалографічно незалежних, але хімічно ідентичних комплексів в асиметричній частині елементарної комірки. В обох структурах молекули комплексу розташовуються на кристалографічних центрах інверсії. Дві однакові половинки з'єднані з двома депротонованими метоксигрупами, відстані  $\text{U}\cdots\text{U}$  становлять 3.9742(2) Å для  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$  та 3.9570(6) Å для  $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{L}^{25})_2](\text{DMF})_4$ . Такі відстані між уранієльними центрами характерні для біядерних комплексів [57, 59], проте вони занадто великі для можливості існування будь-яких катіон-катіонних взаємодій між іонами уранілу [155]. Координаційне оточення уранілу у випадку  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$  доповнюється координованою молекулою метанолу, координаційний поліедр обох комплексів може бути описаний як пентагональна біпіраміда з оксигенами уранілу в апікальних позиціях.

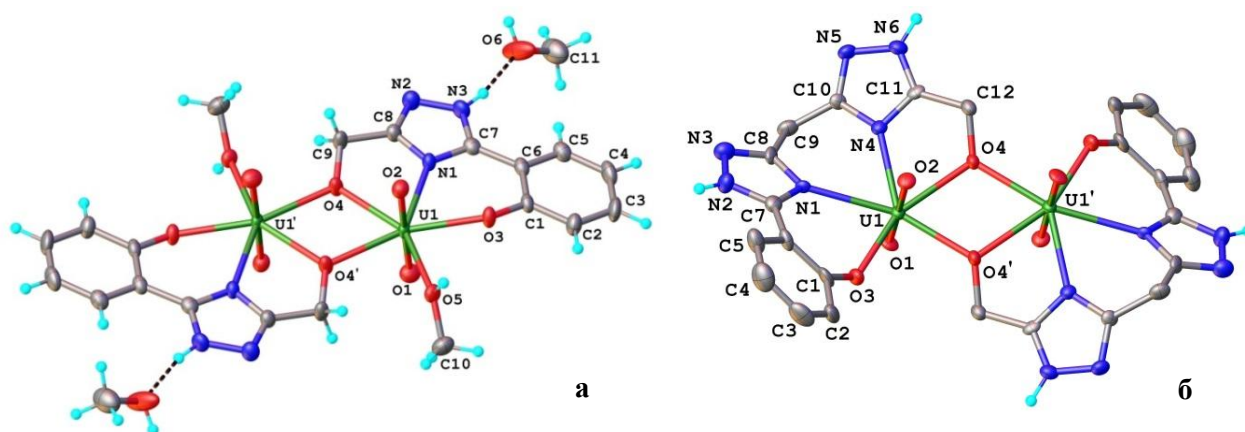


Рис. 4.17. Фрагменти кристалічної структури  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$  (а) та  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{25})_2](\text{DMF})_4$  (б).

В кристалічній структурі  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$  молекули комплексу зв'язані за рахунок багатьох водневих зв'язків між N-H групою ліганду та координованими і сольватними молекулами метанолу. В результаті кристалічна упаковка може бути охарактеризована як тривимірна супрамолекулярна архітектура (рис. 4.18). Взаємодія між молекулами в кристалічній структурі  $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{L}^{25})_2](\text{DMF})_4$  є слабкою, сольватні молекули диметилформаміду утворюють водневі зв'язки з чотирма N-H групами лігандів, не беручи участі в побудові супрамолекулярної структури (рис. 4.19).

Таблиця 4.6

Параметри водневих зв'язків (Å) в структурах комплексів  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$  та  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{25})_2](\text{DMF})_4$

D-H...A	Довжина, Å			кут D-H...A, °	Код симетрії
	D-H	H...A	D...A		
$[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$					
N3-H...O6	0.86	1.89	2.734(4)	167.7	-x, 2 - y, 2 - z
$[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{25})_2](\text{DMF})_4$					
N6-H...O5	0.88	1.78	2.63(1)	161.3	1 - x, 1 - y, 4 - z
N2-H...O6	0.88	1.83	2.69(2)	167.7	1 - x, 1 - y, 4 - z

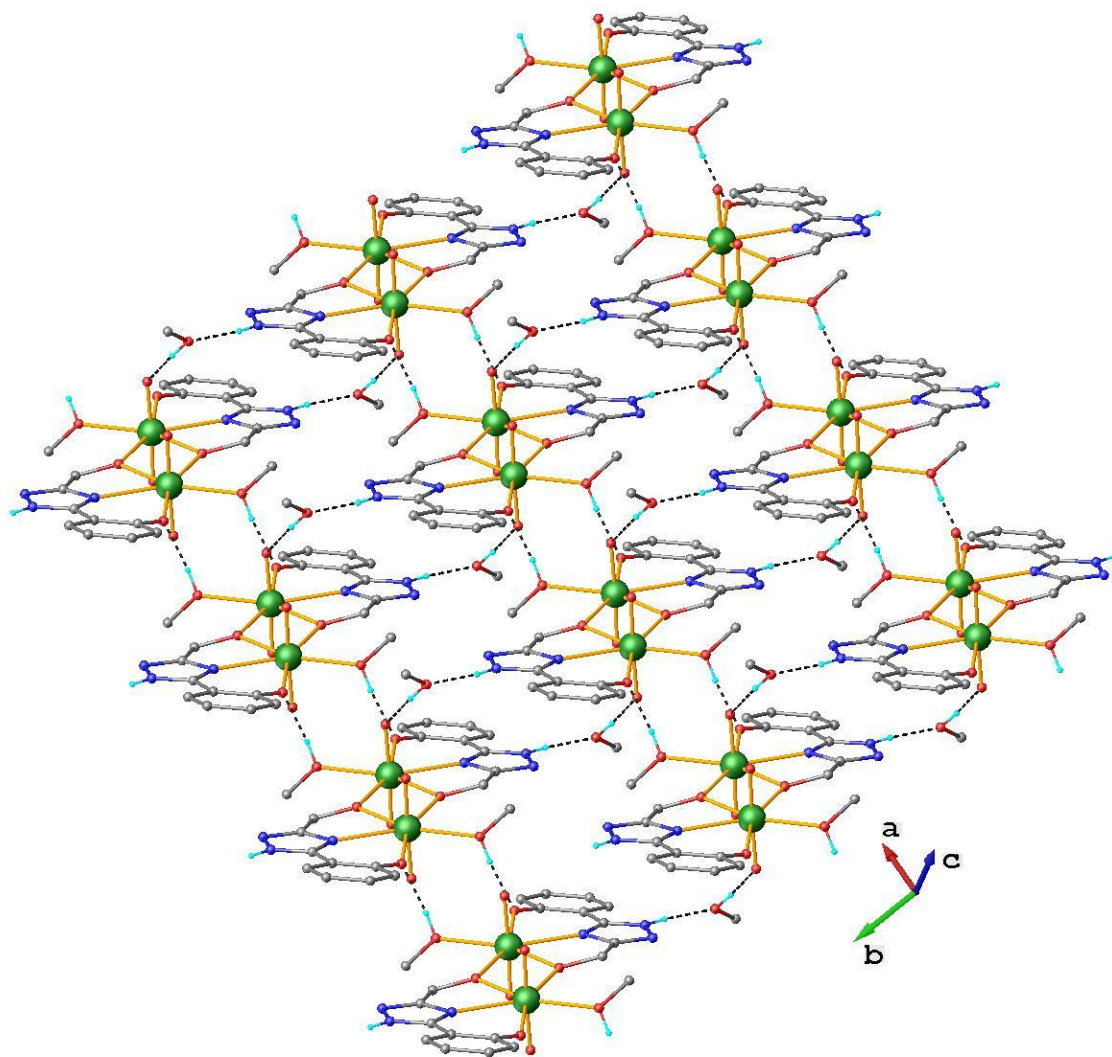


Рис. 4.18. 3D супрамолекулярна сітка в структурі комплексу  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$ .

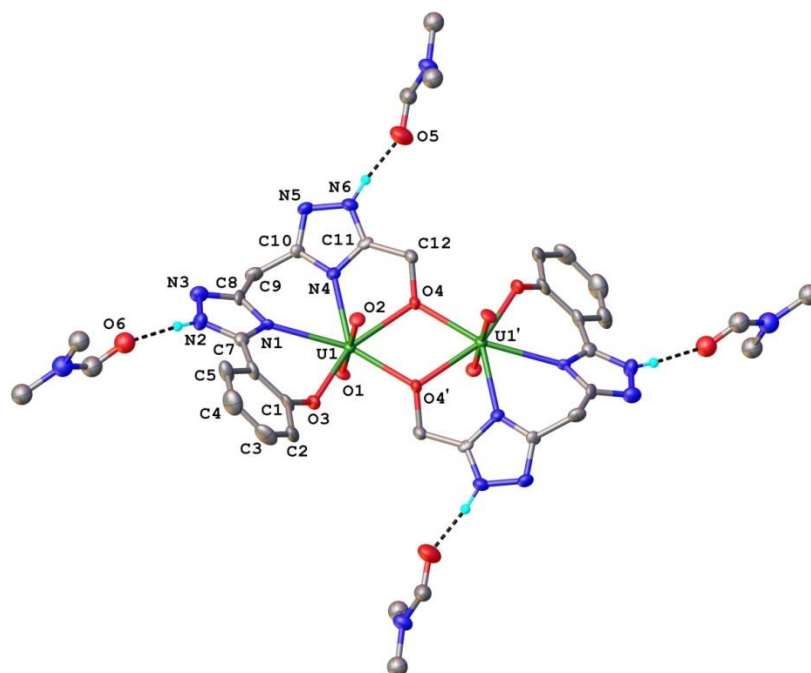


Рис. 4.19. Водневі зв'язки в структурі комплексу  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{25})_2](\text{DMF})_4$ .

#### 4.5 Короткі висновки

1. Встановлено, що 2-гідроксифенілтриазоли утворюють комплексні сполуки складу  $M:L = 1:2$ . Стабільність комплексів у розчинах спадає із збільшенням об'єму замісника в 3-му положенні триазолу. Стабільним в розчині ДМСО є лише комплекс з  $R = H$ , інші комплекси частково ( $R = CH_3$ ) або повністю ( $R = Ph$ ) дисоціюють на комплекс складу 1:1 та молекулу вихідного ліганду. На основі  $^1H$  ЯМР та  $^{13}C$  ЯМР спектрів запропоновано «транс»-розміщення лігандів у координаційній сфері ураніл-йону.
2. Похідні 3-(2-гідроксифеніл)-5-(2-піридил)-1,2,4-триазолу утворюють комплекси складу 1:1 та 1:2 для ліганду з одним триазольним гетероциклом, та складу 1:1 для лігандів з двома-чотирма триазольними гетероциклами. Методом ЯМР встановлено, що комплекс  $[UO_2(HL^{27})(CH_3COO)(CH_3OH)]$  у розчині частково дисоціює з відщепленням ацетат-іонів. Комплекс  $[UO_2(HL^{27})]_2$  при розчиненні в ДМСО дисоціює на  $[UO_2(HL^{27})(Solv)_X]^+$  та  $H_2L^{27}$ . Ди-, три- та чотиритриазольні ліганди утворюють моноядерні комплекси, при цьому у випадку  $H_4L^{29}$  та  $H_5L^{30}$  вдалося отримати нейтральні комплекси з депротонованим триазольним гетероциклом. Дослідження флуоресцентних властивостей комплексів уранілу з лігандами  $H_2L^{27}$  та  $H_3L^{28}$  показали сильне гасіння інтенсивності флуоресценції координованого ліганду. Проте флуоресценція спостерігається навіть у випадку дуже розбавлених розчинів ( $C < 10^{-7}M$ ), що свідчить про перспективність використання 3-(2-гідроксифеніл)-5-(2-піридил)-1,2,4-триазолів як аналітичних реагентів ураніл-йону.
3. Біс-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазоли  $H_4L^9$  та  $H_5L^{10}$  утворюють з ураніл-іоном нейтральні моноядерні комплекси, що підтверджено методами ІЧ та ЯМР спектроскопії. За допомогою рентгеноструктурного аналізу виявлено, що координовані ураніл-іоном молекули ліганду в комплексах  $[UO_2(H_2L^9)(DMF)](DMF)_3$  та  $[UO_2(H_3L^{10})](DMF)(H_2O)$  не є плоскими, і при збільшенні кількості триазолів займають більш енергетично вигідну конформацію. На основі даних  $^1H$  ЯМР та ІЧ спектроскопії встановлено, що

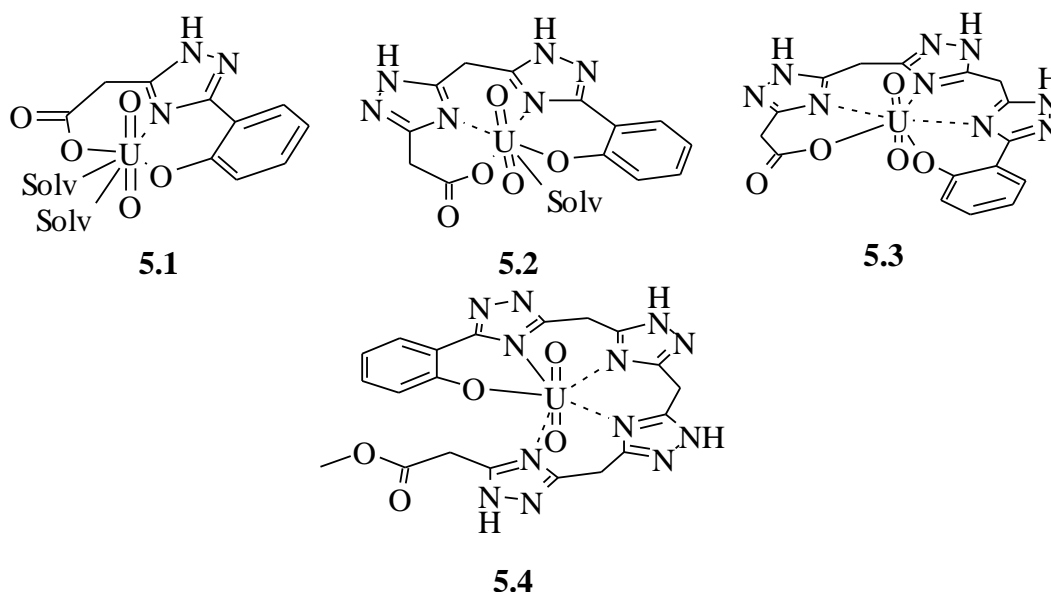
дифеніл  $\text{H}_6\text{L}^{11}$ , координуючись ураніл-іоном, виступає як п'ятидентатний ліганд: координація однієї з фенольних груп неможлива внаслідок стеричних перешкод.

4. Показано, що три ( $\text{H}_3\text{L}^{24}$ ) та тетрадентатні ( $\text{H}_4\text{L}^{25}$ ) ліганди, що містять у своїй будові гідроксиметильні замісники, взаємодіючи з ацетатом уранілу утворюють біядерні комплекси, а пентадентатний ( $\text{H}_5\text{L}^{26}$ ) –тільки моноядерний комплекс. Біядерні комплекси є стабільними у розчинах і зберігають свою будову навіть у розчині ДМСО. Будову біядерних комплексів  $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$  та  $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{L}^{25})_2](\text{DMF})_4$  було підтверджено рентгеноструктурним аналізом.

## РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ УРАНІЛ-ІОНУ З ЕСТЕРАМИ ТРИАЗОЛІЛОЦТОВИХ КИСЛОТ

### 5.1 Вивчення взаємодії ураніл-іону з етиловими естерами 2-гідроксифеніл-1,2,4-триазоліл-оцтових кислот

Зважаючи на високу спорідненість ураніл-іону до O,N-донорних лігандів, у яких O-донорною групою виступає гідроксифенільна, про що свідчать вище розглянуті комплекси з 2-гідроксифеніл-1,2,4-триазолами та описані в літературі комплекси з похідними салену [64-68], нами було отримано ряд лігандів, що містять карбоксильну групу. Наразі відомо велику кількість стійких карбоксилатних комплексів ураніл-іону [156,157] і у випадку наших лігандів карбоксильна група, так же як і гідроксифенільна, має координуватись у депротонованому вигляді. Щоб дослідити координаційну поведінку лігандів, що містять як гідроксифенільну, так і карбоксильну групу нами було отримано ряд естерів  $H_nL^{16-19}$  ( $n=2-5$ , див. список умовних скорочень на стор. 6). Нами було знайдено, що координація естерів  $H_nL^{16-19}$  ураніл-іоном обумовлює їх гідроліз (для  $H_nL^{16-18}$ ) (або переестерифікацію для  $H_nL^{19}$ ), в результаті чого нами було отримано комплекси карбонових кислот **5.1-5.3** та метилового естеру **5.4**:



Кислота  $H_3L^{16}$  з ураніл-іоном також утворює комплекс з будовою **5.1**, що підтверджується  $^1H$  ЯМР спектроскопією, та свідчить про те, що і у випадку

кислот, і у випадку естерів, отримуються комплекси однакової будови. Власне процес гідролізу естерів під впливом ураніл-іону детально розглянутий в розділі 5.4.

### 5.1.1 Спектроскопічні дослідження комплексних сполук уранілу з 2-гідроксифеніл-1,2,4-триазоліл-оцтовими кислотами

При взаємодії як кислоти  $\text{H}_3\text{L}^{16'}$ , так і естеру  $\text{H}_2\text{L}^{16}$  з нітратом або ацетатом уранілу утворюється комплекс складу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{16'}) (\text{H}_2\text{O})_2]$  (5.1). Ліганд входить до складу сполуки як дианіон, про що свідчить відсутність сигналів протонів фенолу та карбоксилу, та загальний характер зсуву протонів ароматичного кільця по відношенню до вихідного ліганду в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах. Також, про участь карбоксильної групи в утворенні координаційних зв'язків свідчить і наявність смуги поглинання  $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$  в ІЧ-спектрі ( $1603 \text{ cm}^{-1}$ ) [1].

Цікавим є те, що сигнали в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{16'}) (\text{H}_2\text{O})_2]$ , вимірюваному за кімнатної температури подвоюються, а при нагріванні зразка – коалесціують (рис 5.1), що пояснюється існуванням різних таутомерних форм триазолу в складі комплексу. Ймовірно, ключову роль в цьому відіграє утворення асоціатів з молекулами ДМСО, які уповільнюють таутомерні переходи. Утворення внутрішньо-молекулярних зв'язків з гідроксильною та карбоксильною групами (як це реалізується у вихідному ліганді) не є можливим, оскільки вони приймають участь в утворенні координаційних зв'язків з ураніл-іоном.

Схожу будову мають комплекси  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{17'}) (\text{H}_2\text{O})]$  (5.2) і  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{18'})] (\text{H}_2\text{O})$  (5.3) [9]. Про координацію оксигену фенольної групи ураніл-іоном у комплексах  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{17'}) (\text{H}_2\text{O})]$  і  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{18'})] (\text{H}_2\text{O})$  свідчить відсутність протону гідроксифенілу в області 11 м.ч. Подвоєння сигналів протонів в спектрі не спостерігається, що, ймовірно, пов'язано з вищою швидкістю таутомерних переходів триазолу в складі комплексів, у порівнянні з  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{16'}) (\text{H}_2\text{O})_2]$ . Монодентатна координація карбоксильної групи підтверджується появою смуг поглинання  $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$  ( $1602 \text{ cm}^{-1}$ ) та  $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$  ( $1377 \text{ cm}^{-1}$ ) в ІЧ спектрах.

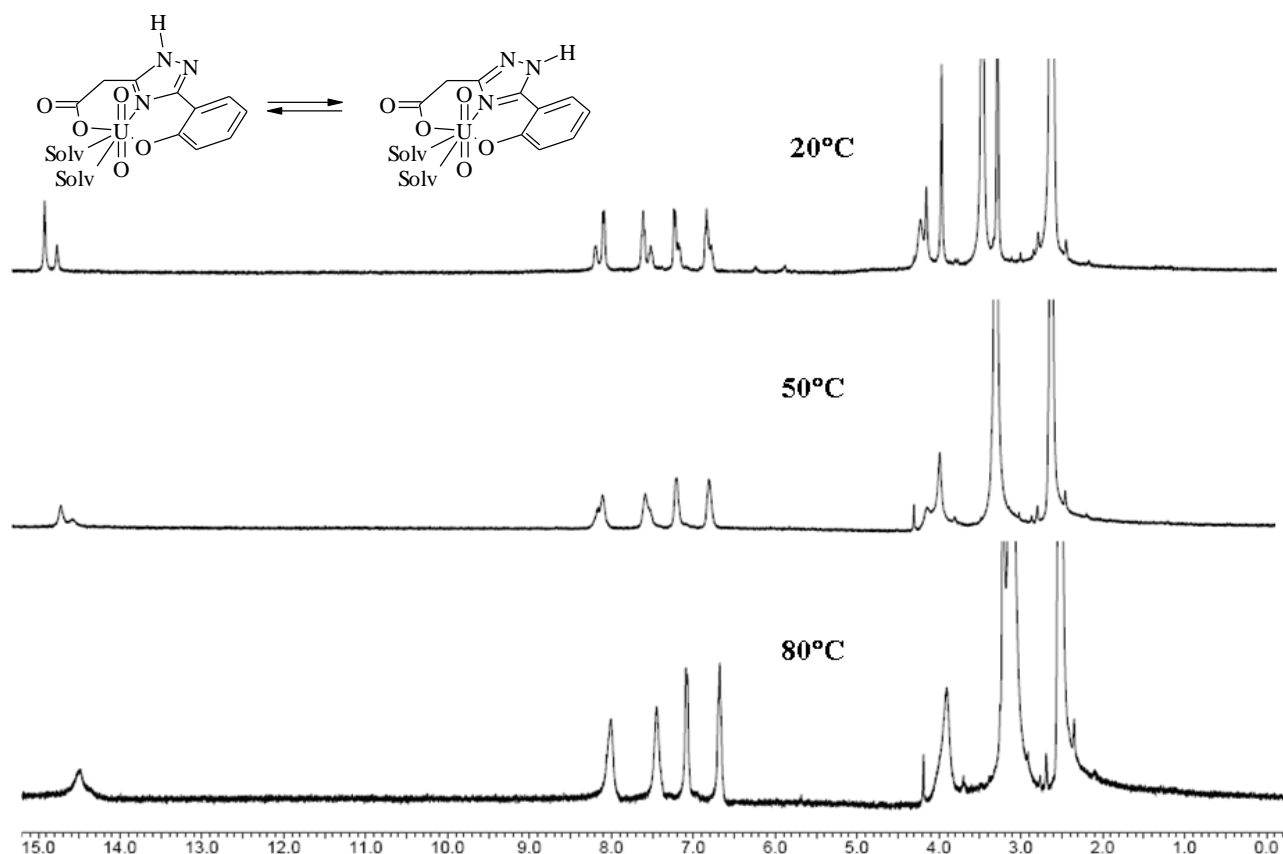


Рис. 5.1.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{16'})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  при різних температурах (спектри виміряні в  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Цікавою є взаємодія етилового естеру  $\text{H}_5\text{L}^{19}$  з ураніл-іоном, який по аналогії з моно-, ди- та тритриазольними похідними мав би гідролізувати до кислоти та виступати як шестидентатний ліганд. Проте через стеричні ускладнення утворення карбоксилатного комплексу не відбувається. В комплексі, що утворюється,  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19})](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  (5.4), наявність в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сигналу трьох протонів при 3.64 м.ч., що відповідає метиловому естеру кислоти  $\text{H}_5\text{L}^{19}$  [158], свідчить про переестерифікацію органічного ліганду. Очікувано практично не зазнають зміщення і смуги поглинання карбонільної групи ( $\nu_{\text{C=O}} = 1733 \text{ cm}^{-1}$ ) в ІЧ-спектрах  $\text{H}_5\text{L}^{19}$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19})](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ . Тому можна стверджувати, що естерна група не координується, і  $\text{H}_5\text{L}^{19}$  виступає як п'ятидентатний ліганд.

### 5.1.2 Рентгеноструктурний аналіз $[UO_2(H_4L^{19})](CH_3OH)(H_2O)$

Координацію ліганду  $H_5L^{19}$  ураніл-іоном як естеру також підтверджено рентгеноструктурним аналізом (рис. 5.2). Координаційний поліедр урану – пентагональна біпіраміда, в екваторіальній площині знаходяться координовані

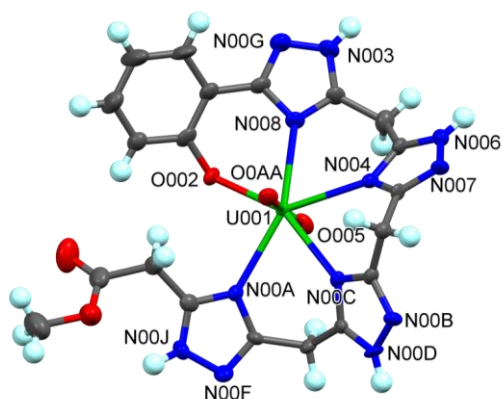


Рис. 5.2. Будова комплексу  $[UO_2(H_4L^{19})](CH_3OH)(H_2O)$ .

атомів азоту  $N^4$  чотирьох триазольних гетероциклів, та фенольний кисень. Довжини зв'язків U-N мають приблизно однакові значення та становлять 2.54-2.62 Å. Довжина зв'язку U-O має величину 2.22 Å, що близька до аналогічної величини в інших комплексах уранілу, які містять оксифенільні групи. Кути між площинами триазольних гетероциклів становлять близько  $109^\circ$ , торсійний кут між площинами триазолу та фенолу становить  $24^\circ$ .

Конформацію координованої молекули ліганду можна умовно назвати «конверт», оскільки два центральних гетероцикли припідняті над площиною ще двох триазолів та оксифенілу.

Молекули комплексу в кристалічній структурі утворюють водневі зв'язки між собою за рахунок гідрогенів та нітрогенів триазолів, та за рахунок триазольних протонів та киснену метанолу (рис. 5.3).

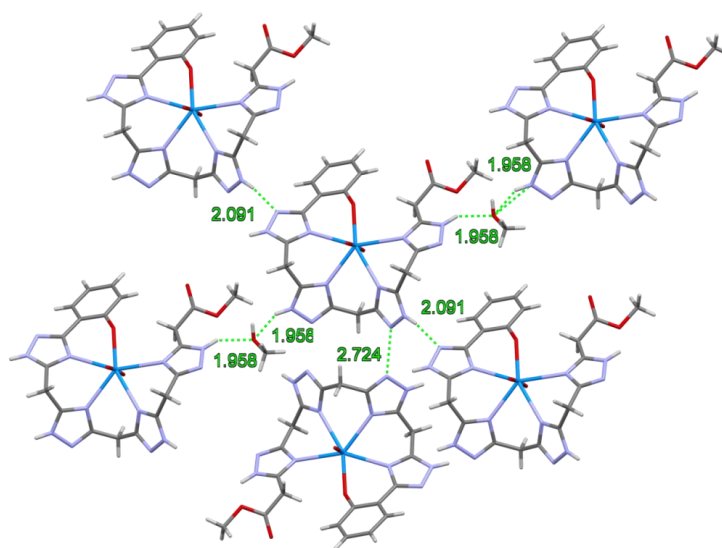
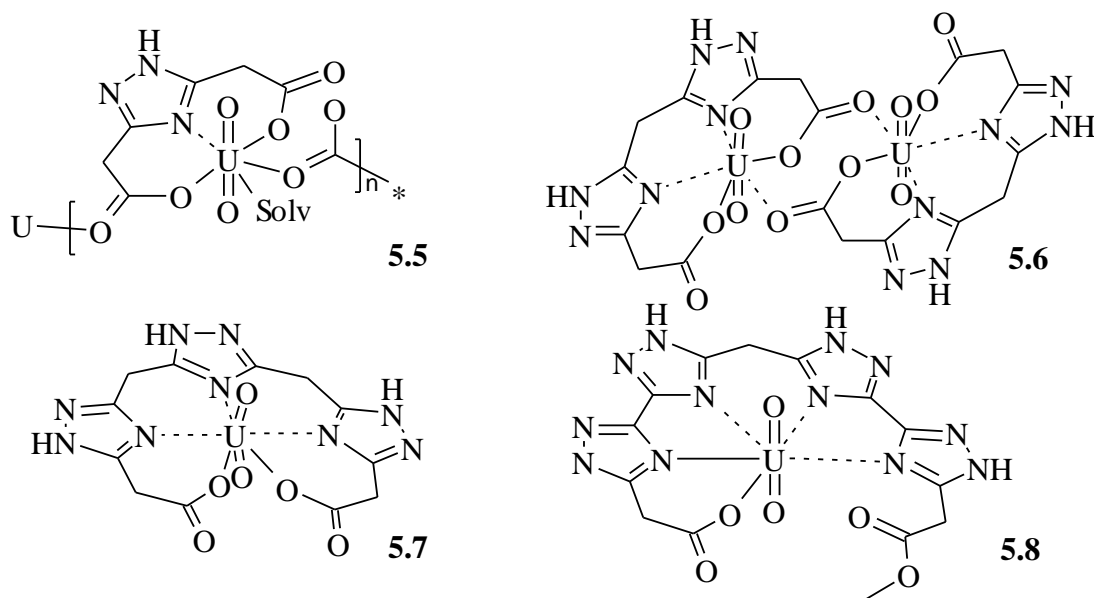


Рис. 5.3. Міжмолекулярні взаємодії у структурі  $[UO_2(H_4L^{19})](CH_3OH)(H_2O)$ .

## 5.2 Вивчення взаємодії ураніл-іону з етиловими естерами 1,2,4-триазолілдиоцтових кислот

Як і у випадку ефірів 2-гідроксифенілтриазолілдиоцтових кислот  $H_nL^{16-19}$ , взаємодія естерів триазолілдиоцтових кислот з солями уранілу веде до гідролізу естерної групи, в результаті чого нами було отримано координаційні сполуки уранілу **5.4-5.7** наступної будови:



На відміну від 2-оксифенілу, карбоксильна група може координуватись бідентатно, і у випадку уранільних комплексів триазолілдиоцтових кислот вона виступає як місток між комплексними часточками у  $[UO_2(HL^4)(H_2O)](H_2O)$  (**5.5**) і  $[UO_2(H_2L^6)]_2$  (**5.6**). У випадку комплексів  $[UO_2(H_3L^7)](H_2O)$  (**5.7**) та  $[UO_2(H_4L^8)]$  (**5.8**) координаційна сфера уранілу заповнюється трьома (у випадку **5.7**) або чотирма (у випадку **5.8**) атомами нітрогену триазолу, і карбоксильна група координована виключно монодентатно.

### 5.2.1 Спектроскопічні дослідження комплексних сполук уранілу з 1,2,4-триазолілдиоцтовими кислотами

Гідроліз естерів в процесі координації ураніл-іона підтверджується ЯМР та ІЧ спектроскопією. Зокрема, присутність ураніл-іону у складі отриманих сполук підтверджується наявністю інтенсивної смуги поглинання  $\nu_{(U=O)}$  при 917-940  $cm^{-1}$ . В порівнянні зі спектрами вихідних естерів, в ІЧ спектрах комплексів

спостерігається зникнення смуги поглинання валентних коливань  $\nu_{(C=O)}$  естерної групи ( $1733-1736\text{ см}^{-1}$ ) та поява широкої інтенсивної смуги  $\nu_{as(COO)}$  ( $1580-1653\text{ см}^{-1}$ ) карбоксилу (рис. 5.4). Вхідження лігандів  $\mathbf{HL}^4\text{-H}_3\mathbf{L}^7$  до складу комплексів у вигляді кислот  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^4\text{-H}_5\mathbf{L}^7$  також підтверджується відсутністю сигналів протонів етилів естерних груп в ЯМР-спектрах отриманих сполук (рис. 5.5).

Аналіз смуг поглинання  $\nu_{as(COO)}$  та  $\nu_s(COO)$  в ІЧ спектрах комплексів  $[\text{UO}_2(\mathbf{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ ,  $[\text{UO}_2(\mathbf{L}^5)]$  та  $[\text{UO}_2(\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6)]_2$  дозволяє стверджувати, що карбоксильна група координована бідентатно-містково –  $\Delta\nu_{as(COO^-)} = 156\text{ см}^{-1}$  [110]. У випадку  $[\text{UO}_2(\mathbf{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ , та, ймовірно, і  $[\text{UO}_2(\mathbf{L}^5)]$  за рахунок бідентатно-координованих карбоксильних груп утворюються координаційні полімери. Так, утворення полімеру  $[\text{UO}_2(\mathbf{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  було підтверджено рентгеноструктурним аналізом (див. розділ 5.2.2). При розчиненні в ДМСО (в інших розчинниках комплекси нерозчинні) полімерний ланцюг руйнується і в ЯМР спектрах ми спостерігаємо лише сигнали протонів мономерного комплексу (рис. 5.5 а) [2].

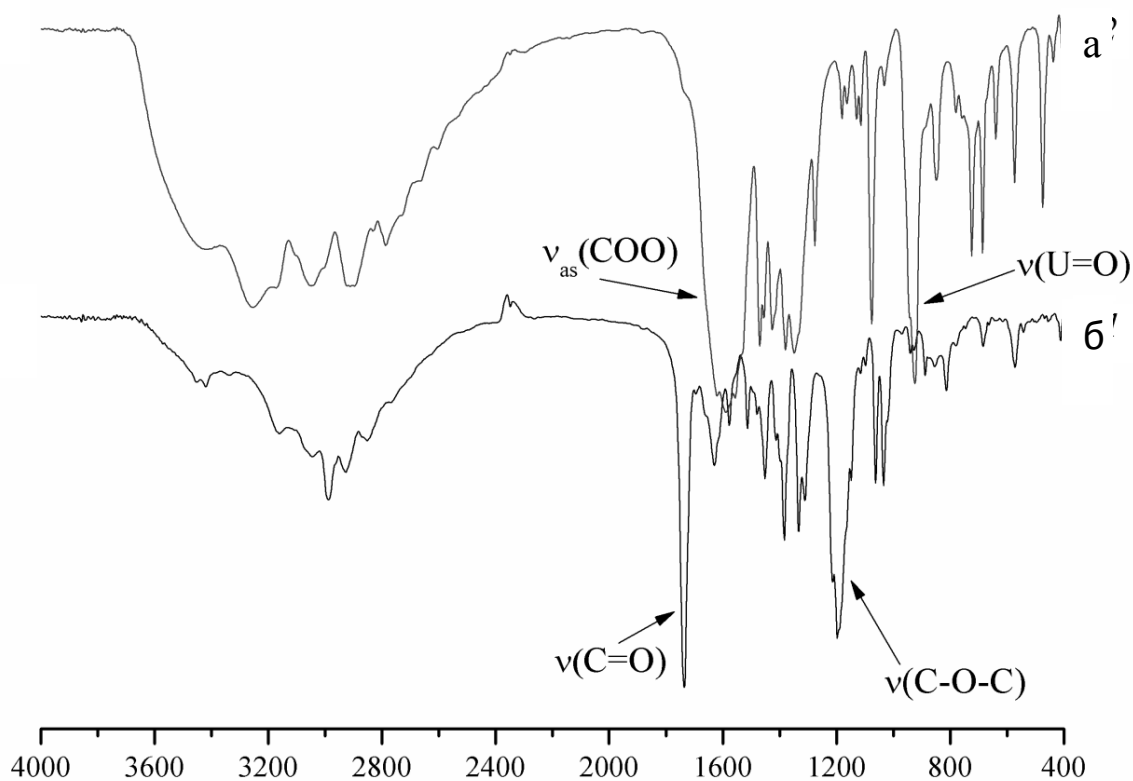


Рис. 5.4. ІЧ-спектри комплексу  $[\text{UO}_2(\mathbf{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  (а) та  $\mathbf{HL}^4$  (б).

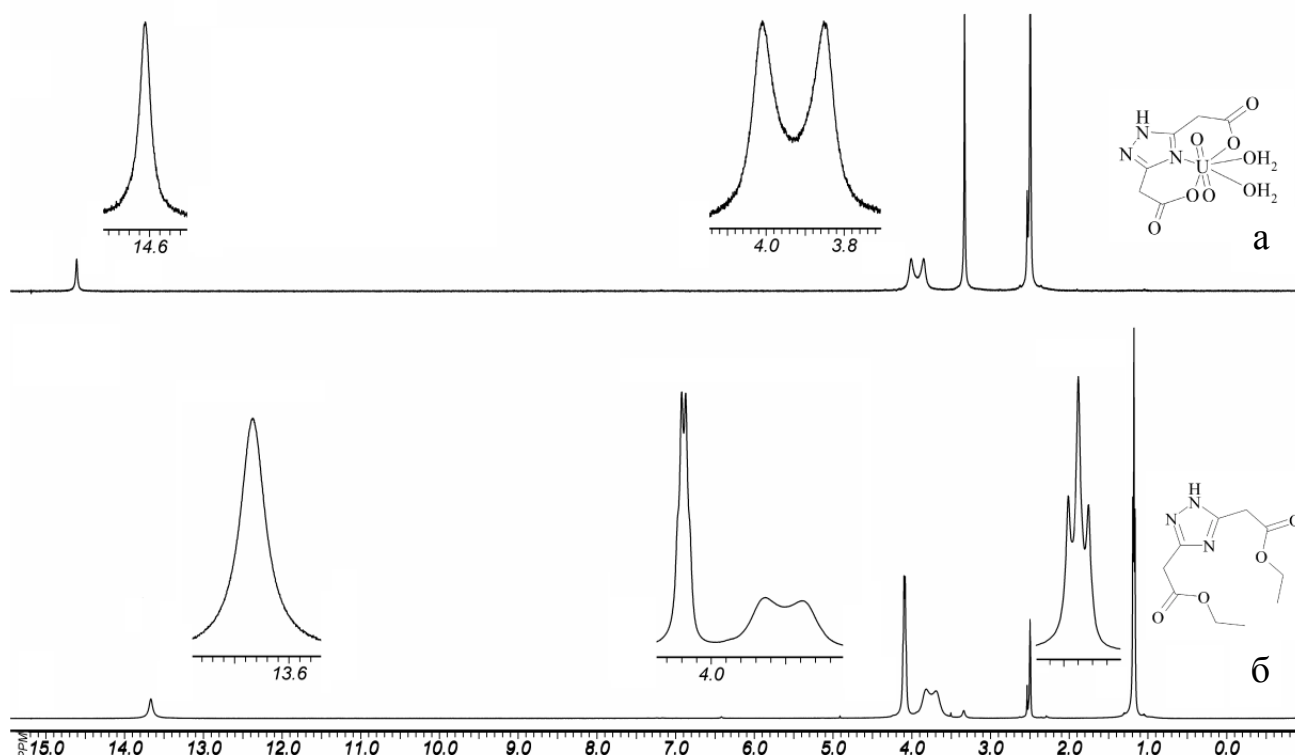


Рис. 5.5.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})$  (а) та  $\text{HL}^{4'}$  (а)

Дианіон кислоти  $\text{H}_2\text{L}^{6'}$ , як і дианіони кислот  $\text{H}_3\text{L}^{4'}$  та  $\text{H}_2\text{L}^{5'}$ , також повністю не заповнюють екваторіальну площину ураніл-іону, тому, як і у випадку комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})$  та  $[\text{UO}_2(\text{L}^{5'})](\text{H}_2\text{O})$ , одна з карбоксильних груп ліганду у комплексі  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{6'})]_2$  (5.6) є бідентатно-містковою. Дане припущення підтверджується положенням смуги поглинання  $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$  ( $1587 \text{ cm}^{-1}$ ) в ІЧ-спектрі цього комплексу, що відповідає положенню  $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$  ( $1588 \text{ cm}^{-1}$ ) в ІЧ-спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})$ , в якому бідентатно-місткову координацію однієї з карбоксильних груп ліганду підтверджено методом рентгеноструктурного аналізу.

Як і очікувалось, комплекс  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{7'})](\text{H}_2\text{O})$ , на відміну від  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{6'})]_2$  – моноядерний. Оскільки ліганд – пентадентатний, він займає всі п'ять доступних позицій в екваторіальній площині, роблячи неможливим місткову координацію ще однієї карбоксильної групи. Це припущення підтверджується ІЧ-спектроскопією, оскільки смуги поглинань

$\nu_{\text{as(COO)}} (1653 \text{ cm}^{-1})$  та  $\nu_{\text{s(COO)}} (1340 \text{ cm}^{-1})$  відповідають монодентатно координованій карбоксильній групі [110]. У  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{7'})](\text{H}_2\text{O})$  спостерігаються два вузькі сигнали від протонів чотирьох метиленових груп при 4.05 та 4.55 м.ч., та широкий сигнал трьох протонів триазолу при 15.07 м.ч., що також свідчить про моноядерну будову комплексу.

У  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{8'})]$  (5.8) спостерігається сигнал від трьох протонів при 3.60 м.ч., що відповідає метиловому естеру карбоксильної групи. Це, як і у випадку  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19'})]$ , свідчить про координацію кислоти  $\text{H}_6\text{L}^{8'}$  ураніл-іоном як монометилового естеру, при чому естерна група не бере участі в утворенні координаційних зв'язків. Присутність в молекулі комплексу  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{8'})]$  як координованої карбоксильної, так і некоординованої естерної груп підтверджується присутністю в ІЧ спектрі смуг поглинання  $\nu_{\text{(C=O)}} (1733 \text{ cm}^{-1})$  та  $\nu_{\text{as(COO)}} (1638 \text{ cm}^{-1})$ .

### 5.2.2. Рентгеноструктурний аналіз $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})_2$

Фрагмент кристалічної структури комплексу  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})_2$  (рис. 5.6), утворений катіоном  $\text{UO}_2^{2+}$  і діаніоном  $(\text{HL}^{4'})^{2-}$ , що виступає як тридентатний ліганд. Координаційна сфера уранілу доповнюється за рахунок координації молекули води  $\text{O}1\text{w}$ . Ще дві молекули води знаходяться поза координаційною сферою ураніл-іону.

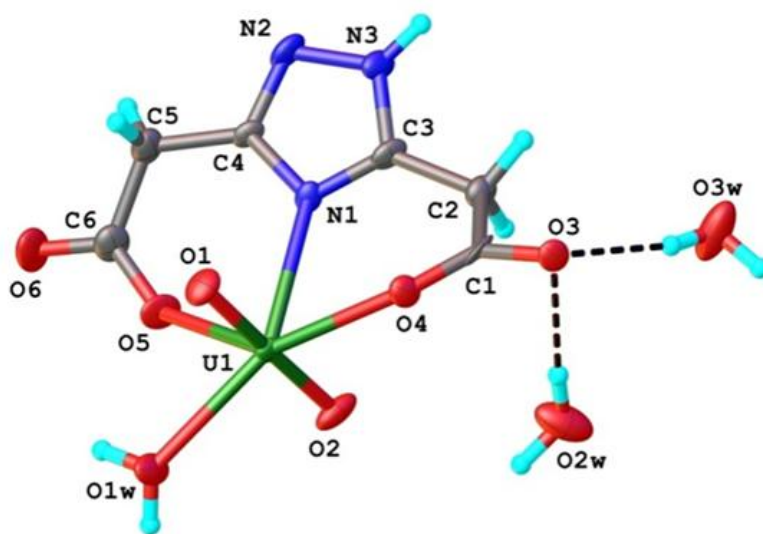


Рис. 5.6. Асиметрична частинка кристалічної структури  $\{[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ .

Фрагменти  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})_2$  з'єднуються, утворюють зигзагоподібні одновимірні полімери вздовж осі симетрії  $c$  (рис. 5.7). Координаційне число уранілу доповнюється до числа 7 за рахунок координації атому  $\text{O}3$  сусіднього фрагменту. Координаційний поліедр уранілу – пентагональна біпіраміда з атомами кисню в екваторіальних позиціях на відстані  $\text{U1-O1}$  1.754(10) Å та  $\text{U-O2}$  1.784(10) Å. Варто зазначити, що полімерні ланцюги додатково зв'язані за рахунок водневих зв'язків за участю координованої молекули води  $\text{O1w}$  та сольватної  $\text{O2w}$  як донора протонів (табл. 5.1).

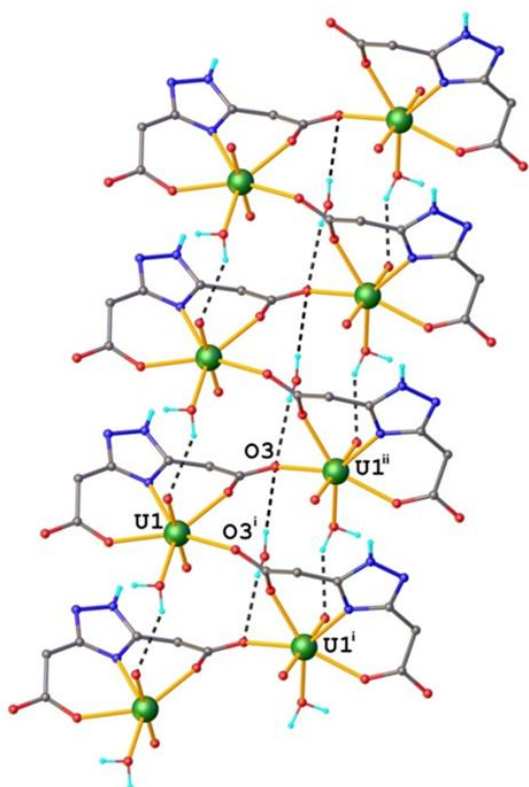


Рис. 5.7. Фрагмент координаційного полімеру  $\{[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ .

У кристалі координаційні полімери додатково зв'язані через міжланцюгові водневі зв'язки  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  та  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ , утворюючи тривимірну супрамолекулярну архітектуру (рис. 5.8).

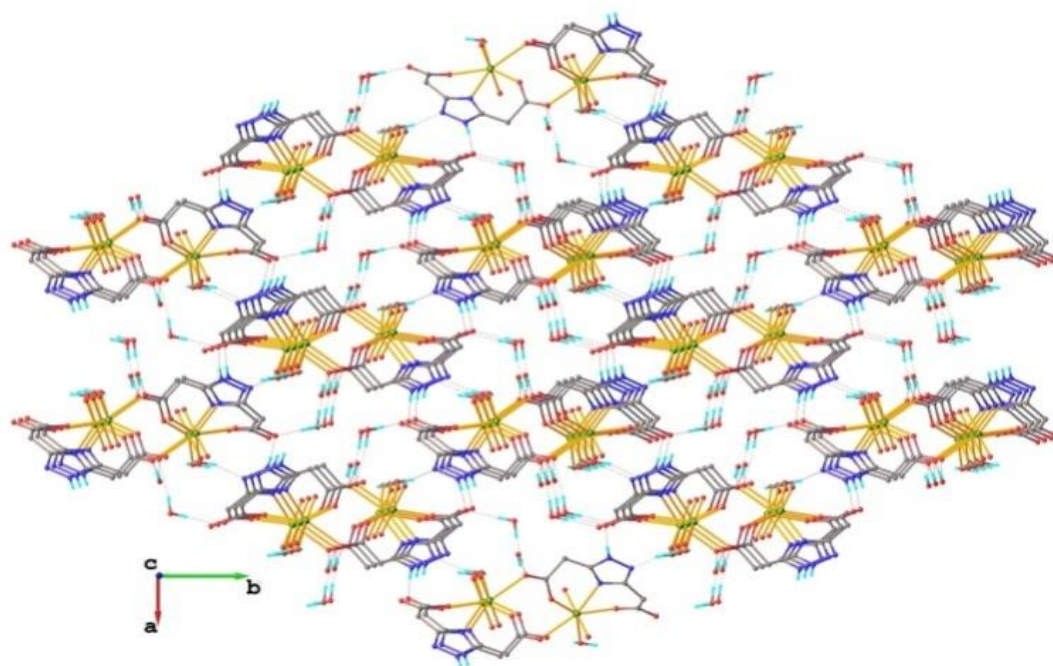


Рис. 5.8. Кристалічна структура  $\{[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$  вздовж вісі  $c$ .

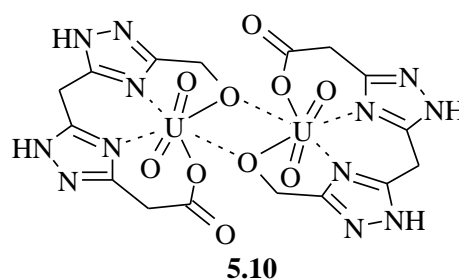
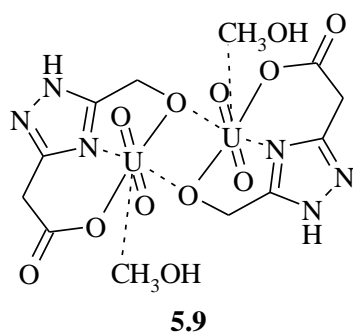
Таблиця 5.1

Геометричні параметри водневих зв'язків  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2$ 

D-H...A	Відстані, Å			Кут D-H...A, °	Симетрія
	D-H	H...A	D...A		
1 <sub>w</sub> -H...O1	0.87	2.31	3.11(2)	152.7	x, y, z - 1
O1 <sub>w</sub> -H...O2 <sub>w</sub>	0.87	2.19	2.69(2)	116.3	-x, 1 - y, z - 0.5
O1 <sub>w</sub> -H...N2	0.86	2.14	2.94(1)	152.6	0.5 + x, 0.5 - y, z - 1
N3-H...O6	0.86	1.80	2.66(2)	176.0	-0.5 + x, 0.5 - y, z + 1
O2 <sub>w</sub> -H...O3	0.89	2.38	3.26(2)	175.3	x, y, z
O2 <sub>w</sub> -H...O3	0.87	2.38	3.20(2)	155.5	x, y, z - 1
O3 <sub>w</sub> -H...O3	0.86	2.16	3.01(1)	169.2	x, y, z
O3 <sub>w</sub> -H...O6	0.86	1.88	2.74(1)	177.27	0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 + z

### 5.3 Координаційні сполуки 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтових кислот з ураніл-іоном

Як вже показало дослідження взаємодії спиртів  $\text{H}_3\text{L}^{24}$  та  $\text{H}_4\text{L}^{25}$  з ураніл-іоном, у випадку моно- та дитриазольних лігандів гідроксильна група депротонується та координується бідентатно-містково двома іонами уранілу. Тож і у випадку взаємодії естерів три- та чотиридентатних лігандів  $\text{H}_2\text{L}^{20}$  та  $\text{H}_3\text{L}^{21}$  з ураніл-іоном нами було отримано біядерні комплекси  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{20'})](\text{CH}_3\text{OH})_2$  (5.9) та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{21'})](\text{CH}_3\text{OH})_2$  (5.10) відповідних дикарбонових кислот, які утворювались з естерів під впливом ураніл-іону.



На відміну від естерів  $\text{H}_2\text{L}^{20}$  та  $\text{H}_3\text{L}^{21}$ , нам не вдалося охарактеризувати індивідуальні комплекси ураніл-іону з три- та чотиритриазольними естерами  $\text{H}_4\text{L}^{22}$  та  $\text{H}_5\text{L}^{23}$  (див. Розділ 3). Ймовірно це пов'язано зі стеричними ускладненнями при координації естерної групи ураніл-іоном, що робить

неможливим її гідроліз, і, відповідно, утворення стійких карбоксилатних комплексів.

### 5.3.1 ІЧ та $^1\text{H}$ ЯМР спектроскопічні дослідження комплексів $[\text{UO}_2(\text{HL}^{20'})_2(\text{CH}_3\text{OH})]_2$ та $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{21'})_2(\text{CH}_3\text{OH})]_2$

Будову комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{20'})_2(\text{CH}_3\text{OH})]_2$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{21'})_2(\text{CH}_3\text{OH})]_2$  було встановлено методами ІЧ та ЯМР спектроскопії. Як і випадку інших 1,2,4-триазолкарбоксилатних комплексів уранілу, утворення комплексів за участі 3-(гідроксиметил)-1,2,4-триазолілоцтових кислот підтверджується зникненням інтенсивної вузької смуги поглинання  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$  при 1710-1717  $\text{cm}^{-1}$ , та появою інтенсивних смуг валентних коливань  $\nu_{(\text{U}=\text{O})}$  при 923-920  $\text{cm}^{-1}$  та  $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$  в області 1590-1608  $\text{cm}^{-1}$ . Також, в ІЧ спектрах комплексів відсутня інтенсивна характеристична смуга поглинання  $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$  (3485  $\text{cm}^{-1}$ ), що свідчить про її депротонування в процесі координації. Інтенсивна смуга поглинання зв'язку  $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$  гідроксиметилу (1060-1071  $\text{cm}^{-1}$ ) у спектрах комплексів зміщується у низькочастотну область, та знаходиться при 1021-1057  $\text{cm}^{-1}$ , що характерно для координованої гідроксильної групи [140].

Бідентатно-місткова координація депротонованої гідроксильної групи лігандів також підтверджується відсутністю сигналу гідроксильного протону в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{20'})_2(\text{CH}_3\text{OH})]_2$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{21'})_2(\text{CH}_3\text{OH})]_2$  (рис. 5.9). Як і у випадку біядерних комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{24})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  та  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{25})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ , сильного зсуву в слабке поле зазнають сигнали протонів метиленової групи, що безпосередньо зв'язана з координованим киснем гідроксиметилу (на 3.13 м.ч. для  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{20'})_2(\text{CH}_3\text{OH})]_2$  і 3.36 м.ч. для  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{21'})_2(\text{CH}_3\text{OH})]_2$ ), що свідчить про її бідентатно-місткову координацію та утворення біядерних комплексів, стійких в розчинах ДМСО.

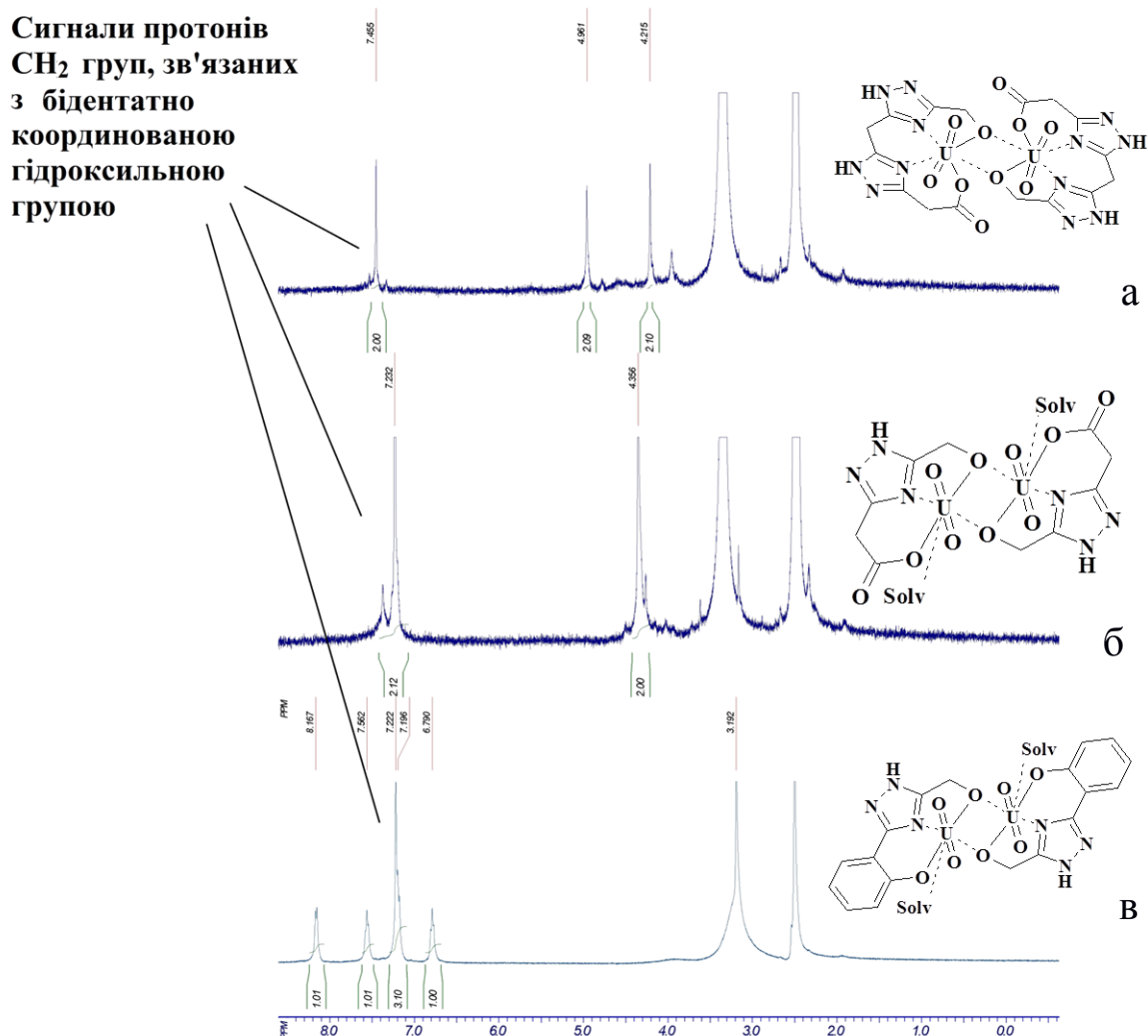
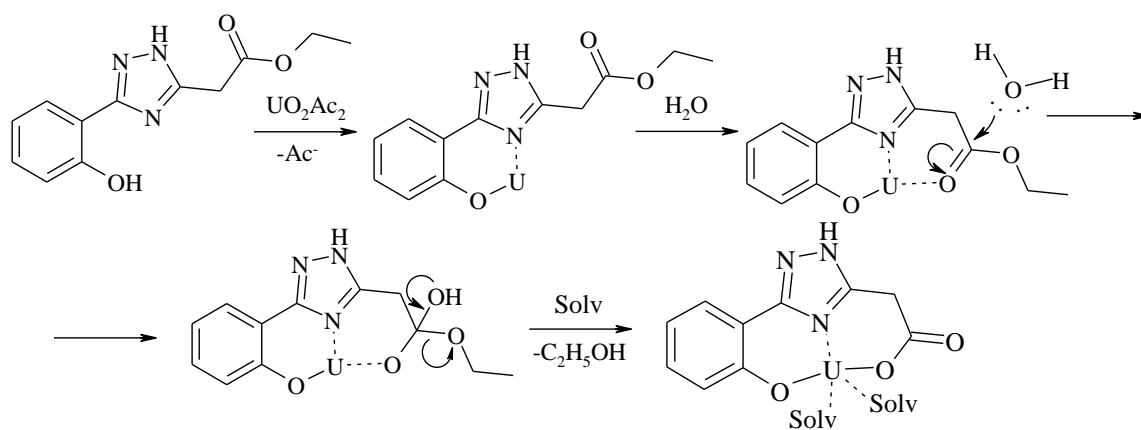


Рис. 5.9. Фрагменти  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{20'})](\text{CH}_3\text{OH})_2$  (а),  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{21'})](\text{CH}_3\text{OH})_2$  (б) та  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{24})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  (в) в розчині ДМСО.

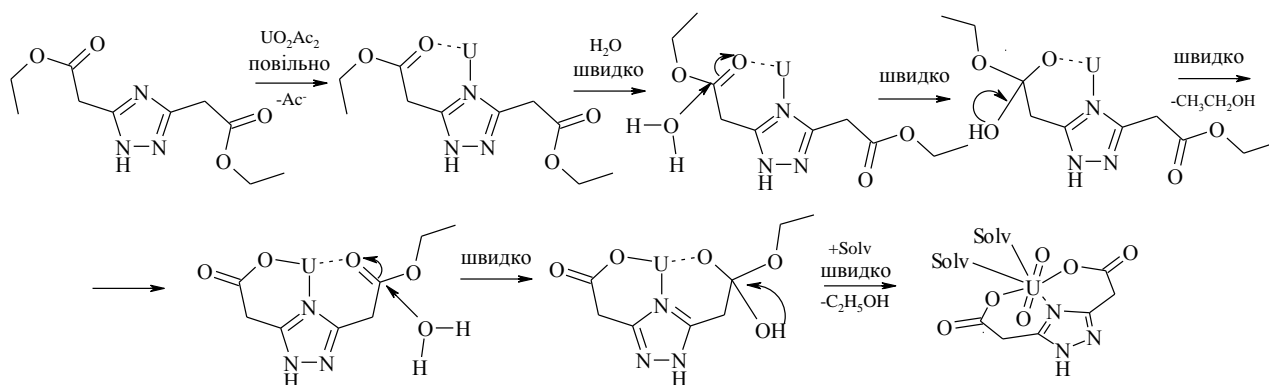
#### 5.4 Дослідження процесу гідролізу естерів 1,2,4-триазолілдіоцтових кислот

В процесі дослідження взаємодії 1,2,4-триазолілдіоцтових кислот з ураніліоном було встановлено, що в якості вихідних речовин можна використовувати відповідні естери, які при взаємодії з солями уранілу гідролізують. Зокрема, карбоксилатні комплекси з ураніліоном утворюють естери  $\text{HL}^4$ - $\text{H}_3\text{L}^7$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{16}$ - $\text{H}_4\text{L}^{18}$ . Про проходження процесу гідролізу свідчить відсутність сигналів етилів естерних груп в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах комплексів  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{16})](\text{CH}_3\text{OH})$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{17})]$ , та наявність інтенсивних смуг поглинання карбоксильної групи в ІЧ спектрах [1]. Процес гідролізу естерів проходить, очевидно, за нижче наведеною схемою (на прикладі  $\text{H}_2\text{L}^{16}$ , зображено лише екваторіальну площину уранілу):



Ймовірно, координаційний зв'язок з уранієм спочатку утворює кисень гідроксифенілу та нітроген триазолу. Наступний етап – координація карбоксильної групи естеру. Ураніл-іон, який є сильною кислотою Льюїса, сприяє збільшенню полярності карбонільної групи, яка при цьому піддається нуклеофільній атаці молекулою води, що, в свою чергу, сприяє подальшому гідролізу естеру до карбонової кислоти.

У випадку диестерів [2], координація карбонільних груп, їх активація та нуклеофільна атака молекулами води, відбувається поетапно. При цьому, лімітуючи стадія – саме координація ураніл іону, оскільки всі подальші перетворення проходять дуже швидко. Ідентифікувати в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах сигнали проміжних продуктів нам не вдалось, як і отримати комплекс диестеру в абсолютно безводному середовищі:



Можна припустити, що окрім активації карбонільної групи естеру координованим іоном уранію, процес гідролізу може відбуватися і за рахунок інших факторів, зокрема:

- вплив аніону солі уранію;

- утворення водневих зв'язків між гідрогеном триазолу та оксигенами естеру;
- кількість та природа донорних атомів молекули ліганду;

При використанні для синтезу комплексів нітрату (а не ацетату) уранілу одним із продуктів реакції є сильна нітратна кислота. Процес гідролізу естерів, як відомо [159], може каталізуватися сильними кислотами. Проте присутність нітратної кислоти в реакційній суміші не відіграє вирішальної ролі в процесі гідролізу естерів, оскільки використання ацетату уранілу - солі слабкої кислоти - також дозволяє отримувати солі відповідних карбонових кислот.

Суттєво не впливає на процес гідролізу естерної групи і протон триазольного гетероциклу: естер N-метилтриазолідиоцтової кислоти (**L**<sup>5</sup>) також гідролізує при взаємодії з ураніл-іоном (рис. 5.10).

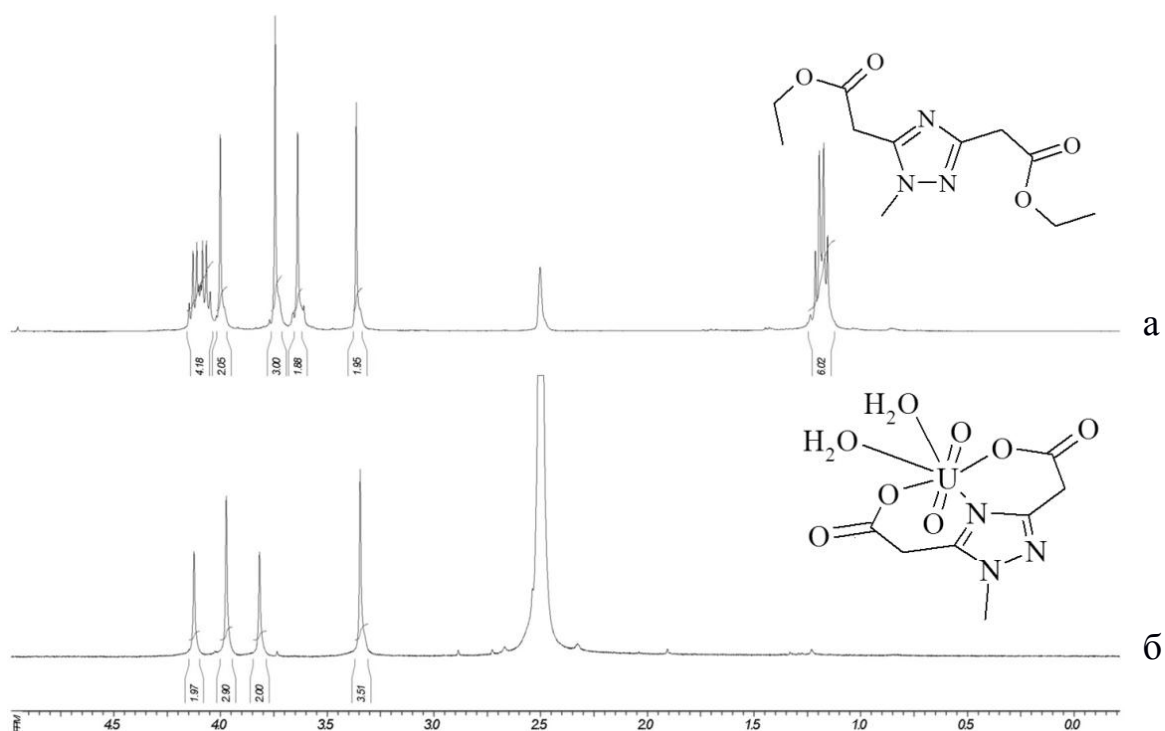


Рис. 5.10. <sup>1</sup>H ЯМР спектри **L**<sup>5</sup> (а) та комплексу відповідної дикислоти з ураніл-іоном (б).

Як і у випадку естерів з одним-трьома триазолами, під впливом ураніл-іону в процесі комплексоутворення відбувається активація зв'язку C=O (рис. 5.11). У випадку лігандів **HL**<sup>4</sup>-**H<sub>3</sub>L**<sup>7</sup>, **H<sub>2</sub>L**<sup>16</sup>-**H<sub>4</sub>L**<sup>18</sup> утворення карбоксилатних комплексів є вигідним, оскільки за участю всіх донорних груп ліганду утворюється семикоординований іон уранілу. Це сприяє проходженню нуклеофільної атаки

молекулою води розчинника активованого зв'язку C=O, з подальшим відщепленням молекули етанолу та утворенням координованої карбоксильної групи.

Чотиритриазольні ліганди  $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^8$  і  $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{19}$ , взаємодіючи з ураніл-іоном, утворюють комплекси моноестерів, тобто одна естерна група не входить до координаційної сфери центрального атома. Ймовірно це пов'язане з тим, що в першу чергу координуються гідроксифеніл у випадку  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{16}$ - $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{19}$ , одна з карбоксильних груп у випадку  $\mathbf{HL}^4$ - $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^8$  та атоми нітрогену триазольних гетероциклів (рис. 5.11).

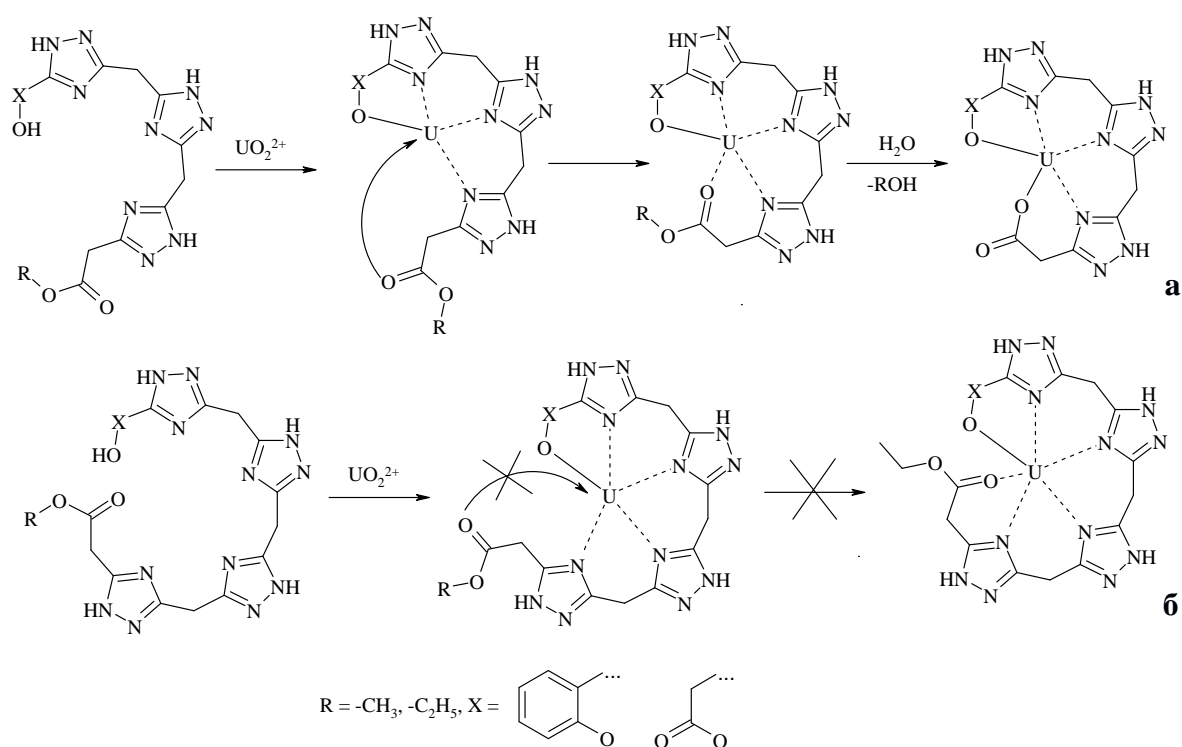


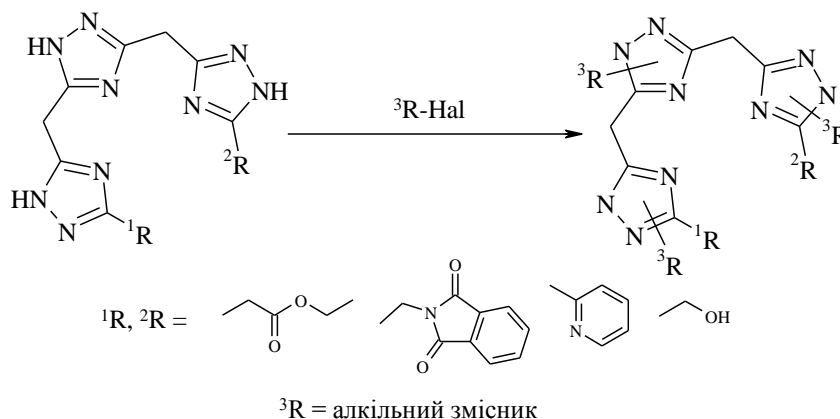
Рис. 5.11. Схематичне зображення процесу взаємодії ураніл-іону з естерами  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^7$  і  $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^{18}$  (а); з естерами  $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^8$  і  $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{19}$  (б) (для спрощення зображено лише екваторіальну площину ураніл-іону).

У випадку  $\mathbf{HL}^4$ - $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^7$  та  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{16}$ - $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^{18}$  в ураніл-іону все ще лишається одна вільна позиція у екваторіальній площині, яку може зайняти оксиген естерної групи з її подальшим гідролізом до карбоксильної (рис. 5.11 а). Ліганди  $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^8$  та  $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{19}$  за рахунок чотирьох координованих триазольних нітрогенів та одного оксигену карбоксилу або оксифенілу повністю займають екваторіальну площину уранілу, роблячи неможливим координацію естерної групи, і, відповідно, її гідроліз (рис. 5.11 б).

Загалом, гідроліз естерів під впливом ураніл-іону є цікавим явищем, оскільки дозволяє використовувати для синтезу карбоксилатних комплексів уранілу відповідні естери. Триазолікарбонові кислоти легко декарбоксилуються вже за температур  $> 100^\circ\text{C}$ , що ускладнює їх синтез та використання для отримання комплексних сполук. Раніше вже повідомлялось про використання естерів 4-піридил-1,2,4-триазолілоцтової та 5-піридил-1,2,4-триазолілоцтової кислот для синтезу карбоксилатних комплексів нікелю(II) і цинку(II) [160]. Проте синтез комплексів проводився в жорстких умовах (гідротермальний синтез, 72 години при  $90^\circ\text{C}$ ) і в деяких випадках призводив до деструкції триазольного гетероциклу. В свою чергу, отримані нами естери триазолілоцтових кислот під впливом ураніл-іону гідролізують вже за кімнатної температури без жодних перетворень в інших функціональних групах.

### 5.5 Дослідження комплексу уранілу з N,N',N''-трибензилтриазоліл-диоцтовою кислотою

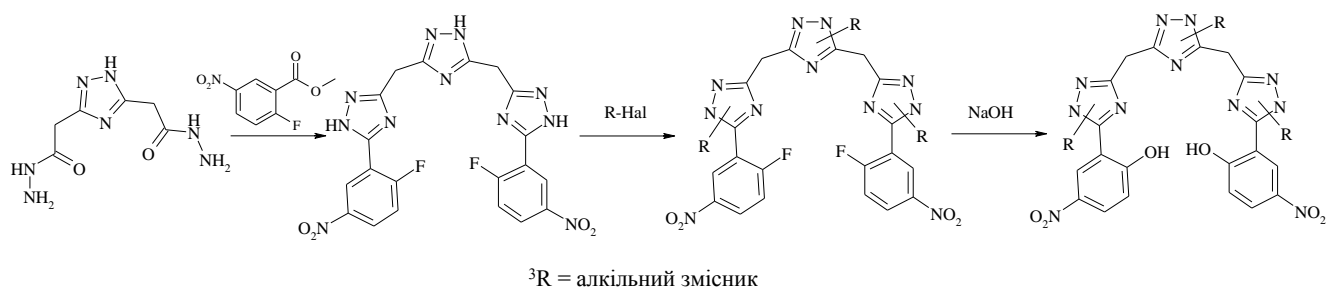
Як було показано на прикладі синтезу естеру  $L^5$  (див. Розділ 3, п. 2.2), триазольний цикл легко модифікується алкілуванням хлоралканами з отриманням N-заміщених триазолів. Це дозволяє впливати на розчинність лігандів і отриманих на їх основі комплексів в неполярних розчинниках. Для отримання екстрагентів уранілу на основі похідних триазолів нами було запропоновано наступну схему синтезу (показано на прикладі тритриазольного ліганду):



Цим способом можуть бути модифіковані сполуки, що містять у 3-му і 5-му положеннях триазолу групи (піридиліна, гідроксиметильна, карбетоксиметильна

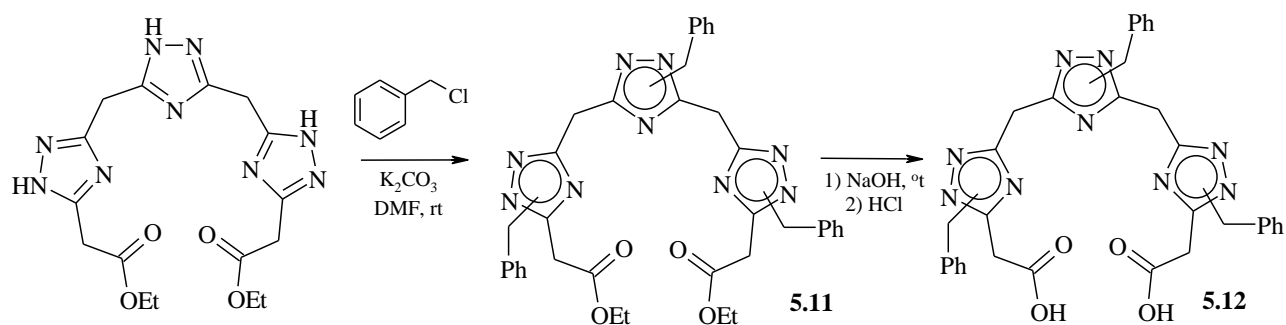
та фталамінометильна), що не реагують з галогеналканами за тих же умов, що і триазольний цикл. Відповідні аміни та триазолілоцтові кислоти (у випадку коли  $^1R, ^2R =$  фталамінометил та карбетоксиметил) отримуються після зняття фталімідного захисту з амінометильної групи або гідролізом естеру до кислоти в присутності лугів.

Набагато складніше отримати гідрофобний ліганд, що містив би у будові гідроксифенільну групу, оскільки алкілювання фенолів призводило би до утворення етеру фенолу який не координувався би ураніл-іоном. Синтезувати іміноестер 2-бензилоксибензойної кислоти (бензоксигрупа легко може бути перетворена в гідроксильну і є поширеною захисною групою для спиртів та фенолів) для синтезу 3-(2-бензилоксифеніл)-1,2,4-триазолу нам не вдалось, оскільки реакція відповідного нітрилу зі спиртами ускладнена присутністю об'ємного бензольного замісника. Тому для отримання фенольних лігандів можна використати наступну схему:



Нітрогрупа у *para*-положенні до фтору полегшує синтез відповідного іміноестеру і не впливає на координаційну поведінку отриманих сполук. Відповідний фенол може бути отриманий шляхом заміни фтору на гідроксильну групу в лужному середовищі. Недоліком цього способу можуть бути невисокі виходи при заміні фтору на гідроксил та більша кількість стадій у порівнянні з похідними триазолу, що не містять фенольних груп.

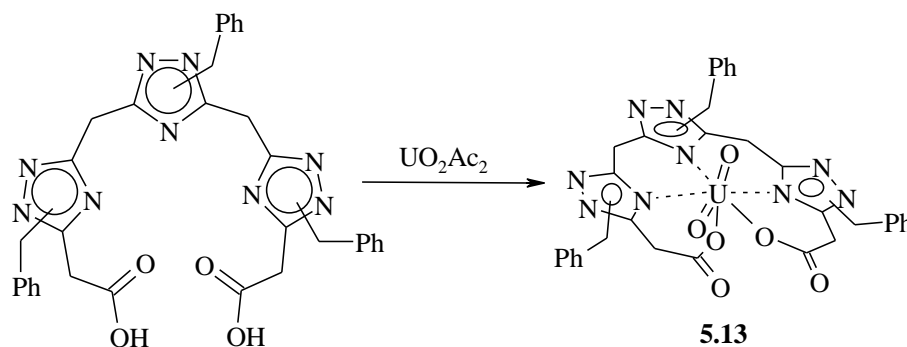
Щоб показати можливість використання похідних 1,2,4-триазолу для екстракції ураніл-іону нами було отримано дикислоту **5.11**, яку було отримано з естеру **H<sub>3</sub>L<sup>7</sup>**:



Хлористий бензил було обрано як модельний галогеналкіл, оскільки бензильний замісник буде достатньо збільшувати ліпофільність ліганду (на відміну від метального замісника), та не ускладнюватиме аналіз отриманих результатів (як у випадку алкільних замісників  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , де  $n > 4$ ). При цьому нами було отримано суміш трьох ізомерів, які відрізняються положеннями бензилу в триазольних гетероциклах, що не впливає на їх здатність до комплексоутворення.

Як модель для модифікації було обрано саме  $\text{H}_3\text{L}^7$ , естер тритриазольної дикислоти  $\text{H}_5\text{L}^7$ , оскільки вона є п'ятидентатним лігандом, і повністю займатиме екваторіальну площину ураніл-іону. Також, окрім триазольного гетероциклу естер  $\text{H}_3\text{L}^7$  не має функціональних груп, які також могли б реагувати з галоген алканами. Так, наприклад, п'ятидентатні фенолвмісні ліганди  $\text{H}_5\text{L}^{10}$  та  $\text{H}_4\text{L}^{18}$  хоч і теж є п'ятидентатними лігандами, та в умовах проведення синтезу N-заміщених триазолів також будуть реагувати з хлоралканами з утворенням відповідних етерів.

Отримані диестер **5.11** та дикислота **5.12** взаємодіючи з ацетатом уранілу утворюють комплекси дикислоти, подібно  $\text{H}_3\text{L}^7$ :



Як і передбачалось, отриманий комплекс добре розчиняється в хлороформі та дихлорметані. Оскільки для отримання комплексу уранілу було використано

суміш ізомерів, нами було отримано суміш трьох комплексів – в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах отриманого комплексу ми спостерігаємо сигнали трьох різних бензильних груп, та різне положення сигналів протонів метиленових ланок (рис. 5.12).

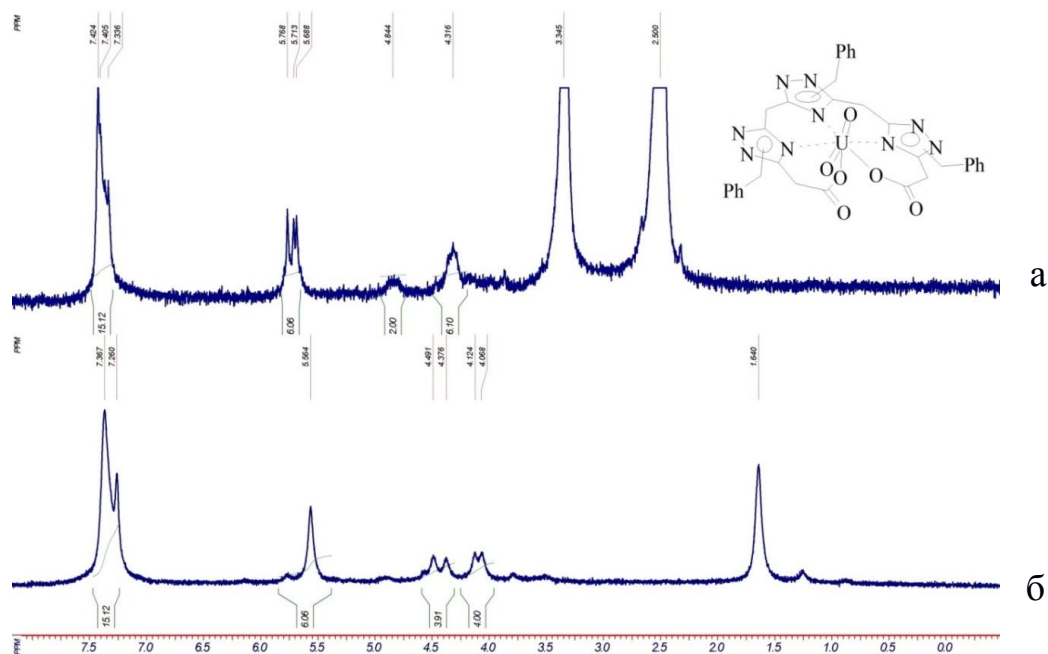


Рис. 5.12.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри комплексу уранілу **5.13** з N,N',N''-трибензилтриазолілдидіоцтовою кислотою в ДМСО- $d_6$  (а) та  $\text{CDCl}_3$  (б).

Для підтвердження здатності дикислоти **5.12** екстрагувати ураніл-іон з водного розчину нами було проведено наступний експеримент: до 1 мл розчину 10 мг ацетату уранілу в  $\text{D}_2\text{O}$  приливали 1 мл розчину 10 мг дикислоти **5.12** в дейтерохлороформі. Отриману суміш перемішували 15 хв, після чого шар хлороформу відділили та висушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Проходження процесу екстракції контролювали методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії (рис. 5.13). Як і очікувалось, в органічному шарі з'являється комплекс уранілу, що підтверджується появою сигналів протонів від уранільного комплексу в ЯМР спектрі (рис. 5.13 б,в), і що підтверджує екстракцію ураніл-іону дикислотою **5.12**.

Схожий експеримент було проведено і для дієстеру **5.11**, оскільки він у водних та метанольних розчинах з ураніл-іоном також утворює комплекс дикислоти, і також може бути використаний для екстракції. Проте у  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах зразків, відібраних з шару хлорофому, ми спостерігали лише сигнали вихідного дієстеру навіть після 3 днів перемішування з водним розчином ацетату

уранілу. Це пов'язано з тим, що гідроліз естеру під впливом ураніл-іону може протікати лише на межі фаз вода-хлороформ, що сильно уповільнює цей процес. Ураніл-іон в органічній фазі здатен знаходитись лише як комплекс **5.13**, оскільки утворення позитивно заряджених комплексів уранілу для естерів 1,2,4-триазолілоцтових кислот не спостерігається.

І хоча дикислота **5.12** здатна переносити ураніл-іон в органічну фазу, екстагенти на основі триазолілоцтових кислот мають один суттєвий недолік – триазолілоцтові кислоти схильні до декарбоксілювання при температурах  $> 100$  °С, що може ускладнювати регенерацію ліганду після процесу екстракції. Динатрієві солі також не можуть бути використані для екстракції ураніл-іону, оскільки вони не розчинні в неполярних розчинниках, а при додаванні їх до водних розчинів, що окрім ураніл-іону містять іони інших металів, можуть утворювати з останніми погано розчинні комплекси.

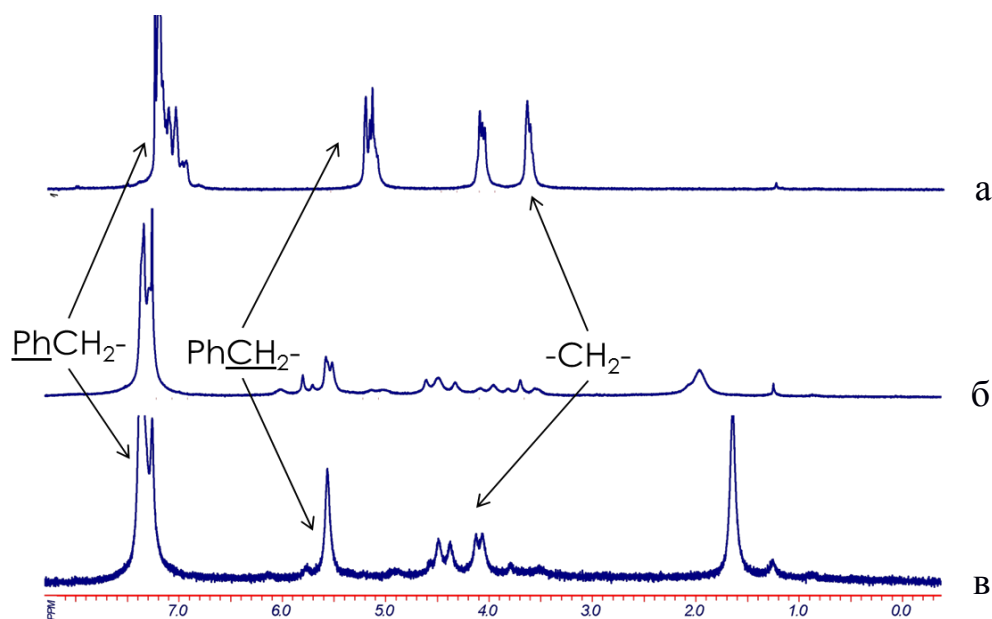


Рис. 5.13. Фрагменти  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів розчину некоординованої кислоти **5.11** (а), розчину кислоти після взаємодії з водним розчином ацетату уранілу (б) та розчину уранільного комплексу **5.13** (в).

Проте отримані експериментальні дані підтверджують перспективність розробки ліпофільних лігандів на основі 1,2,4-триазолів, придатних для екстракції ураніл-іону. При цьому розроблені нами методи синтезу політриазольних лігандів, після певної модифікації, можуть бути використані для синтезу N-

алкілзаміщених триазолів з гідроксиметильними та гідроксифенільними замісниками у 3-му та 5-му положеннях триазольного гетероциклу, що також володітимуть високою спорідненістю до ураніл-іону.

## 5.6 Короткі висновки

1. Встановлено, що вихідними сполуками для синтезу комплексів триазолілоцтових кислот можуть бути використані естери  $\text{HL}^4\text{-H}_3\text{L}^7$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{16}\text{-H}_4\text{L}^{17}$  та  $\text{H}_2\text{L}^{20}\text{-H}_3\text{L}^{21}$ , що в процесі координації ураніл-іоном гідролізують до відповідних кислот. Для лігандів  $\text{H}_4\text{L}^8$  та  $\text{H}_5\text{L}^{19}$  було отримано комплекси метилових естерів карбонових кислот, де естерна група не бере участі в утворенні координаційних зв'язків з ураніл-іоном. Отримані комплекси було охарактеризовано методами ІЧ та ЯМР спектроскопії. Було досліджено гідроліз естерів до кислот, підтверджено ключову роль в процесі гідролізу ураніл-іону, який є сильною кислотою Льюїса, запропоновано механізми взаємодії естерів триазолілоцтових кислот з ураніл-іоном.
2. Будову комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19})](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  підтверджено методом рентгеноструктурного аналізу.  $[\text{UO}_2(\text{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  – координаційний полімер, одна з карбоксильних груп молекули ліганду місткова, та зв'язує два уранільні центри. Між кристалізаційними молекулами води та азотами триазолу утворюються міцні водневі зв'язки, що сприяє утворенню кристалічної ґратки. Комплекс  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19})](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  – моноядерний, утворення кристалічної ґратки відбувається за рахунок водневих зв'язків гідрогенів та нітрогенів триазолів, та за рахунок триазольних протонів і кисню метанолу.
3. На прикладі кислоти  $\text{H}_5\text{L}^{7'}$  було отримано  $\text{N,N}',\text{N}''$ -трибензилтриазолілдиоцтову кислоту та її уранільний комплекс. На основі даної кислоти підтверджено здатність триазольних лігандів до екстракції ураніл-іону з водних розчинів. Розглянуто головні переваги та недоліки використання похідних 1,2,4-триазолів для розробки нових екстрагентів ураніл-іону.

## ВИСНОВКИ

1. Для встановлення закономірностей взаємодії ураніл-іону з полідентатними лігандами на основі 1,2,4-триазолів з метою розширення знань про координаційно-хімічну поведінку триазолів та уранілу, а також визначення областей використання досліджуваних сполук, в індивідуальному стані було виділено та вивчено 24 комплекси уранілу з названим типом лігандів. Для синтезу координаційних сполук уранілу було отримано 34 моно-, ди-, три- та тетратриазолвмісних ліганди, з яких 31 виділено і описано вперше.

2. Будова отриманих комплексних сполук і органічних лігандів, а також їх деякі властивості були визначені за допомогою різноманітних фізичних методів дослідження (мультиядерна ЯМР спектроскопія, ІЧ- та електронна спектроскопія, мас-спектрометрія). Молекулярна та кристалічна будова 7 координаційних сполук та 1 органічного ліганду була встановлена методом рентгеноструктурного аналізу. При цьому було показано, що:

- збільшення кількості триазольних циклів у молекулі ліганду примушує її приймати таку конформацію, яка обумовлює відсутність копланарності площин циклів, що містяться у молекулі -  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$ ,  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19})](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ ;
- присутність гідроксиметильної групи у складі ліганду сприяє утворенню біядерних комплексів  $([\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$  та  $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{L}^{25})_2](\text{DMF})_4$ ;
- наявність депротонованої карбоксильної групи за рахунок її місткового характеру сприяє утворенню одновимірних координаційних полімерів –  $\{[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})\}_n$

3. Методом ПМР встановлено, що найбільш стабільними у розчині є комплекси з лігандами, що містять у своєму складі гідроксифенільні та карбоксиметильні групи. Наявність амінометильних та гідроксиметильних замісників у триазолах веде до утворення комплексів, які повністю дисоціюють на

складові частини у розчині ДМСО, що пояснюється низькою міцністю координаційного зв'язку U-NH<sub>2</sub> та U-OH.

4. На прикладі комплексних сполук з 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолами показано основні типи координації отриманих лігандів в залежності від природи замісників у 3-му і 5-му положеннях триазольного гетероциклу та числа триазольних циклів у молекулі:

- три-, тетра- та пентадентатні ліганди утворюють зазвичай моноядерні комплекси. Виключенням є комплекси на основі гідроксиметил-1,2,4-триазолів, що схильні утворювати з ураніл-іоном біядерні комплекси у зв'язку з депротонуванням спиртової групи;
- для пентадентатних лігандів характерним є утворення нейтральних комплексів, що забезпечується в ряді випадків депротонуванням триазольного гетероциклу;
- встановлено, що у випадку лігандів, які містять у своєму складі чотири триазольні цикли, донорні атоми одного із замісників у 3-му або 5-му положенні не координуються ураніл-іоном і такі ліганди виступають як пентадентатні, а не як гексадентатні.

5. На прикладі комплексів з 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолами досліджено вплив їх координації до ураніл-іону на флуоресценцію молекул лігандів. Встановлено, що синтезовані комплексні сполуки проявляють інтенсивну флуоресценцію навіть у розбавлених розчинах ( $C < 10^{-5}$  М/л), що свідчить про перспективність використання 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолів як аналітичних реагентів на ураніл-іон.

6. Показано, що для синтезу комплексів триазолілоцтових кислот можна використовувати відповідні естери, які *in situ* піддаються реакції гідролізу. Досліджено взаємодію ураніл-іону з естерами триазолілоцтових кислот, запропоновано схему реакцій їх гідролізу та їх подальшого комплексоутворення. Показана ключова роль ураніл-іону в процесі гідролізу естерів триазолілоцтових кислот.

7. Запропоновано метод синтезу ліпофільного ліганду на основі дієстеру тритриазолілдіоцтової кислоти, який полягає в алкілюванні триазольного циклу бензил хлоридом, та показано можливість його використання як екстрагента ураніл-іону з водних розчинів. Розглянуто перспективність розробки нових селективних до ураніл-іону екстрагентів на основі похідних 1,2,4-триазолів.

## ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Хоменко Д.М. Синтез и исследование 5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолилацетата уранила / Д.М.Хоменко, Р.О. Дорошук, О.В. Ващенко, Р.Д. Лампека // Український Хімічний журнал. – 2014. – 80(12). – С. 83–86.
2. Ващенко О.В. Вивчення взаємодії ураніл-йону з етиловим естером 1,2,4-триазолідиоцтової кислоти / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // Доповіді Національної академії наук України. – 2015. – 4. – С. 99–104.
3. Ващенко О. Синтез та дослідження уранільного комплексу з дианіоном 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазолу / О. Ващенко, Д. Хоменко, Р. Дорошук, Р. Лампека // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2015. – 1(51). – С. 11–13.
4. Vashchenko O.V. New coordination compounds of uranyl ion with 3-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole and its derivatives: synthesis and investigation of spectral properties / O.V. Vashchenko, D.M. Khomenko, R.O. Doroschuk, R.D. Lampeka // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2015. – 3(2). – P. 109–114.
5. Vashchenko O. Crystal structure of aqua-(nitrate- O)dioxido{2-[3-(pyridin-2-yl-N)-1H-1,2,4-triazol-5-yl-N4]phenolato-O}uranium(VI) acetonitrile monosolvate monohydrate / O. Vashchenko, I. Raspertova, V. Dyakonenko, S. Shishkina, D. Khomenko, R. Doroschuk, R. Lampeka // ActaCryst. - 2016. – E72. – P. 111–113.
6. Ващенко А.В. Строение и люминесцентные свойства комплексов уранил-иона с производными 3-(2-гидроксифенил)-5-(2-пиридил)-1,2,4-триазола / А.В. Ващенко, Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорошук, О.В. Севериновская, В.С. Старова, В.В. Трачевский, Р.Д. Лампека // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2016. – 52(1). – С. 34–39.
7. Хоменко Д.Н. Синтез и исследование новых производных 1,2,4-триазолилуксусных кислот / Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорошук, А.В. Ващенко,

- Р.Д. Лампека // Химия гетероциклических соединений. – 2016. – 52(6). – С. 402–408.
8. Ващенко О. Дослідження взаємодії ураніл-іону з естерами 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот / О. Ващенко, І. Росомаха, Д. Хоменко, Р. Дорошук, Р. Лампека // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2016. – 52. – С. 20–24.
  9. Ващенко О.В. Дослідження взаємодії естерів 5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-політриазолілоцтових кислот з ураніл-іоном / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, І.В. Распертова, Р.Д. Лампека // Доповіді Національної академії наук України. – 2017. – 3. – С. 56–62.
  10. Ващенко О.В. Синтез та дослідження координаційних сполук ураніл-іону з похідними 1,2,4-триазолу / О. В. Ващенко // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (ХКЧ'14), 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна. – Харків, Україна. – 2014. – С. 33.
  11. Павливская Ю.А. Флуоресцентные свойства комплексов уранила с производными 1,2,4-триазола / Ю.А. Павливская, А.В. Ващенко // Київська конференція з Аналітичної хімії: сучасні тенденції 2014, 9-12 червня 2014 року: тези доповідей – КНУ ім. Т. Шевченка. – Київ, Україна. – 2014 – С. 58.
  12. Ващенко О.В. Синтез та дослідження координаційних сполук ураніл-іону з похідними 1,2,4-триазолу / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // XIX Українська конференція неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня 2014 р.: збірник тез доповідей. – Одеса, Україна. – 2014. – С. 33.
  13. Ващенко О.В. Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей координаційних сполук ураніл-іону з похідними 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолів / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // VII всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015" (ХКЧ'15), 20-22 квітня, тези доповідей. – Харків, Україна. – 2015. – С. 20.

14. Ващенко О.В. Синтез та дослідження нових сполук класу 1,2,4-триазолілоцтових кислот / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // Матеріали VI Української конференції “Домбровські хімічні читання-2015”, 22-25 вересня 2015 року, м.Чернівці, Україна. – 2015.–С. 106.
15. Ващенко О.В. Синтез нових координаційних сполук ураніл-іону на основі похідних 1,2,4-триазолу / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // Шістнадцята Міжнародна Конференція Студентів та Аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 20-22 травня 2015 року, Збірка тез доповідей. – Київ, Україна. – 2015. – С. 7.
16. Павлівська Ю.А. Комплекси уранілу з похідними 1,2,4-триазолу як люмінесцентні біомаркери / Ю.А. Павлівська, А.В. Ващенко, В.С. Старова // Шістнадцята Міжнародна Конференція Студентів та Аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 20-22 травня 2015 року, Збірка тез доповідей. – Київ, Україна. – 2015. – С. 60.
17. Ващенко О.В. Синтез та дослідження нових координаційних сполук ураніл-іону на основі похідних 2-дигідроксифеніл-1,2,4-триазолів / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання”, 24-27 травня 2015 р. – Львів, Україна. – 2015. – С. 78.
18. Vaschenko O.V. Synthesis and study of new coordination compounds of uranyl ion with 1,2,4-triazole derivatives / O.V. Vaschenko, D.M. Khomenko, R.O. Doroschuk, R.D. Lampeka // VIII<sup>th</sup> International chemistry conference “Kyiv-Toulouse”, 1-4 June 2015. – Toulouse, France. – 2015. – P. 120.
19. Vashchenko O.V. Synthesis and study of coordination compounds of uranyl ion with 1,2,4-triazole derivatives / O.V. Vaschenko // XVIII Наукова молодіжна конференція “Проблеми та досягнення сучасної хімії” ЗБІРНИК ТЕЗ ДОПОВІДЕЙ, Київ, ТОВ НВП “Інтерсервіс”, 17-20 травня 2016 р. – Одеса, Україна. – 2016. – С. 22.
20. Ващенко О.В. Координаційні сполуки ураніл-іону на основі похідних 1,2,4-триазолу / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека //

Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 18-20 травня 2016 року, збірка тез доповідей. – Київ, Україна. – С. 10.

21. Vaschenko O.V. Synthesis and study of new coordination compounds of uranyl ion with 1,2,4-triazole derivatives / O.V. Vaschenko, D.M. Khomenko, R.O. Doroschuk, R.D. Lampeka // IX<sup>th</sup> International Chemistry Conference “Kyiv-Toulouse” dedicated to the 100<sup>th</sup> anniversary of Fedir Babichev. Materials of reports and performances. 4-9 june 2017. – Kyiv, Ukraine. – 2017. – P. 116.
22. Greenwood N., Earnshaw A. Chemistry of the elements / Butterworth-Heinemann, 1997. – P. 1600.
23. Zhang Z. Application of Relativistic Quantum Chemistry to the Electronic Energy Levels of the Uranyl Ion / Z. Zhang, R.M. Pitzer // J. Phys. Chem. A. – 1999. Vol. 103. – P. 6880–6886.
24. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Химия тория, урана, плутония: учебное пособие / Томск: Изд. ТПУ, 2010. – 147с.
25. Clark D. L. Actinide Carbonate Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry / D.L. Clark, D.E. Hobart, M.P. Neda // Chem. Rev. – 1995. – Vol. 95. – P. 25–48.
26. Давыдов Ю.П. Основы радиохимии / Минск, "Вышэйшая школа", 2014. – 317 с.
27. Vercouter T. Stabilities of the Aqueous Complexes Cm(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup> and Am(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup> in the Temperature Range 10–70 °C / T. Vercouter, P. Vitorge, B. Amekraz, [et al.] // Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 44. – P. 5833-5843.
28. Kalmykov S. N. Mixed Ca<sup>2+</sup>/UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> complex formation at different ionic strengths / S. N. Kalmykov, G. R. Choppin // Radiochim. Acta. – 2000. – Vol. 88. – P. 603–608.
29. Rai D. Solubility of (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in H<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>-OH<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-H<sub>2</sub>O and Its Comparison to the Analogous PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> System / D. Rai, Y.X. Xia, L.F. Rao, [et al.] // Solution Chem. – 2005. – Vol. 34. – P. 469–498.
30. Tian G. Effect of Temperature on the Complexation of Uranium(VI) with

- Fluoride in Aqueous Solutions / G. Tian, L. Rao // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48(14). – P. 6748–6754.
31. Altmaier M. / Recent Advances in Aqueous Actinide Chemistry and Thermodynamics / M. Altmaier, X. Gaona, T. Fangha // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113. – P. 901–943.
  32. Бекман И.Н. Радиохимия. Том II. Радиоактивные элементы: учебное пособие / М.: Издатель Мархотин П. Ю., 2014. – 400 с.
  33. Jones M.B. Recent Developments in Synthesis and Structural Chemistry of Nonaqueous Actinide Complexes / M. B. Jones, A. J. Gaunt // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113(2). – P. 1137–1198.
  34. Fox A.R. Towards uranium catalysts / A.R. Fox, S.C. Bart, K. Meyer, C.C. Cummins // *Nature.* – 2008. – Vol. 455. – P. 341–349.
  35. John G. H. Dimeric uranyl complexes with bridging perhenates / G. H. John, I. May, M.J. Sarsfield, [et al.] // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 1603–1610.
  36. Kapoor R. N. (Chloromethyl)diphenylphosphine Oxide Complexes of Tin and Uranium. / R.N. Kapoor, F. Cervantes-Lee, K.H. Pannell // *J. Mex. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 51. – P. 122–128.
  37. Kannana S. Extraction and coordination studies of carbamoyl methyl sulfoxide (CMSO) with uranyl bis ( $\beta$ -diketonates). Synthesis and molecular structure of  $[\{UO_2(DBM)_2\}_2C_6H_5CH_2SOCH_2CONHC_6H_5]$  / S. Kannana, K.V. Chettya, A. Usmanb, H.K. Fun // *Polyhedron.* – 2007. – Vol. 26(7). – P. 1383–1387.
  38. Deb S.B. Synthesis and structural studies of a bis(carbamoyl methyl) sulfoxide complex of uranyl nitrate / S.B. Deb, S. Kannan, M.G.B. Drew // *J. Coord. Chem.* – 2010. – Vol. 63. – P. 3620–3626.
  39. Kannan S. Synthesis, structural and emission studies of a bis (carbamoyl methyl) sulfone complex of uranyl nitrate / S. Kannan, S.B. Deb, M.G.B. Drew // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – 14. – P. 225–227.
  40. Sharova E.V. Complexation of N-alkyl(aryl)- and N,N-dialkylcarbamoyl methylphosphine oxides with the f-elements / E.V. Sharova, O.I. Artyushin, Yu.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, M.P. Passechnik, I. L. Odinets // *Russian*

- Chemical Bulletin, International Edition. – 2008. –57(9). – P. 1890–1896.
41. Ansari S.A. Chemistry of Diglycolamides: Promising Extractants for Actinide Partitioning / S.A. Ansari, P. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda // Chem. Rev. – 2012. – 112. P. – 1751–1772.
  42. Kannan S. Lanthanum(III) and Uranyl(VI) Diglycolamide Complexes: Synthetic Precursors and Structural Studies Involving Nitrate Complexation / S. Kannan, M.A. Moody, C.L. Barnes, P.B. Duval // Inorg. Chem. – 2008. – Vol. 47. – P. 4691–4695.
  43. Deb S.B. Uranyl(VI) and lanthanum(III) thio-diglycolamides complexes: Synthesis and structural studies involving nitrate complexation / S.B. Deb, J.S. Gamare, S. Kannan, M.G.B. Drew // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28. – P. 2673–2678.
  44. Sopo H. Uranyl ion complexes with aminoalcoholbis(phenolate) [O,N,O,O'] donor ligands / H. Sopo, J. Sviili, A. Valkonen, R. Sillanpää // Polyhedron. – 2006. – Vol. 25. – P. 1223–1232.
  45. Sopo H. Uranyl ion complexes with long chain aminoalcoholbis(phenolate) // Polyhedron. – 2007. Vol. 26. – P. 184–196.
  46. Wichmann O. Uranyl(VI) complexes with a diaminobisphenol from eugenol and N-(2-aminoethyl)morpholine: Syntheses, structures and extraction studies / O. // Polyhedron. – 2011. – Vol. 30. – P. 477–485.
  47. Sturzbecher-Hoehne M. Solution thermodynamic evaluation of hydroxypyridinonate chelators 3,4,3-LI(1,2-HOPO) and 5-LIO(Me-3,2-HOPO) for UO<sub>2</sub>(VI) and Th(IV) decorporation / M. Sturzbecher-Hoehne, G.J.-P. Deblonde, R.J. Abergel // Radiochimica Acta. – 2013. – Vol. 101(6). – P. 359–366.
  48. Ni C. Uranyl sequestration: synthesis and structural characterization of uranyl complexes with a tetradentate methylterephthalamide ligand / C. Ni, D.K. Shuh, K.N. Raymond // Chem. Commun. – 2011. – Vol. 47. – P. 6392–6394.

49. Szigethy G. Influence of Linker Geometry on Uranyl Complexation by Rigidly Linked Bis(3-hydroxy-N-methyl-pyridin-2-one) / G. Szigethy, K.N. Raymond // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49(14). – 6755–6765.
50. Szigethy G. Designing the ideal uranyl ligand: a sterically-induced speciation change in complexes with thiophene-bridged, bis(3-hydroxy-N-methyl-pyridin-2-one) / G. Szigethy, K.N. Raymond // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48(24). – P. 11489–11491.
51. Szigethy G. Hexadentate Terephthalamide(bis-hydroxypyridinone) Ligands for Uranyl Chelation: Structural and Thermodynamic Consequences of Ligand Variation / G. Szigethy, K.N. Raymond // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 7942–7956.
52. Masci B. Versatility of {M(30-crown-10)} (M5 K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) as a guest in UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> complexes of [3.1.3.1]- and [3.3.3]homooxalixarenes / B. Masci, P. Thuery // *CrystEngComm.* – 2007. – Vol. 9. – P. 582–590.
53. Araki K. Super Uranophile, Water-Soluble Calixarenes: Their Metal Complexes, Stability Constants and Selective Reactivity to Uranyl Ion / K. Araki, N. Hashimoto, H. Otsuka, T. Nagasaki // *Anal. Sci.* – 1999. – Vol. 15(12). – P. 1207–1213.
54. Lu Q. The selective detection of uranium(VI) on a microchip using a derivatized 4-sulfonic calix[6]arene / Q. Lu, J.H. Callahan, G.E. Collins // *Chem. Commun.* – 2000. – P. 1913–1914.
55. Kushwaha S. Fluorescent Uranyl Ion Lidded Cucurbit[5]uril Capsule / S. Kushwaha, S.A. Rao, P.P. Sudhakar // *Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 51. – P. 267–273.
56. Bharara M.S. Novel Dinuclear Uranyl Complexes with Asymmetric Schiff Base Ligands: Synthesis, Structural Characterization, Reactivity, and Extraction Studies / M.S. Bharara, K. Strawbridge, J.Z. Vilsek, [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P. 8309–8315.
57. Hazra S. Synthesis, molecular and supramolecular structure, spectroscopy and electrochemistry of a dialkoxo-bridged diuranyl(VI) compound / S. Hazra,

- S. Majumder, M. Fleck, S. Mohanta // *Polyhedron*. – 2008. – Vol. 27. – P. 1408–1414.
58. Fleck M. Syntheses, structures, and electrochemistry of a dinuclear compound and a mononuclear–mononuclear cocrystalline compound of uranyl(VI) / M. Fleck, S. Hazra, S. Majumder, S. Mohanta // *Cryst. Res. Technol.* – 2008. – Vol. 43(11). – P. 1220–1229.
59. Bharara M. S. Hydroxy- and alkoxy-bridged dinuclear uranyl–Schiff base complexes: hydrolysis, transamination and extraction studies / M.S. Bharara, K. Heflin, S. Tonks, [et al.] // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 2966–2973.
60. Kannappan R. Separation of actinides and lanthanides: Synthesis and molecular structure of a new di-*l*-phenoxo-bridged dinuclear bis(dioxouranium(VI)) complex / R. Kannappan [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 359. – P. 334–338.
61. Asadi Z. Synthesis, X-ray crystallography, thermal studies, spectroscopic and electrochemistry investigations of uranyl Schiff base complexes / Z. Asadi, M. R. Shorkaei // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2013. – Vol. 105. P. 344–351.
62. Azam M. Novel uranyl(VI) complexes incorporating propylene-bridged salen-type  $N_2O_2$ -ligands: a structural and computational approach / M. Azam, S. I. Al-Resayes, G. Velmurugan, [et al.] // *Dalton Trans.* – 2015. – Vol. 44. – P. 568–577.
63. Wu X. Synthesis and characterization of 2-quinoxalinol Schiff-base metal complexes / X. Wu, M.S. Bharara, T.H. Bray, [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 362(6). – P. 1847–1854.
64. Cametti M. Recognition of Li by a Salophen- $UO_2$  Homodimeric Complex / M. Cametti, L. Ilander, K. Rissanen // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48. – P. 8632–8637.
65. Ion A.C. Synthesis and characterization of 2-quinoxalinol Schiff-base metal complexes / A.C. Ion, I. Ion, C. Luca, // *Rev. Roum. Chim.* – 1997. – Vol. 42(3). – P. 251–253.
66. Ion A. C. Characteristics of Fluoride-Selective Electrode with Uranyl Salophen

- Receptors in Aqueous Solutions / A. C. Ion, I. Ion, M. M. G. Antonisse, [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2001. – Vol. 71(2). – P. 159–161.
67. Cametti M. Specific recognition of fluoride anion using a metallamacrocycle incorporating uranyl-salen unit / M. Cametti, A. Dalla Cort, L. Mandolini, [et al.] // New J. Chem. – 2008. – Vol. 32. – P. 1113–1116.
68. Dalla Cort A. Anion Recognition in Water with Use of a Neutral Uranyl-salophen Receptor / A. Dalla Cort, G. Forte, L. Schiaffino // J. Org. Chem. – 2011. – 76. – P.7569–7572.
69. Shebl M. Preparation, spectral characterization and antimicrobial activity of binary and ternary Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ce(III) and UO<sub>2</sub>(VI) complexes of a thiocarbohydrazone ligand / M. Shebl, S.M.E. Khalil, F.S. Al-Gohani // Journal of Molecular Structure. – 2010. – 980. – P.78–87
70. Takao K. X-ray Absorption Fine Structures of Uranyl(V) Complexes in a Nonaqueous Solution / K. Takao // J. Fac. Sci.Tech., Seikei Univ. – 2011. – Vol. 48(2). – P. 53–58.
71. Takao K. Molecular Structure and Electrochemical Behavior of Uranyl(VI) Complex with Pentadentate Schiff Base Ligand: Prevention of Uranyl(V) Cation-Cation Interaction by Fully Chelating Equatorial Coordination Sites / K. Takao, M. Kato, S. Takao, [et al.] // Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 49. – P. 2349–2359.
72. Jeazet H.B.T. Uranyl(VI) binding by bis(2-hydroxyaryl)diimine and bis(2-hydroxyaryl)diamine ligand derivatives. Synthetic, X-ray, DFT and solvent extraction studies / H.B.T. Jeazet, K. Gloe, T. Doert, [et al] // Polyhedron. – 2015. – Vol. 103. – P. 198–205.
73. Duval P. B. Convenient syntheses of uranyl(VI) cis-dihalide complexes as anhydrous starting materials / P. B. Duval, S. Kannan, C. L. Barnes // Inorg. Chem. Commun. – 2006. – Vol. 9. – P. 426–428.
74. Kannan S. Coordination and extraction studies of an unexplored bi-functional ligand, carbamoyl methyl pyrazole (CMPz) with uranium(VI), lanthanum(III) and cerium(III) nitrates / S. Kannan, J.S. Gamare, K.V. Chetty, M.G.B. Drew // Polyhedron. – 2007. – Vol. 26(14). – P. 3810–3816.

75. Backa D. F. Complexes of vanadyl and uranyl ions with a benzoxazole derivative: Synthesis, structural features and remarks on luminescence properties / D.F. Backa, G.M. de Oliveiraa, M.A. Ballina, V.A. Corbellinib // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – Vol. 363(4). – P. 807–812.
76. Khalil S.M.E. Synthesis, Spectroscopic and Magnetic Studies on Metal Complexes of 5- Methyl-3-(2-Hydroxyphenyl)Pyrazole / S.M.E. Khalil // *J. Coord. Chem.* – 2003. – Vol. 56(12). – P. 1013–1024.
77. Berthet J.-C. Sterically Congested Uranyl Complexes with Seven-Coordination of the  $\text{UO}_2$  Unit: the Peculiar Ligation Mode of Nitrate in  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{Rbtp})]$  Complexes / J.-C. Berthet, P. Thuéry, J.-P. Dognon, [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – P. 6850–6862.
78. Berthet J.-C. First 5f-element complexes with the tetradentate BTBP ligand. Synthesis and crystal structure of uranyl(VI) compounds with  $\text{CyMe}_4\text{BTBP}$  / J.-C. Berthet, P. Thuéry, M. R. S. Foreman, M. Ephritikhine / *Radiochim. Acta.* – 2008. – Vol. 96. – P.189–197.
79. Бекман И.Н. Уран. Учебное пособие. / Москва: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Кафедра радиохимии, 2009. – 300 с.
80. Roundhill D.M. Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes / Plenum, New York, USA (1994).
81. Thangavelu S.G. Synthesis, Structures, and Luminescent Properties of Uranyl Terpyridine Aromatic Carboxylate Coordination Polymers / S.G. Thangavelu, M.B. Andrews, S.J.A. Pope, [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 2060–2069.
82. Zhang Y. Uranium(VI) complexes with isonicotinic acid: from monomer to 2D polymer with unique U–N bonding / Y. Zhang, I. Karatchevtseva, J.R. Price, [et al.] // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 33249–33253.
83. Mihalcea I. Six-Fold Coordinated Uranyl Cations in Extended Coordination Polymers / I. Mihalcea, N. Henry, T. Bousquet, [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – Vol. 12. – P. 4641–4648.

84. Moulin C. Coordination and extraction studies of an unexplored bi-functional ligand, carbamoyl methyl pyrazole (CMPz) with uranium (VI), lanthanum (III) and cerium (III) nitrates / C. Moulin, P. Decambox, L. Trecani // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – Vol. 321 – P. 121–126.
85. Meinrath G. Spectroscopic study of the uranyl hydrolysis species  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  / G. Meinrath, Y. Kato, Z. Yoshida / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1993. – Vol. 174. – P. 299–314.
86. Kumar S. Ligand sensitized luminescence of uranyl by benzoic acid in acetonitrile medium: A new luminescent uranyl benzoate specie / S. Kumar, S. Maji, M. Joseph, K. Sankaran // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2015. – Vol. 138. – P. 509–516.
87. van Axel Castelli V. New Insight into the Mechanism of the Conjugate Addition of Benzenethiol to Cyclic and Acyclic Enones and of the Corresponding Uranyl-Salophen-Catalysed Version / V. van Axel Castelli, A. D. Cort, L. Mandolini, [et al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – P. 627–633.
88. van Axel Castelli V. Supramolecular Catalysis of 1,4-Thiol Addition by Salophen-Uranyl Complexes / V. van Axel Castelli, A. Dalla Cort, L. Mandolini // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120. – P. 12688–12689.
89. Cort A.D. Exclusive transition state stabilization in the supramolecular catalysis of Diels–Alder reaction by a uranyl salophen complex / A. D. Cort, L. Mandolini, L. Schiaffino // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 3867–3869.
90. Cort A.D. The Role of Attractive van der Waals Forces in the Catalysis of Michael Addition by a Phenyl Decorated Uranyl-Salophen Complex / A. D. Cort, L. Mandolini, L. Schiaffino // *J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73. P. 9439–9442.
91. Naeimi H. Highly regioselective conversion of epoxides to  $\beta$ -hydroxy nitriles using metal(II) Schiff base complexes as new catalysts under mild conditions / H. Naeimi, A. Karshenas // *Polyhedron.* – 2013. – Vol. 49. – P. 234–238.
92. Ciogli A. Enantiomerization of Chiral Uranyl-Salophen Complexes via Unprecedented Ligand Hemilability: Toward Configurationally Stable Derivatives / A. Ciogli, A.D. Cort, F. Gasparini, [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2008.

- Vol. 73. – P. 6108–6118.
93. Cort A.D. Evaluation of Chiral Recognition Ability of a Novel Uranyl–Salophen-Based Receptor: An Easy and Rapid Testing Protocol / A.D. Cort, J. I.M. Murua, C. Pasquini, [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol. 10(13). – P. 3301–3307.
  94. Li X.-L. Density functional theory investigation of nonsymmetrically substituted uranyl–salophen complexes / X.-L. Li, J. Luo, Y.-W. Lin, [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2016. – Vol. 307(1). – P. 407–417.
  95. Finkel M.P. Relative biological effectiveness of radium and other alpha emitters in CF No. 1 female mice / M.P. Finkel // *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* – 1953. – Vol. 83. – P. 494–498.
  96. Taylor D.M. The bioinorganic chemistry of actinides in blood / // *J. Alloy. Compd.* – 1998. – P.271–273.
  97. Ansoborlo E. Actinide speciation in relation to biological processes / E. Ansoborlo, O. Prat, P. Moisy, [et al.] // *Biochimie.* – 2006. – 88(11). – P.1605–1618.
  98. Michon J. Determinations of Uranium(VI) Binding Properties with some Metalloproteins (Transferrin, Albumin, Metallothionein and Ferritin) by Fluorescence Quenching / J. Michon, S. Frelon, C. Garnier, F. Coppin / *J. Fluoresc.* – 2010. – 20. – P.581–590.
  99. Back D.F. Chelation of  $\text{UO}_2^{2+}$  by vitamin B<sub>6</sub> complex derivatives: Synthesis and characterization of  $[\text{UO}_2(\beta\text{-pyracinide})_2(\text{H}_2\text{O})]$  and  $[\text{UO}_2(\text{Pyr}_2\text{en})\text{DMSO}]\text{Cl}_2$  { $\text{Pyr}_2\text{en} = \text{N,N}'\text{-ethylenebis (pyridoxylidene-iminato)}$ }. A useful modeling of assimilation of uranium by living beings / D.F. Back, G.M. de Oliveira, E.S. Lang // *J. Inorg. Biochem.* – 2006. – Vol. 100. – P. 1698–1704.
  100. Back D. F. Chelation of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{Th}^{\text{IV}}$  by  $\text{N,N}'\text{-bis(pyridoxylideneiminato)R}$  ( $\text{R} = \text{n-propyl, diethylamine}$ ), new dianionic Schiff bases derived from vitamin B<sub>6</sub>: Synthesis and structural features of  $[\text{Th}(\text{pyr}_2\text{pen})_2]$  ( $\text{pen} = 1,3\text{-propylendiamine}$ ),  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$  and  $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{dien})]2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{dien} = \text{diethylenetriamine}$ ). Searching further modelings for heavy metals damage inhibition in living beings / D.F. Back, G.M. de Oliveira, J.P. Vargas, [et al.] // *J. Inorg. Biochem.* – 2008. –

- Vol. 102. – P. 666–672.
101. Back D. F. Synthesis of symmetric N,O-donor ligands derived from pyridoxal (vitamin B<sub>6</sub>): DFT studies and structural features of their binuclear chelate complexes with the oxophilic uranyl and vanadyl(V) cations / D.F. Back, G.M. de Oliveira, D. Roman, [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. – 412. – P. 6–14.
  102. Gorden A.E.V. Coordination Chemistry with *f*-Element Complexes for an Improved Understanding of Factors That Contribute to Extraction Selectivity / A.E.V. Gorden, M.A. DeVore, B.A. Maynard // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52(7). – P. 3445–3458.
  103. Joshi J.M. Selective Removal of Uranium from High-Level Waste Solution Employing Tri-*n*-Butyl Phosphate as the Extractant / J.M. Joshi, P. N. Pathak, V. K. Manchanda // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2005. – Vol. 23. – P. 663–675.
  104. Chitnis R.R. Recovery of actinides extracted by Truex solvent from high level waste using complexing agents / R.R. Chitnis, P.K. Watal, A. Ramanujam, [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1999. – Vol. 240. – P. 721–726.
  105. Sasaki Y. Extraction and Mutual Separation of Actinide(III), (IV), (V) and (VI) Ions by N,N'-Dimethyl-N,N'-Dihexyl-3-Oxapentanediamide and Thenoyl-trifluoroacetone / Y. Sasaki, G.R.J. Choppin // *Radioanal. Nucl. Chem.* – 2000. – Vol. 246. – P. 267.
  106. Hudson M.J. New bis (triazinyl) pyridines for selective extraction of americium (III) / M.J. Hudson, C.E. Boucher, D. Braekers, [et al.] // *New J. Chem.* – 2006. – Vol. 30. – P. 1171–1183.
  107. Paiva A.P. Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive wastes / A.P. Paiva; P. Malik / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2004. – 261. – P.485–452.
  108. Sasaki Y. Extraction and mutual separation of actinide (III),(IV),(V) and (VI) ions by N, N'-dimethyl-N, N'-dihexyl-3-oxapentanediamide and thenoyltrifluoroacetone / Y. Sasaki, G. Choppin // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2000. – 246(2). – P.267–273.

109. Modolo G. DIAMEX counter-current extraction process for recovery of trivalent actinides from simulated high active concentrate / G. Modolo, [et al.] // *Separation Science and Technology*. – 2007. – 42(3). – P.439–452.
110. Barbosa S. Calix [4] arenes with CMPO functions at the narrow rim. Synthesis and extraction properties / S. Barbosa, [et al.] // *Journ. Chem. Soc., Perk. Trans.* – 1999. – 2(4). – P.719–724.
111. Matloka K. CMPO-Functionalized C<sub>3</sub>-Symmetric Tripodal Ligands in Liquid/Liquid Extractions: Efficient, Selective Recognition of Pu (IV) with Low Affinity for 3+ Metal Ions / K. Matloka, [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – 46(25). – P.10549–10563.
112. Nilsson M. A review of the development and operational characteristics of the TALSPEAK process / M. Nilsson, K.L. Nash // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2007. – 25. – P.665–701.
113. Shao S.-C. [4-(4-Methylphenyl)-3,5-bis(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole]bis(triphenylphosphine) silver (I) perchlorate / S.-C. Shao, D.-R. Zhu, X.-H. Zhu, [et al.] // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1999. – Vol. 55. – P. 1412–1413.
114. Keij F.S. Synthesis and co-ordination chemistry of a novel dinucleating chelating triazole ligand. The crystal structure of bis- $\mu$ -[4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole-*N'*,  $\mu$ -N1, $\mu$ -N2,*N''*,]-bis[aquachloro-nickel(II)] dichloride tetrahydrate / F.S. Keij, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1984. – P. 2093–2097.
115. Hage R. Synthesis, x-ray structure, and spectroscopic and electrochemical properties of novel heteronuclear ruthenium-osmium complexes with an asymmetric triazolate bridge / R. Hage, J.G. Haasnoot, H.A. Nieuwenhuis, [et al.] // *Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112. – 9245–9251.
116. Gusev A.N. Versatile coordination modes of bis[5-(2-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl]alkanes in Cu(II) complexes / A.N. Gusev, I. Nemeč, R. Herchel, [et al.] // *Dalton Trans.* – 2014. – Vol. 43. – P. 7153–7165.
117. Barmin M.I. Coordination Compounds of Copper(II) with Bis(5-amino-1,2,4-

- triazol-3-yl)alkanes / M.I. Barmin, S.A. Chekrenev, V.P. Kartavykh, V.V. Mel'nikov // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2003. – Vol. 73(3). – P. 482–487.
118. Gusev A.N. Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetonate and bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)propane / A.N. Gusev, M. Hasegawa, T. Shimizu, [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – Vol. 406. – P. 279–284.
119. Gusev A.N. Structural and photophysical studies of europium complexes containing triazole ligands / A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, S.B. Meshkova, [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. – Vol. 387. – P. 321–326.
120. Gusev A.N. Ln(III) complexes of a bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)methane ligand: synthesis, structure and fluorescent properties / A. N. Gusev, M. Hasegawa, G.A. Nishchymenko, [et al.] // *Dalton Trans.* – 2013. – Vol. 42. – P. 6936–6943.
121. Drew M.G.B. Experimental and theoretical studies of a triazole ligand and complexes formed with the lanthanides / M.G.B. Drew, M.J. Hudson, P.B. Iveson, [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – P. 2433–2440.
122. Browne W. R. Electronic Properties, Redox Behavior, and Interactions with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of pH-Sensitive Hydroxyphenyl-1,2,4-triazole-Based Oxovanadium(V) Complexes / W.R. Browne, A.G.J. Ligtenbarg, J.W. de Boer, [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45. – P. 2903–2916.
123. Stucky S. 3,5-Bis(2-hydroxyphenyl)-1H-1,2,4-triazole based ligands –protonation and metal complex formation / S. Stucky, N.J. Koch, U. Heinz, K. Hegetschweiler // *Chemical Papers.* – 2008. – Vol. 62(4). – P. 388–397.
124. Pramanik N. Synthesis and diverse general oxidative cyclization catalysis of high-valent Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(HL) to ubiquitous heterocycles and their chiral analogues with high selectivity / N. Pramanik, S. Sarkar, D. Roy, [et al.] // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 101959–101964.
125. Raspertova I. Bis(methanol-O)dioxido[3,3'-(1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)-diphenolato-3O,N4,O']uranium(VI) methanol monosolvate / I. Raspertova, R. Doroschuk, D. Khomenko, R. Lampeka // *Acta Cryst.* – 2012. – C68. – m61–m63.

126. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиографи / Мир:Москва, 1976.
127. Hage R. Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties and X-ray studies of bis(2,2'-bipyridyl)(3-(2-hydroxy-phenyl)-5-(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole)-ruthenium(II)hexafluorophosphate / R. Hage, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, [et al.] // *Inorg. chim. acta.* – 1990. – Vol. 174. – P. 77–85.
128. Volovel'skii L.N., Knorozova G.V. J. // *Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*. – 1964. – Vol. 34. – P. 343–346.
129. Clickman S.A., Core A.C.J. // *Am. Chem. Soc.* – 1945. – Vol. 67(6). – P. 1012.
130. Г. Брауэр. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т.4: Пер. с нем./ Под ред. Г. Брауэра. / М.:Мир, 1985 – 447 с., ил.
131. Gottlieb H. E. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities / H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman // *J. Org. Chem.* – 1997. – Vol. 62(21). – P. 7512–7515.
132. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data / University of Gottingen, 1996, Germany.
133. Carruthers J.R. A weighting scheme for least-squares structure refinement / J.R. Carruthers, D.J. Watkin // *Acta Cryst.* – 1979. – A35. – P. 698–699.
134. Kiselyov A.S. Design and chemical synthesis of [1,2,4]triazol[1,5-c]pyrimidin-5-yl amines, a novel class of VEGFR-2 kinase inhibitors / A.S. Kiselyov, E.L. Piatnitski Chekler, N.B. Chernisheva, [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – Vol. 50. – P. 3809–3812.
135. Ли Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Пер. с англ. В. М. Демьянович. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – С.
136. Воловенко Ю.М. [et al.]. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков / МБФНП, 2011.
137. Begtrup, M. J. // *Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1976. – Vol. 2. – P. 736–741.
138. Gusev A.N. Structural and photophysical studies on ternary Sm (III), Nd (III), Yb (III), Er (III) complexes containing pyridyltriazole ligands / A.N. Gusev, V.F. Shulgin, S.B. Meshkova, [et al.] // *Polyhedron.* – 2012. – Vol. 47(1). –

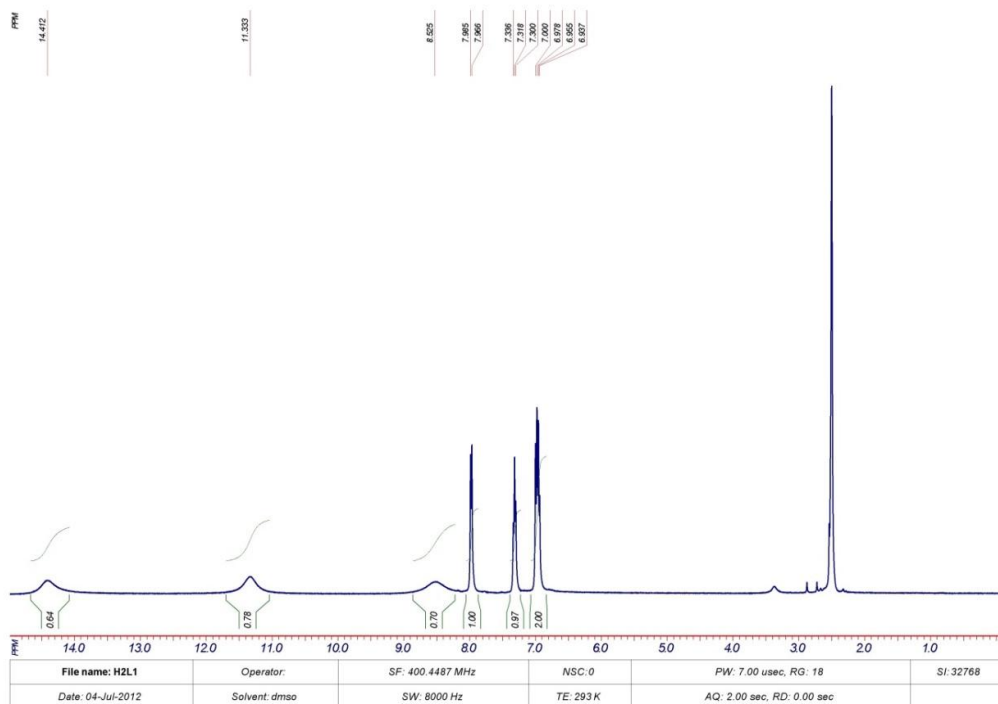
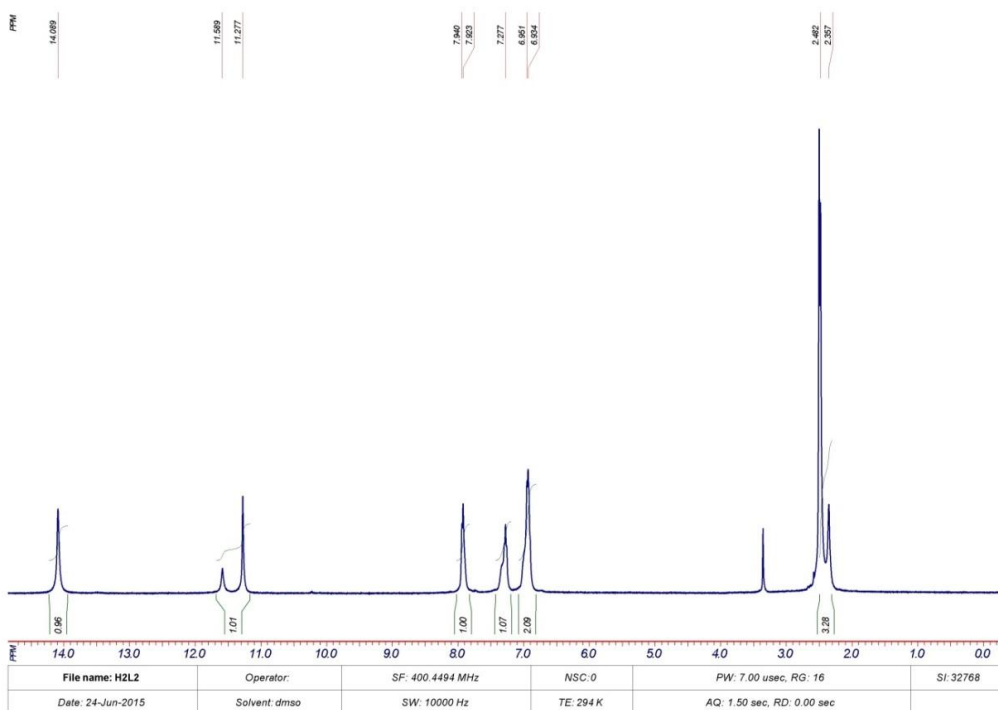
- P. 37–45.
139. Passaniti P. Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of mononuclear and dinuclear bis(bipy)ruthenium(II) complexes containing dimethoxyphenyl(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole ligands / P. Passaniti, W.R. Browne, F.C. Lynch, [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – P.1740–1746.
  140. Накамото К. ИК—спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер с англ. / М.:Мир. 1991.
  141. Barbero M. Copper- and Phosphane-Free Sonogashira Coupling of Arenediazonium *o*-Benzenedisulfonimides / M. Barbero, S. Cadamuro, S. Dughera / *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 3. – P.598–605.
  142. Hall L.A. Fluorescent Lifetimes of Uranyl Salts at Different Temperatures / L. A. Hall, G. H. Dieke / *J. Opt. Soc. Am.* – 1957. – Vol. 47(12). – P.1092–1096.
  143. Zhang Y. Uranium(VI) coordination polymers with pyromellitate ligand: Unique 1D channel structures and diverse fluorescence / Y. Zhang, M. Bhadbhade, I. Karatchevtseva, [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2015. – 226. – P. 42–49.
  144. Kuntic V.S. Spectrophotometric Investigation of Uranyl (II)– Rutin Complex in 70 Ethanol / V.S. Kuntic, D.L. Malesev, Z.V. Radovic, M.M. Kosanic // *J. Agric. Food Chem.* – 1998. – Vol. 46. – P. 5139–5142.
  145. Havel J. Matrix assisted laser desorption ionization (MALDI) and laser desorption ionization (LDI) mass spectrometry for trace uranium determination: The use of C<sub>60</sub>-fullerene as a matrix / J. Havel, J. Soto-Guerrero // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2005. – Vol. 263(2). – P. 489–492.
  146. Sopo H. Uranyl (VI) complexes of [O, N, O, N']-type diamino-bis(phenolate) ligands: Syntheses, structures and extraction studies / H. Sopo, A. Lehtonen, R. Sillanpaa // *Polyhedron.* – 2008. – Vol. 27. – P. 95–104.
  147. Gatto C. C. / Mono-, Di- and Trinuclear Dioxo Complexes of Uranium Containing Hydrazonato and Azomethine Ligands / C.C. Gatto, E.S. Lang, A. Kupfer, [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – Vol. 630. – P. 1286–1295.

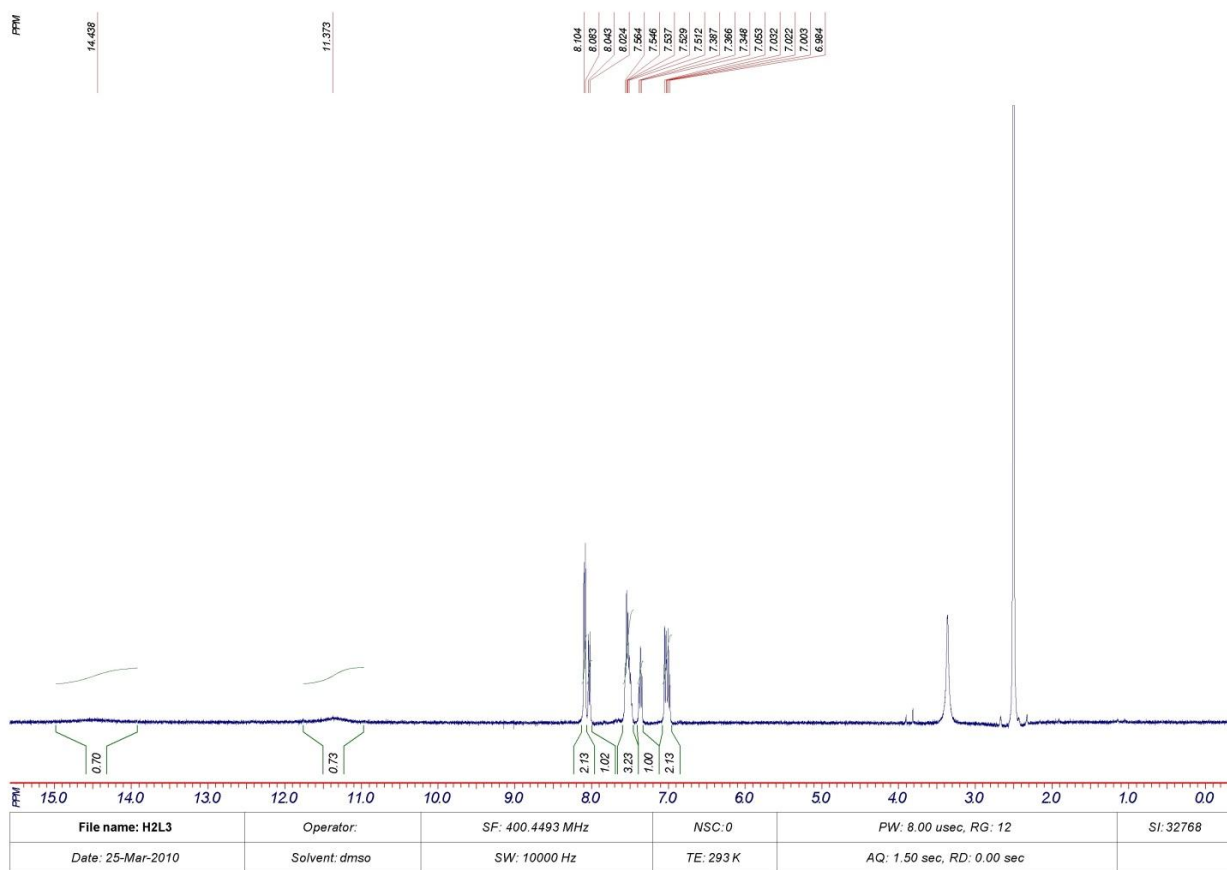
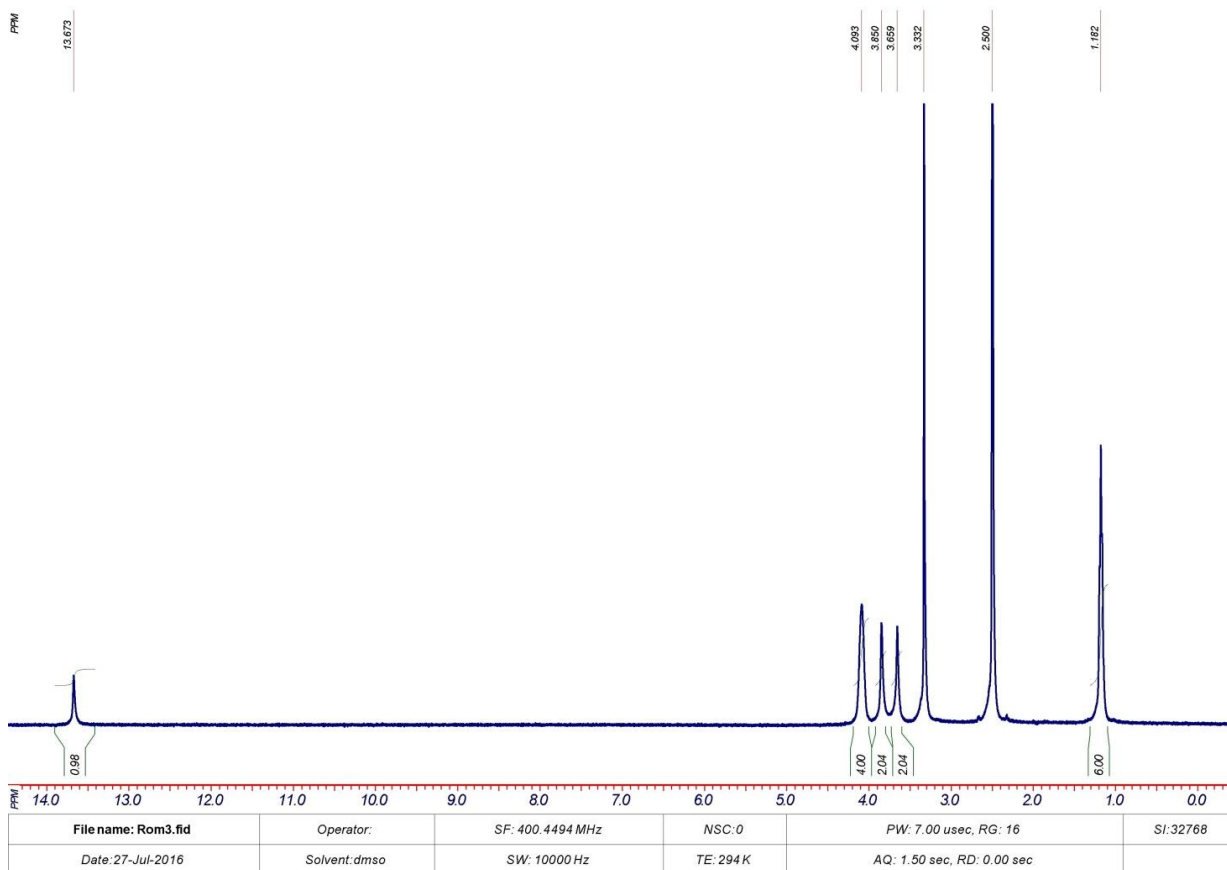
148. Orpen, A. G., Brammer, L., Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G. & Taylor, R. / *Structure Correlation*, edited by H.-B. Burgi & J. D. Dunitz, Vol. 2, pp. 751–858. VCH: Weinheim, 1994.
149. Zakharchenko B.V. New 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives and their palladium (II) complexes / B.V. Zakharchenko, D.M. Khomenko, R.O. Doroshuk, R.D. Lampeka // *Fr-Ukr. J. Chem.* – 2015. – Vol. 3. – P.116–118.
150. Muller K. Structure–Reactivity Relationships in the Hydrogenation of Carbon Dioxide with Ruthenium Complexes Bearing Pyridinylazolato Ligands / K. Muller, Y. Sun, A. Heimermann, F. Menges, [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2013. – Vol. 19. – P. 7825–7834.
151. Casellato U. Uranyl (VI) complexes with [1+1] asymmetric compartmental ligands containing a Schiff base and a crown ether-like chamber / U. Casellato, S.Tamburini, P. Tomasin, P.A. Vigato // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – Vol. 341. – P. 118–126.
152. Maurya R.C. Synthesis and characterization of Mixed-Ligand Complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Sm(III), and U(VI)O<sub>2</sub>, with a Schiff Base Derived from the Sulfa Drug Sulfamerazine and 2,2'-Bipyridine / R.C. Maurya, P. Patel, S. Rajput // *Synt. React. Inorg. Met. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 33. – P. 801–816.
153. Cametti M. Recognition of Alkali Metal Halide Contact Ion Pairs by Uranyl–Salophen Receptors Bearing Aromatic Sidearms. The Role of Cation– $\pi$  Interactions / M. Cametti, M. Nissinen, A.D. Cort, [et al.] // *Jour. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 3831–3837.
154. Hardwick H.C. Structural, spectroscopic and redox properties of uranyl complexes with a maleonitrile containing ligand / H.C. Hardwick, D.S. Royal, M. Helliwell, [et al.] // *Dalton Trans.* – 2011. – Vol. 40. – P. 5939–5952.
155. Sullens T.A. Cation–Cation Interactions between Uranyl Cations in a Polar Open-Framework Uranyl Periodate / T.A. Sullens, R.A. Jensen, T.Y. Shvareva, T.E. Albrecht-Schmitt // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. Vol. – 126. – P. 2676–2677.
156. Borkowski L.A. Crystal Engineering with the Uranyl Cation I. Aliphatic

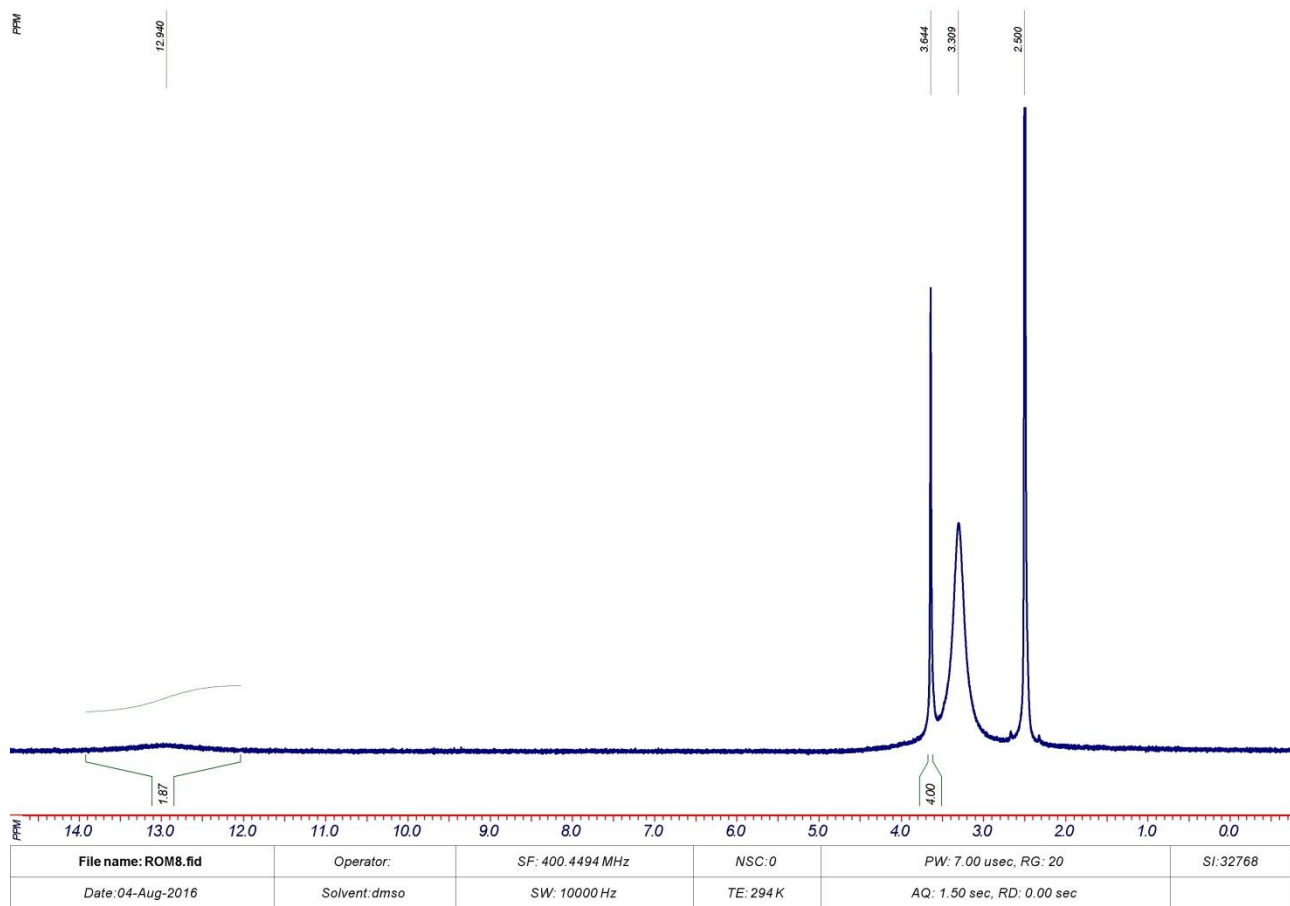
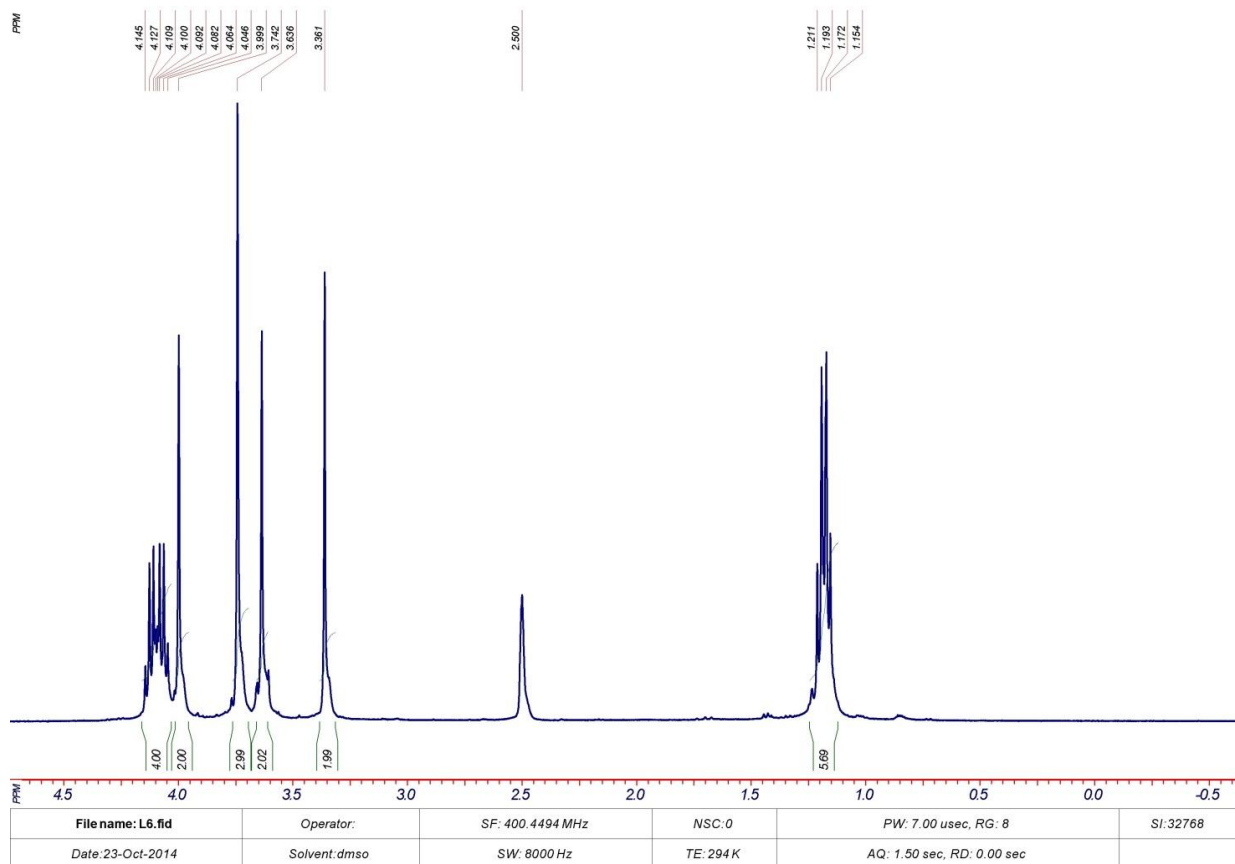
- Carboxylate Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structures, and Fluorescent Properties / L.A. Borkowski, C.L. Cahill // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – Vol. 6(10). – P.2241–2247.
157. Zhai X.-S. Four new dinuclear uranyl complexes based on p- and m-toluic acid: Syntheses, structures, luminescent and photocatalytic properties / X.-S. Zhai, Y.-Q. Zheng, J.-L. Lin, W. Xu. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. – Vol. 423. – P. 1–10.
158. Babij N. R. / NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Industrially Preferred Solvents Used in Process and Green Chemistry / N.R. Babij, E.O. McCusker, G.T. Whiteker, [et al.] // *Org. Process Res. Dev.* – 2016. – Vol. 20(3). – P. 661–667.
159. Yamamoto H. From designer Lewis acid to designer Bronsted acid towards more reactive and selective acid catalysis / H. Yamamoto // *Proc. Jpn. Acad.* – 2008. – Vol. 84. – P.134–146.
160. Hu B. Tetranuclear Zn(II) and mononuclear Ni(II) based coordination polymers derived from a pair of isomeric 1,2,4-triazole ligands 3,5-disubstituted by pyridine and acetate ethyl ester groups / B. Hu, Y-H. Wang, H-F. Qian, Y-X. Peng, W. Huang // *Polyhedron.* – 2016. – Vol. 106. – P.138–143.

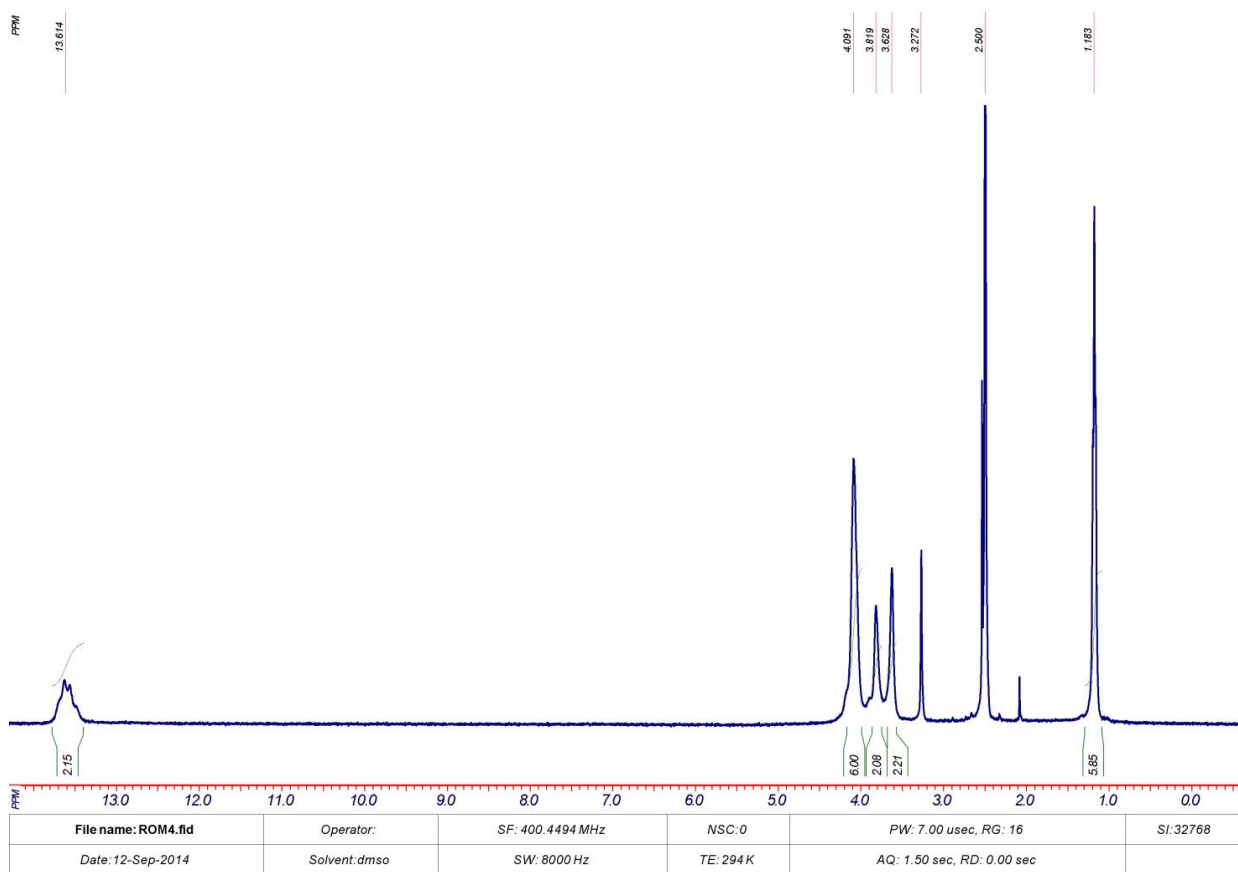
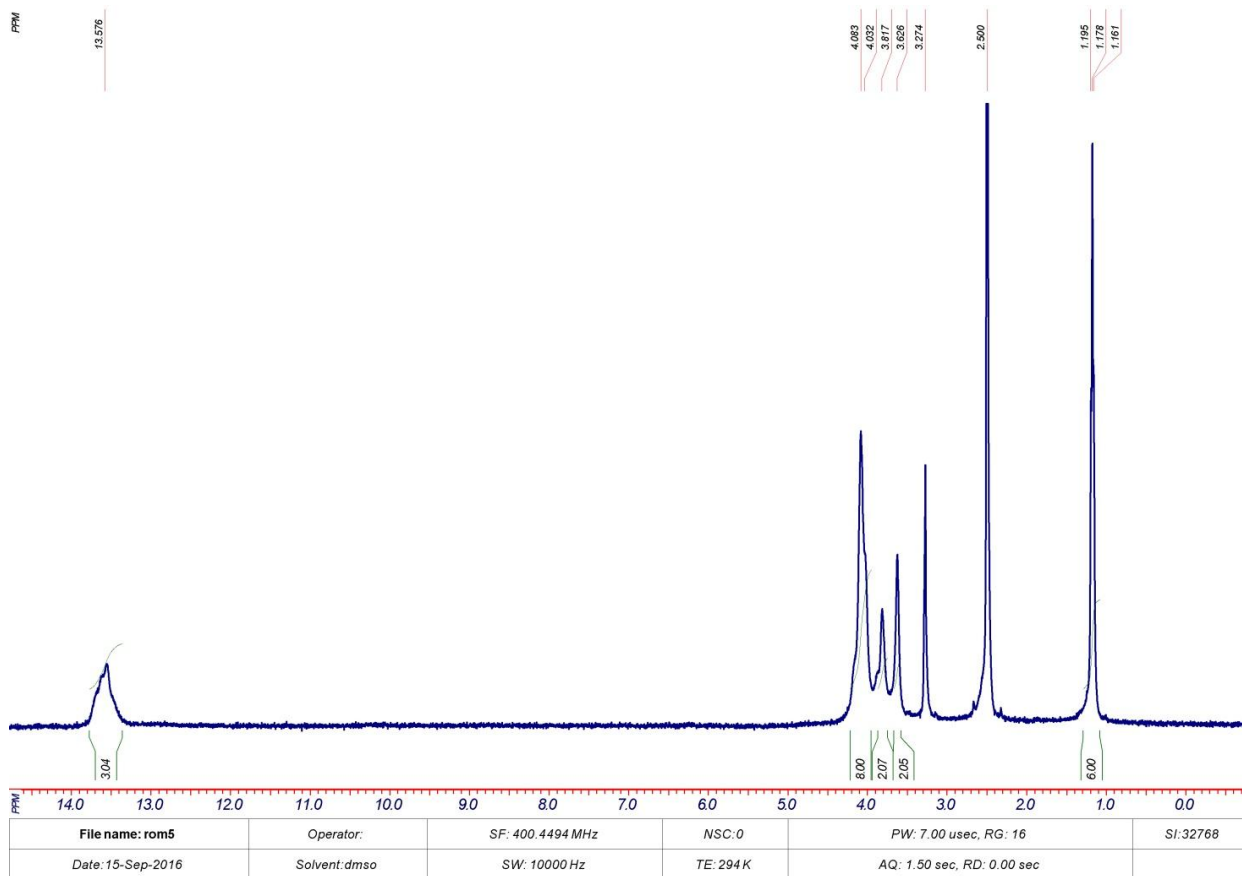
## ДОДАТОК А

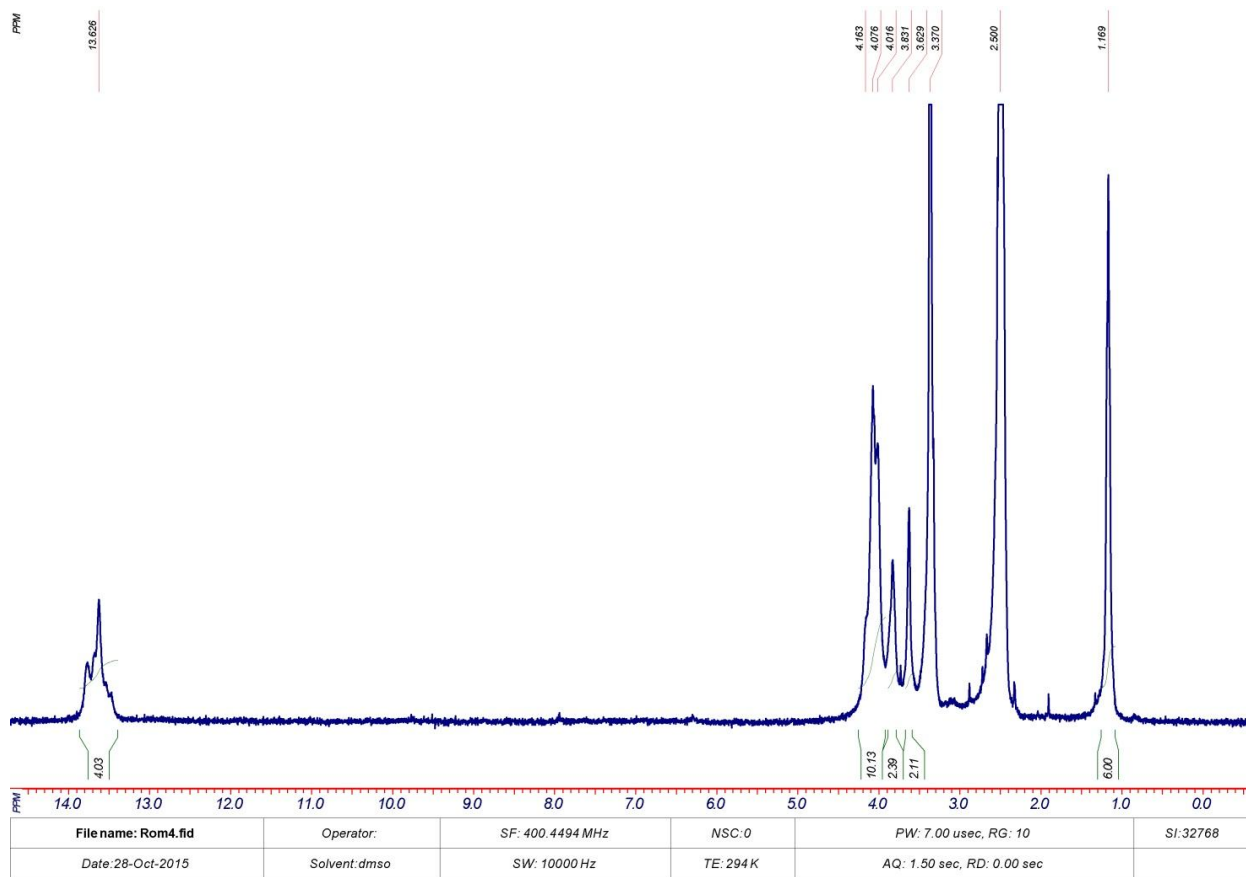
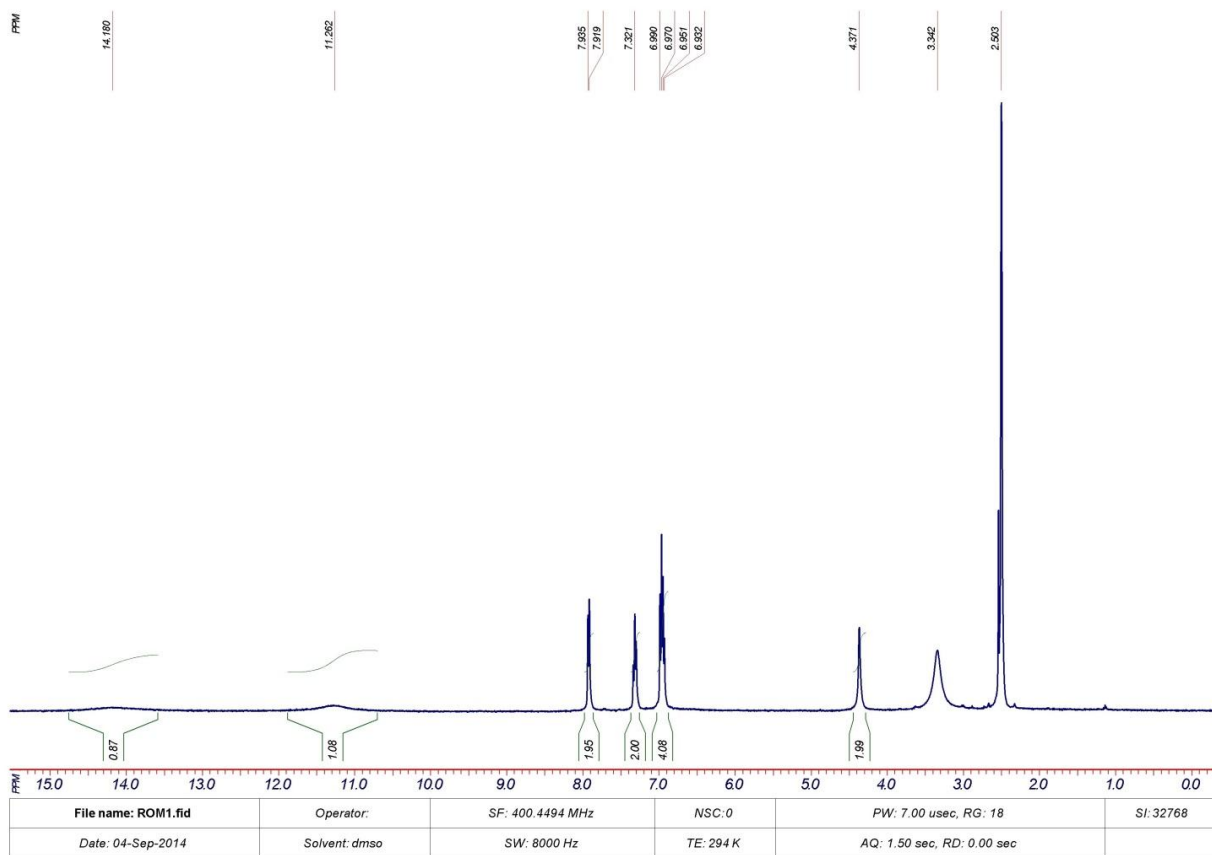
$^1\text{H}$  ЯМР спектри лігандів  $\text{H}_n\text{L}^{1-34}$  та комплексів уранілу з лігандами  $\text{H}_n\text{L}^{1-10,16-21, 24-32}$ ;  
 $^{13}\text{C}$  ЯМР спектри лігандів  $\text{H}_n\text{L}^{1-5,9,10,24,25,27,28}$  та комплексів уранілу з лігандами  
 $\text{H}_n\text{L}^{1-5,9,10,24,25,28}$  ( $n=0-6$  див. перелік умовних скорочень та позначень на стор. б)

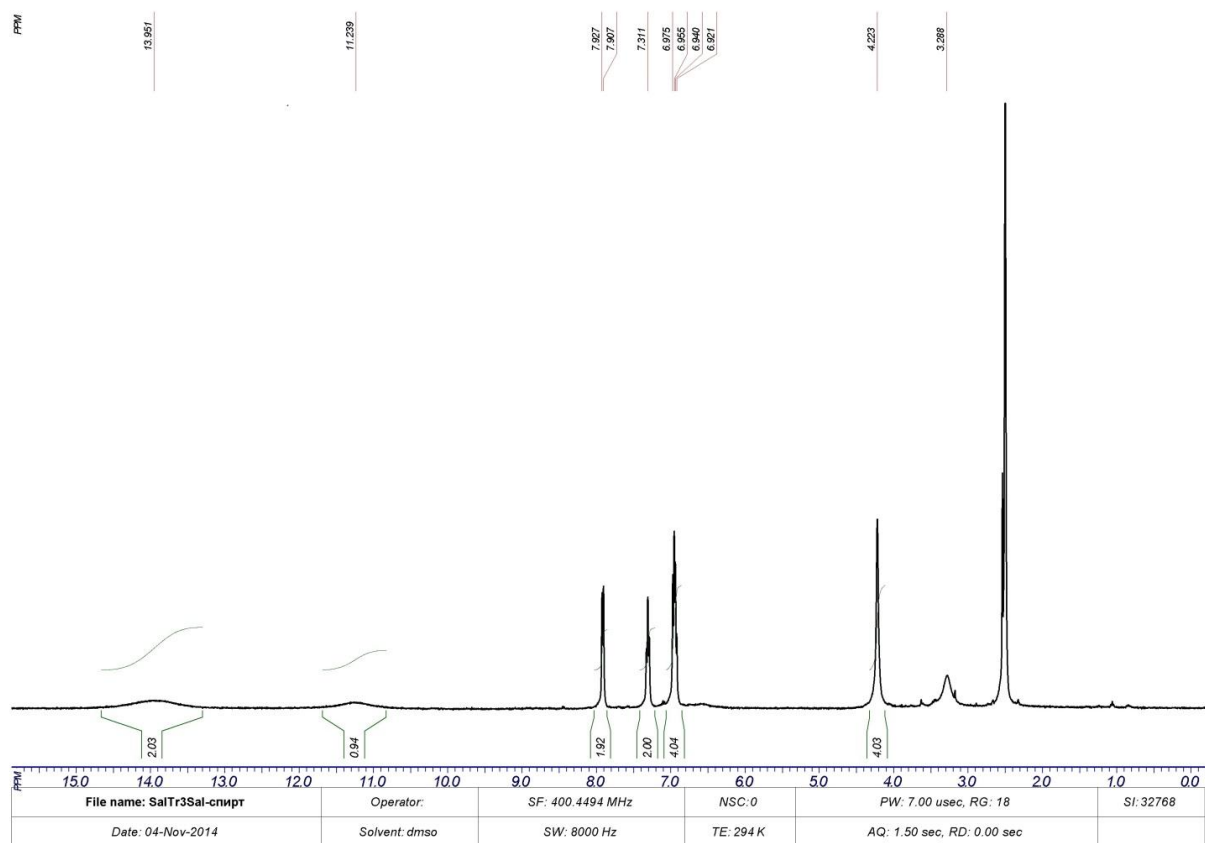
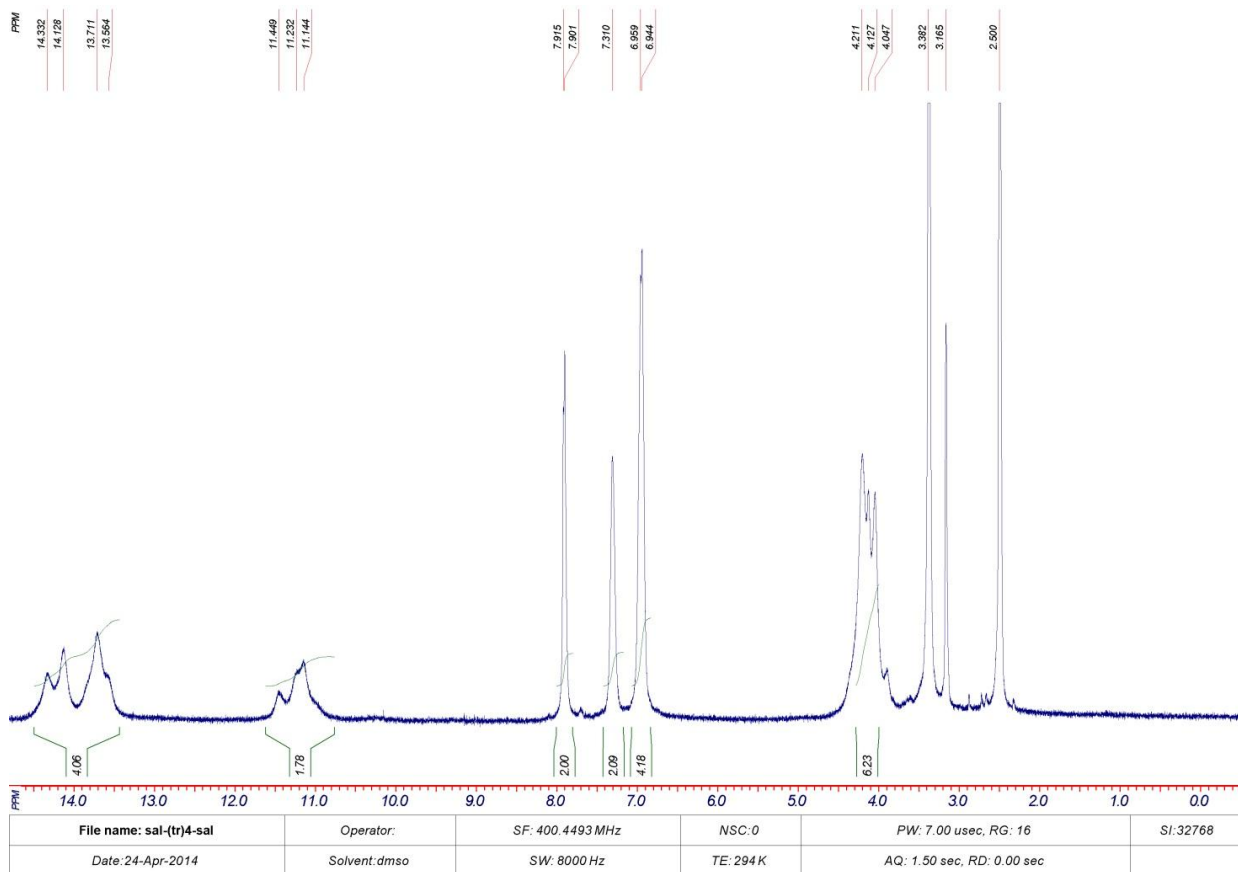
Рис. Д1.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^1$ .Рис. Д2.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^2$ .

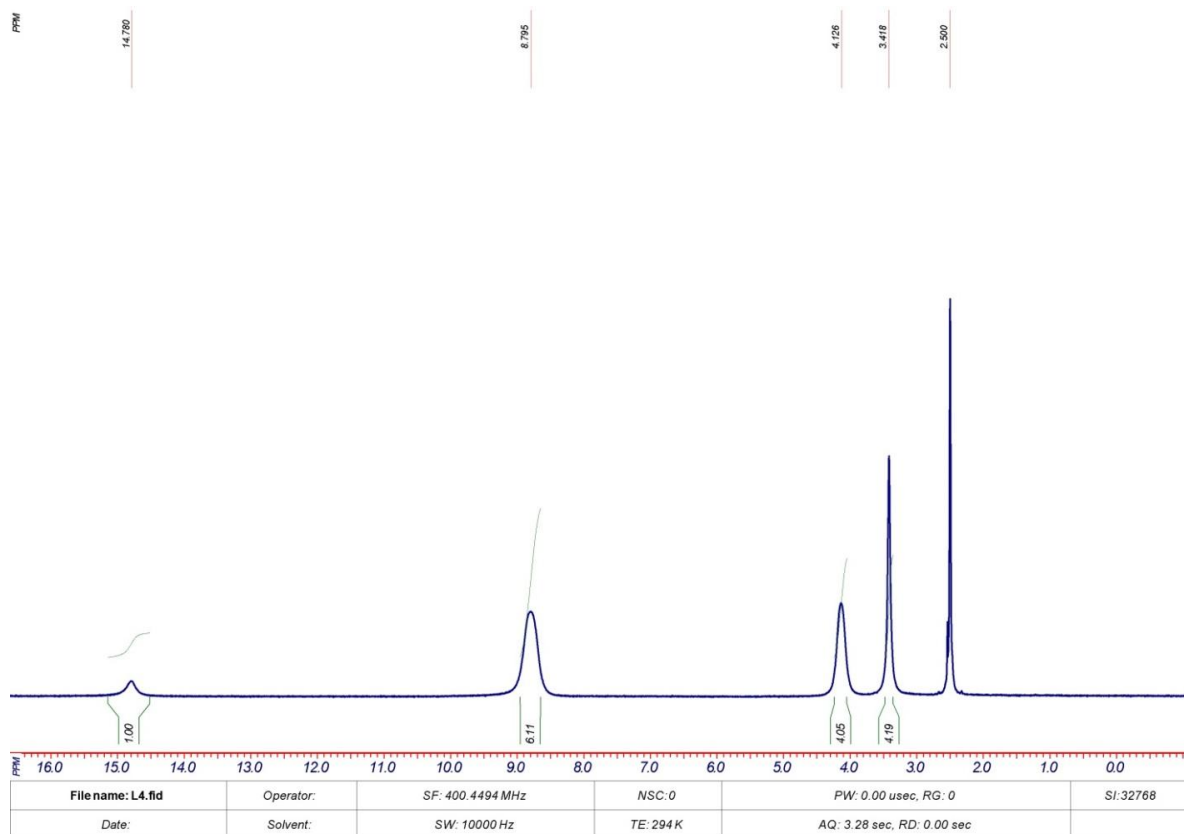
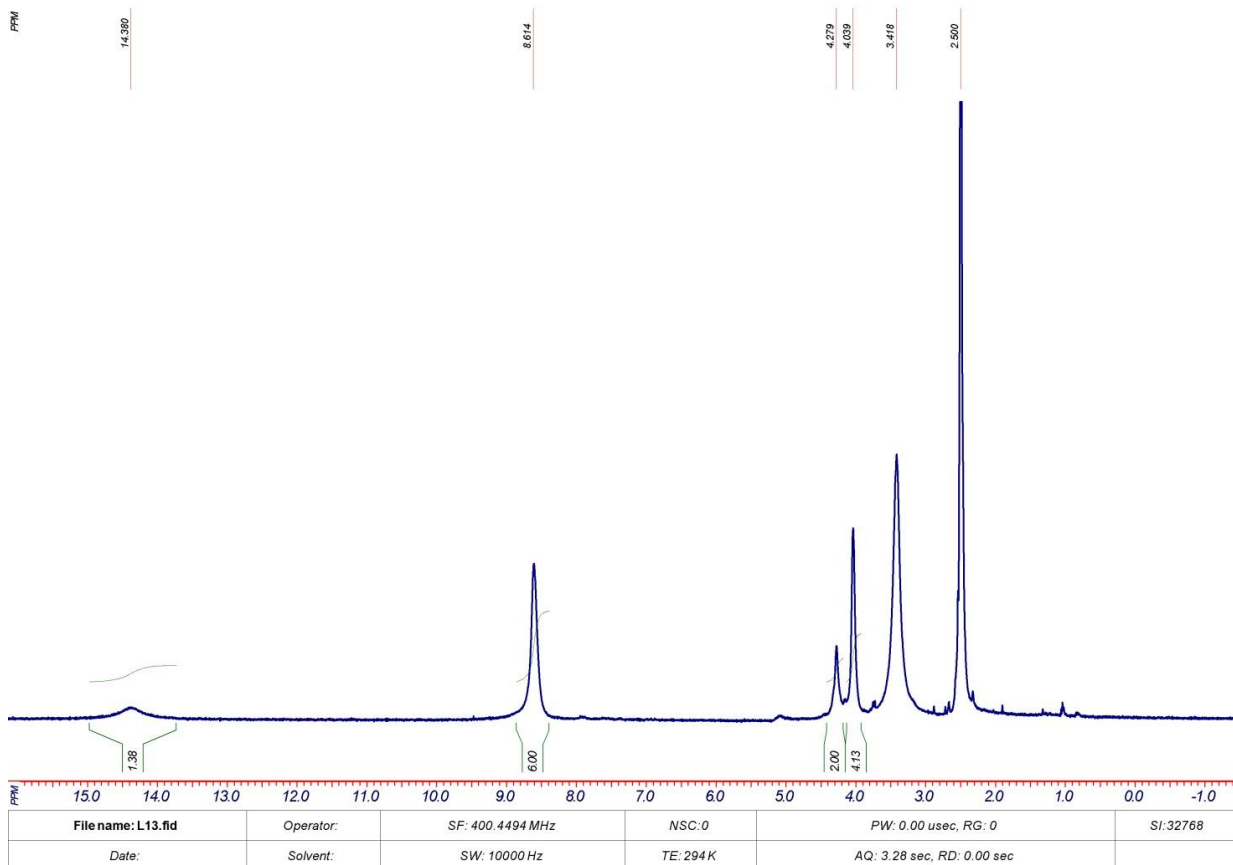
Рис. Д3.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^3$ .Рис. Д4.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^4$ .

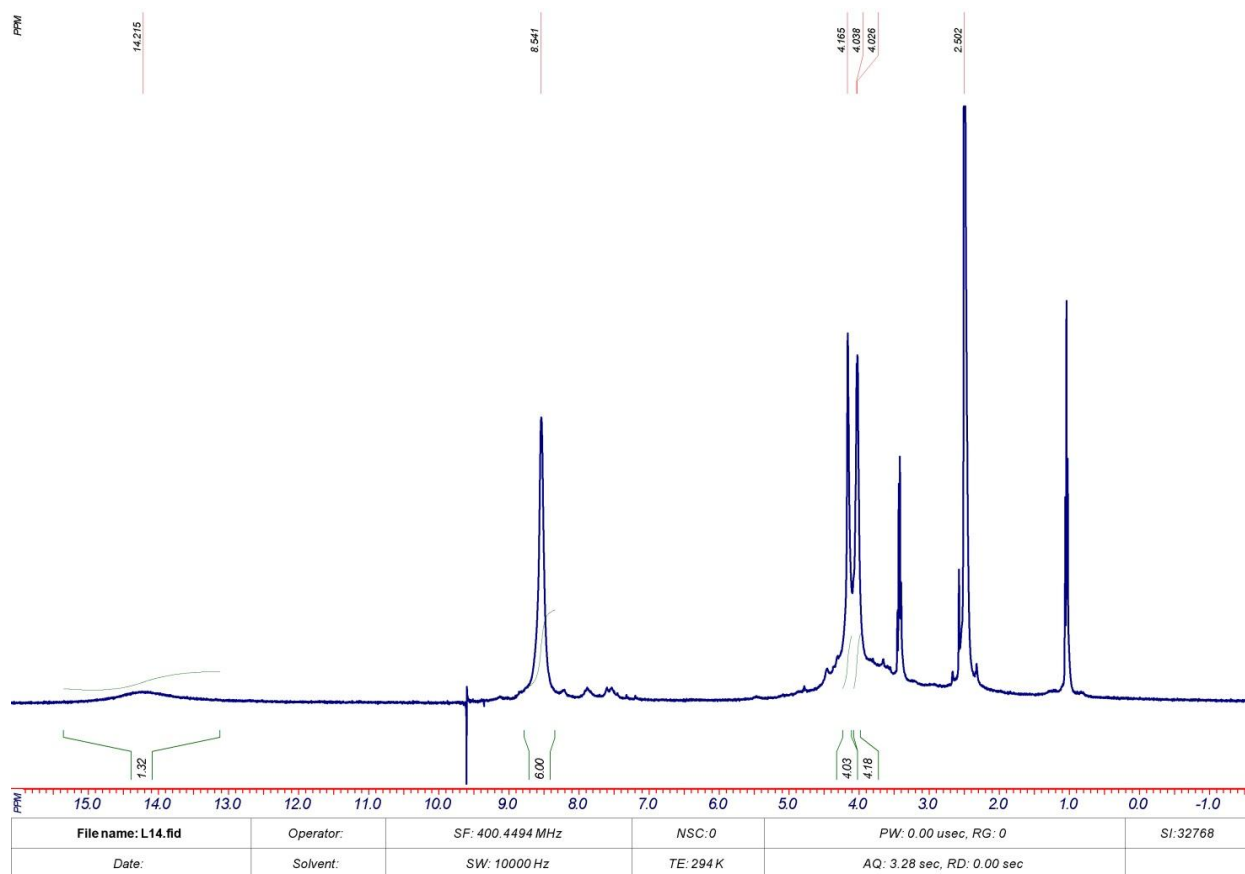
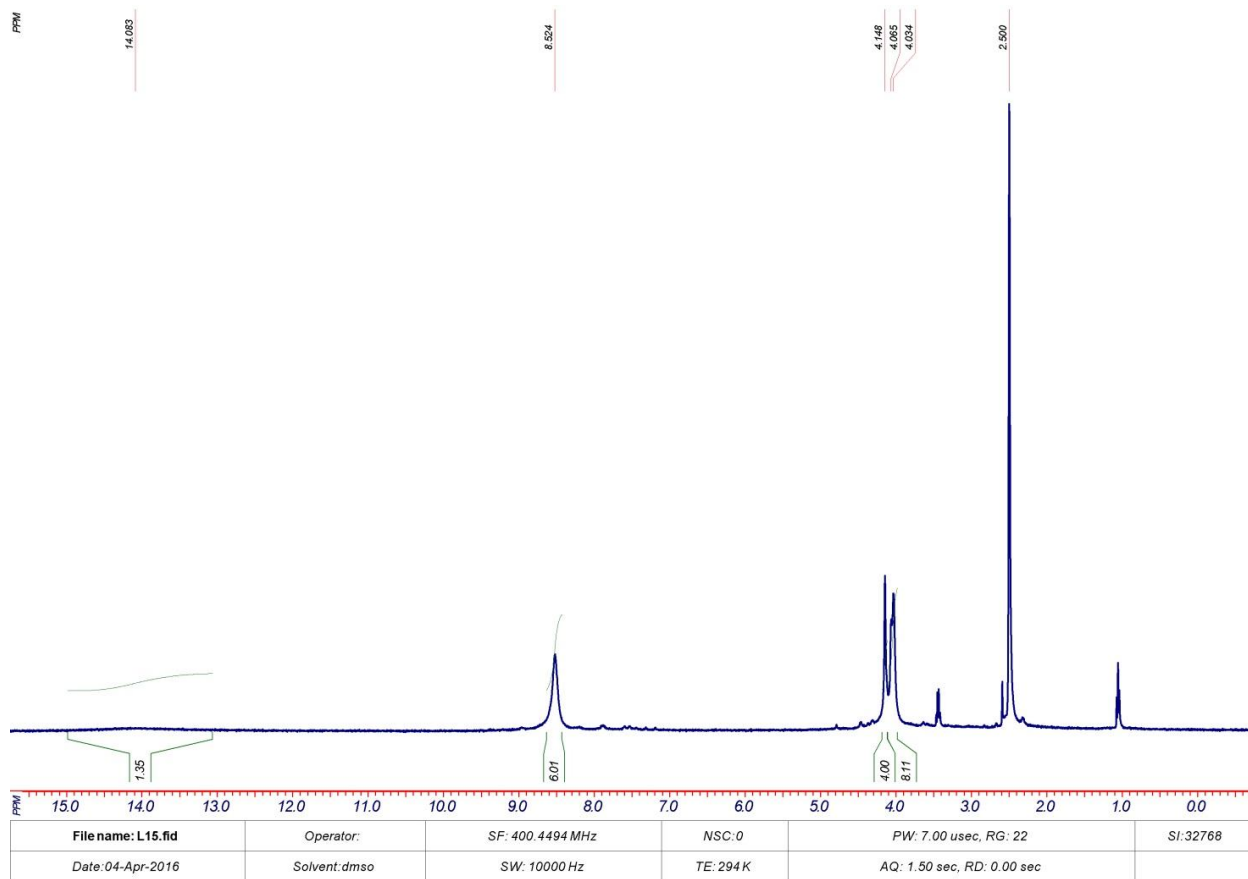
Рис. Д5.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^4$ .Рис. Д6.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{L}^5$ .

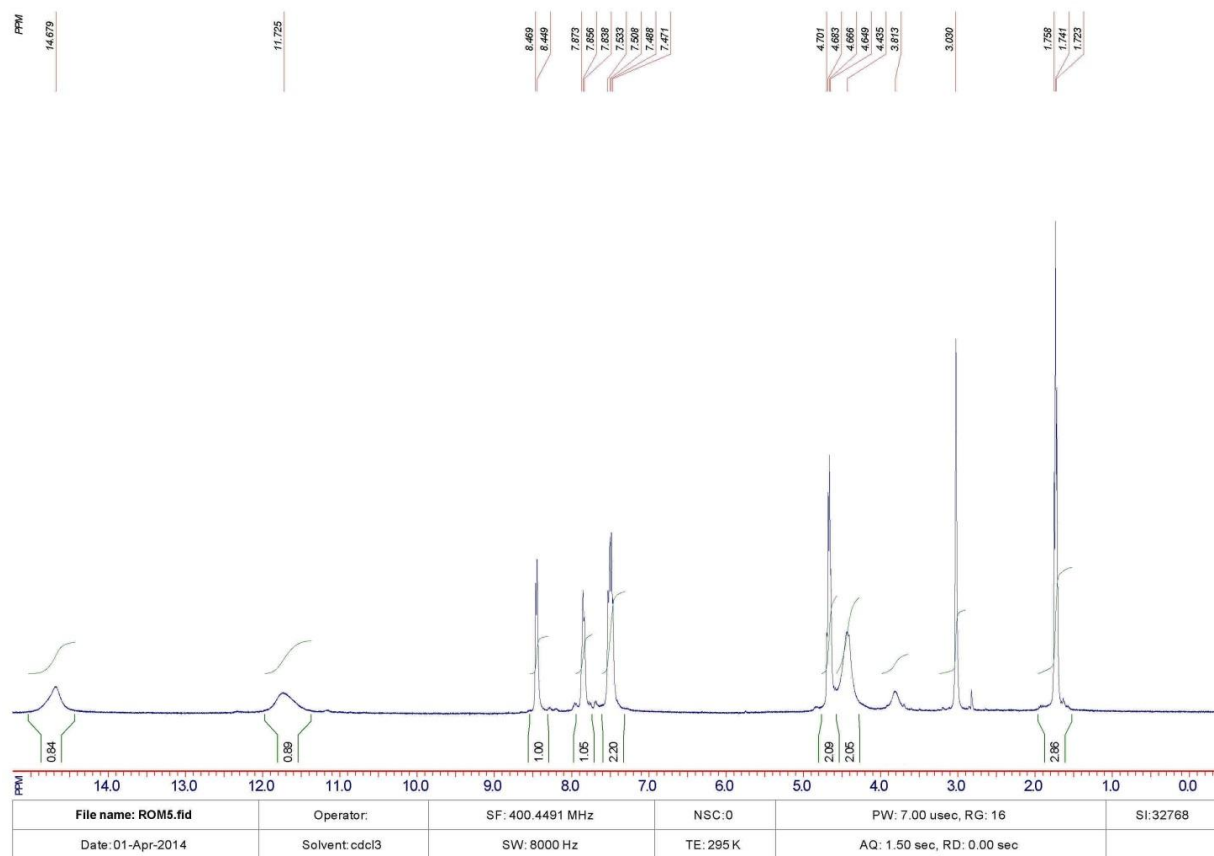
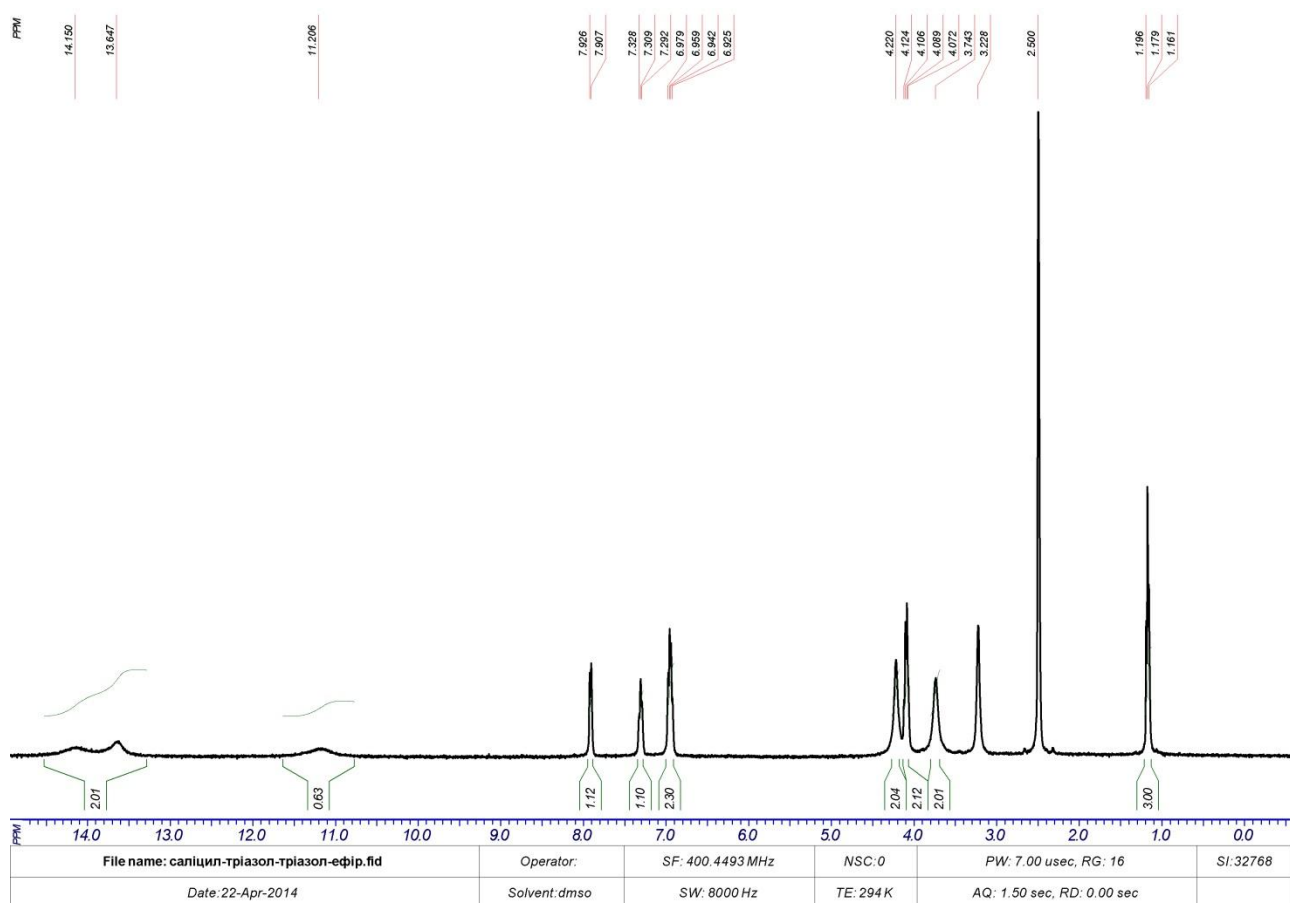
Рис. Д7.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^6$ .Рис. Д8.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^7$ .

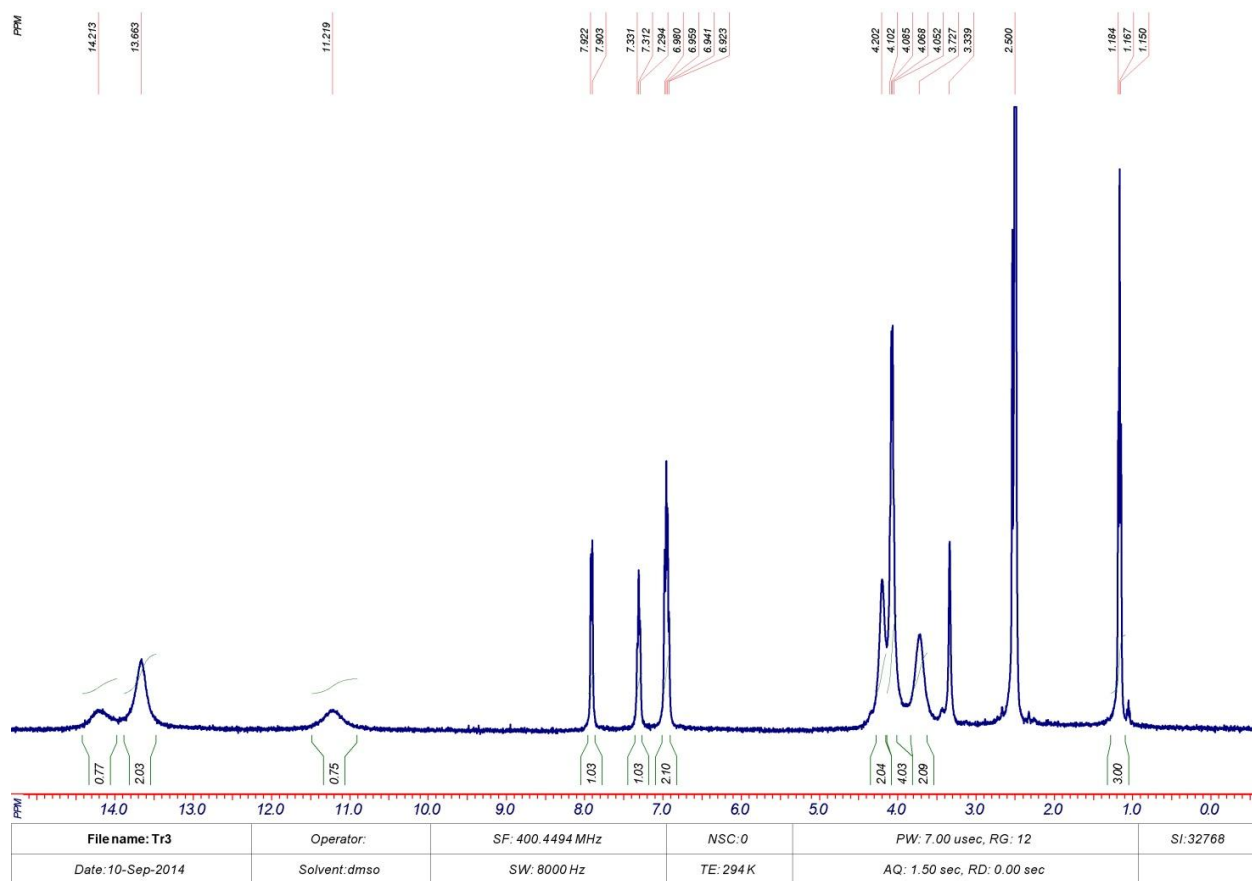
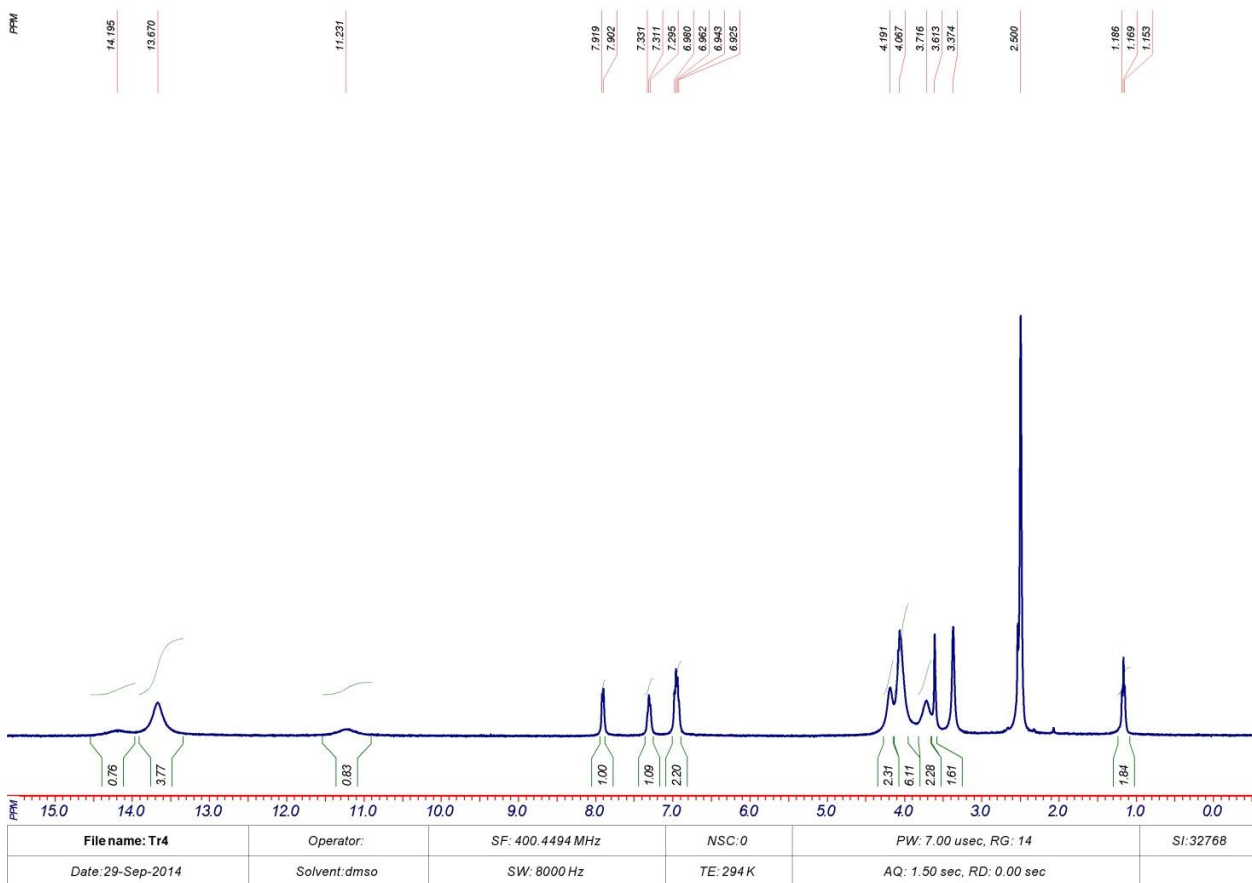
Рис. Д9.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_4\text{L}^8$ .Рис. Д10.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_4\text{L}^9$ .

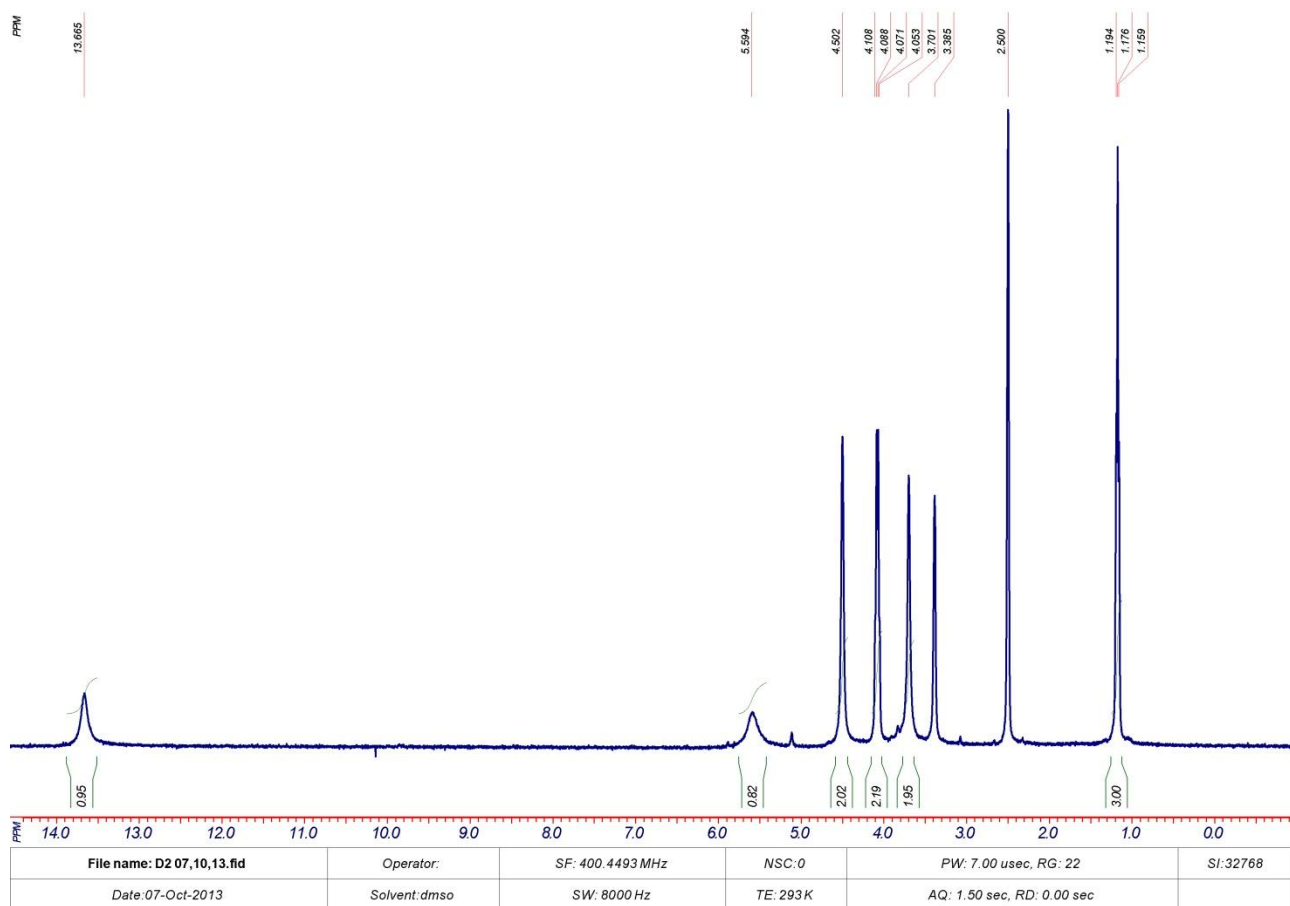
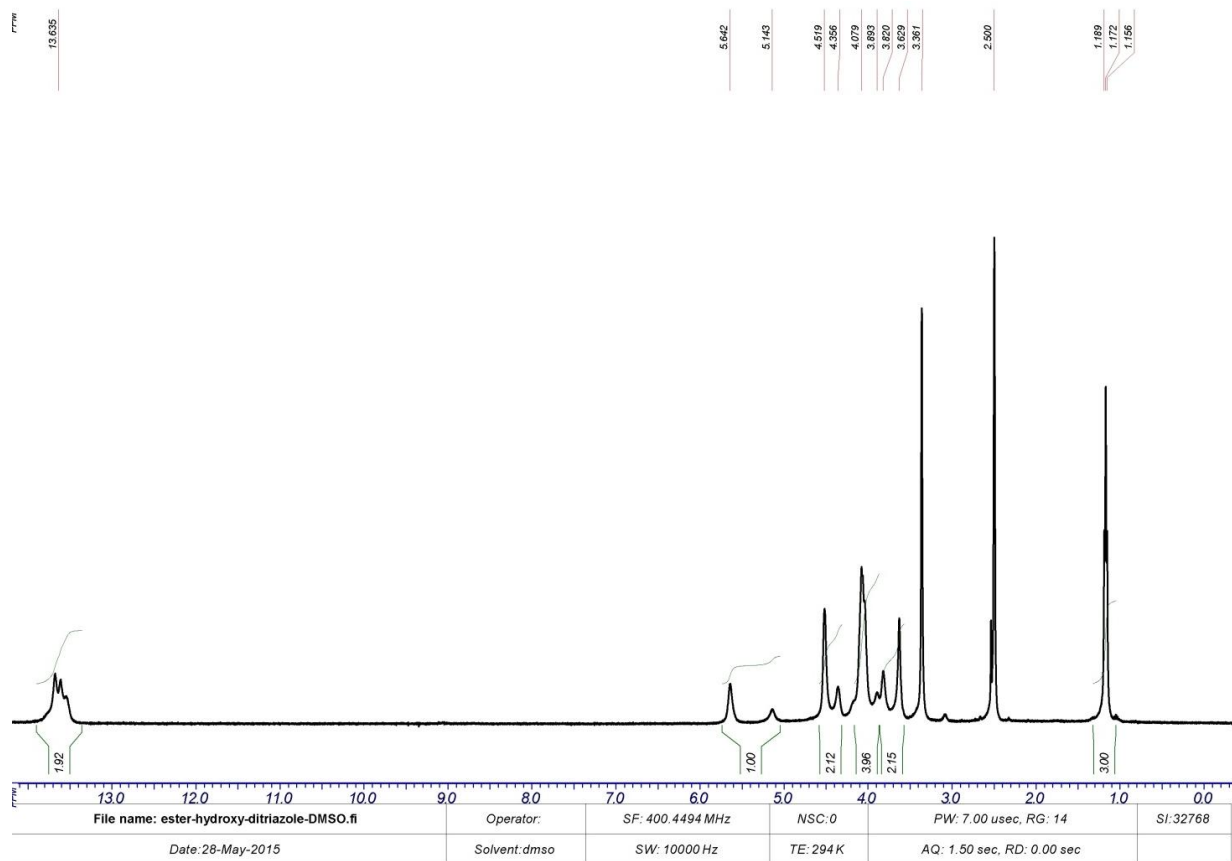
Рис. Д11.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_5\text{L}^{10}$ .Рис. Д12.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_6\text{L}^{11}$ .

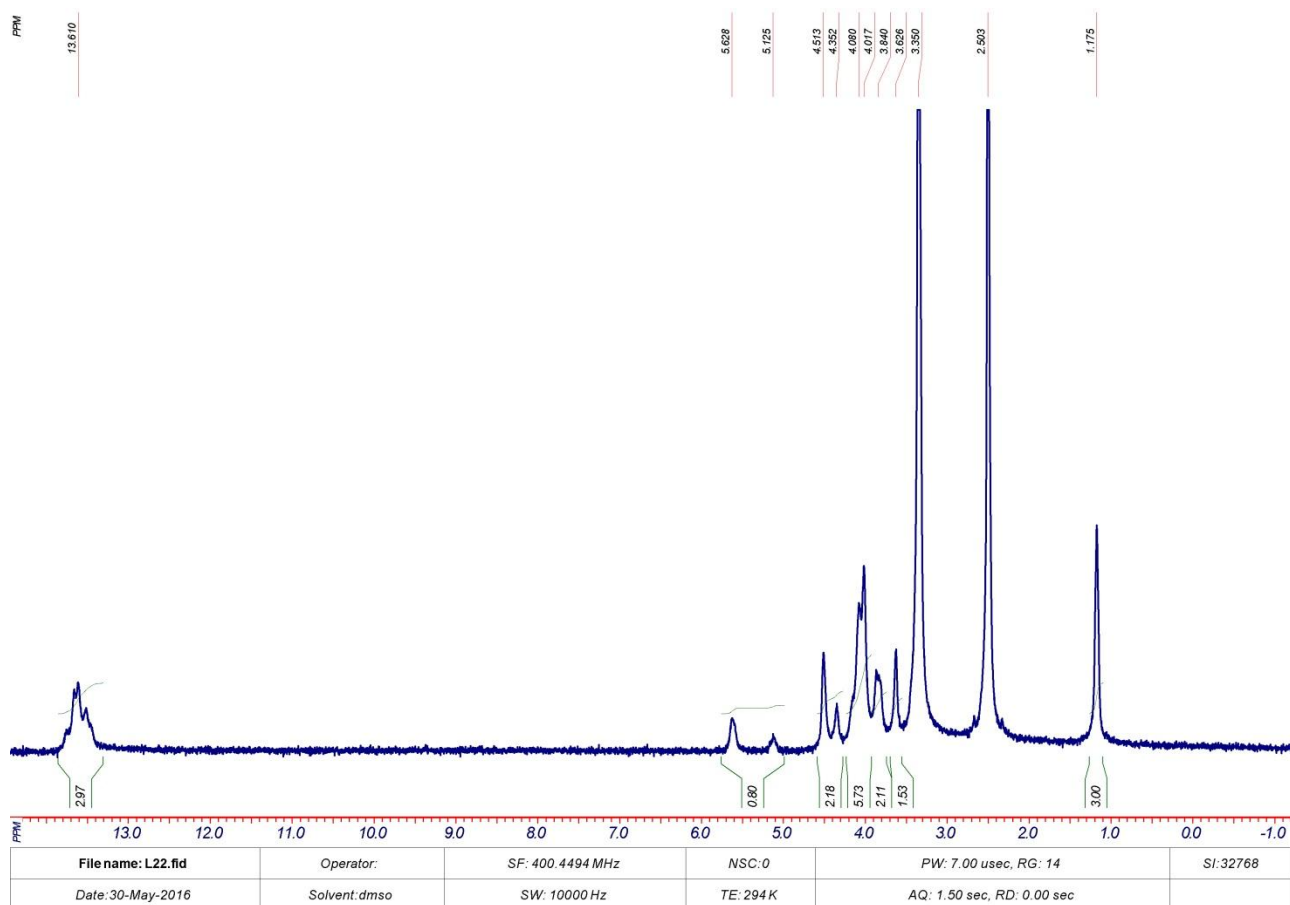
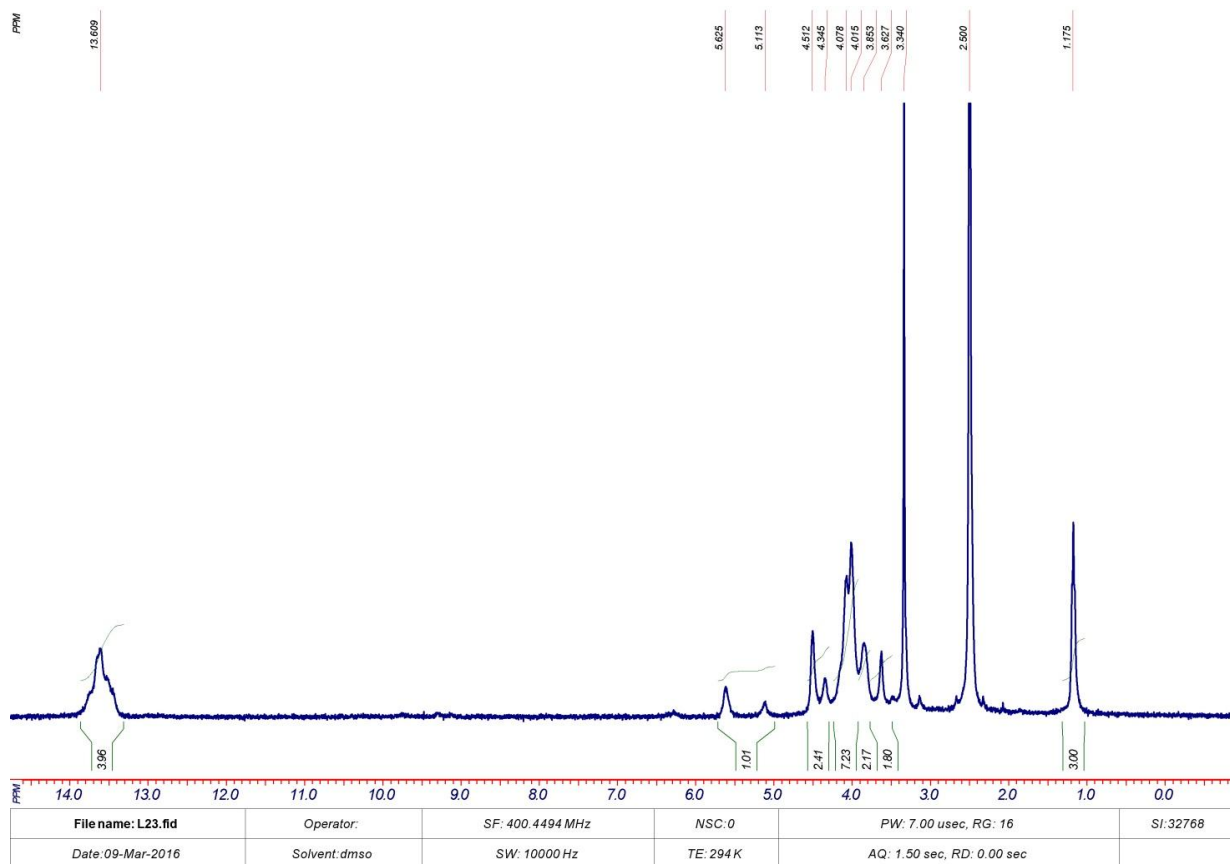
Рис. Д13.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^{12}$ .Рис. Д14.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^{13}$ .

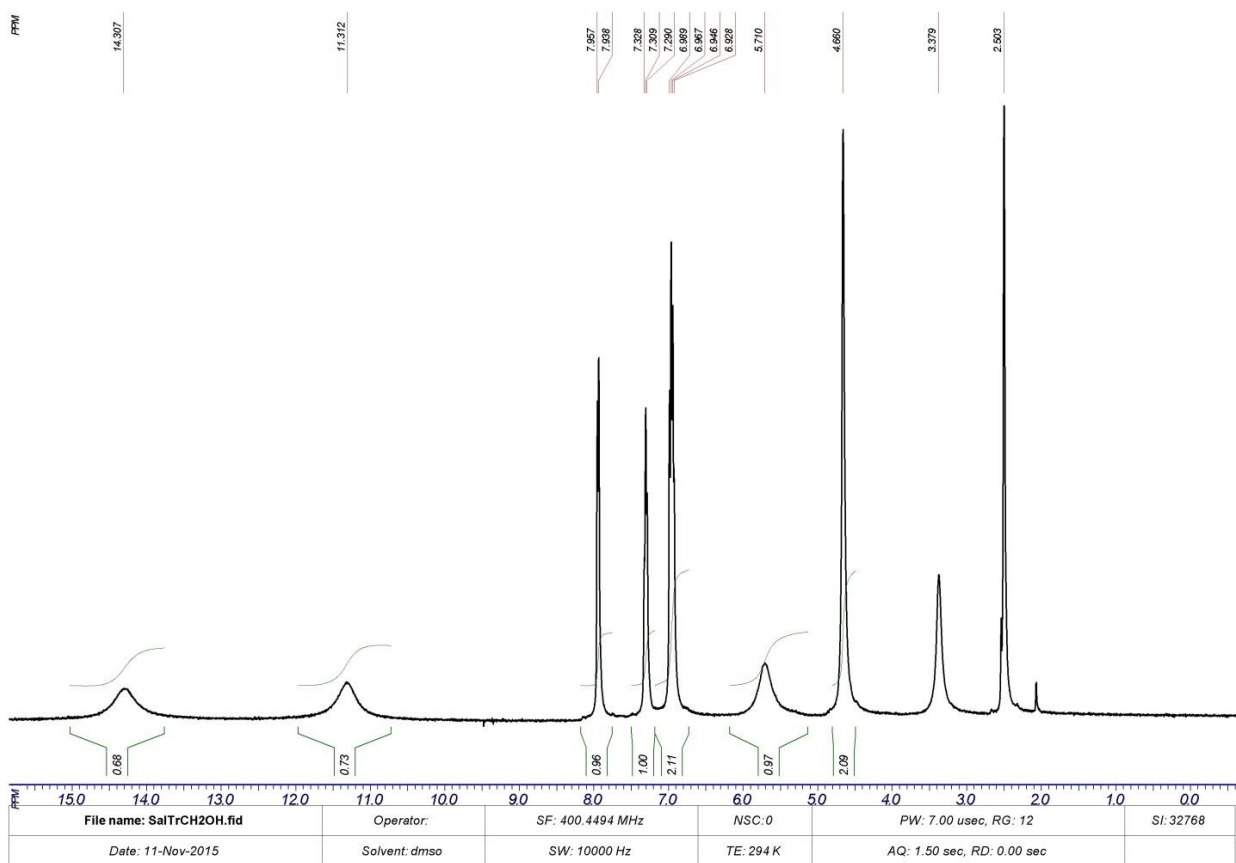
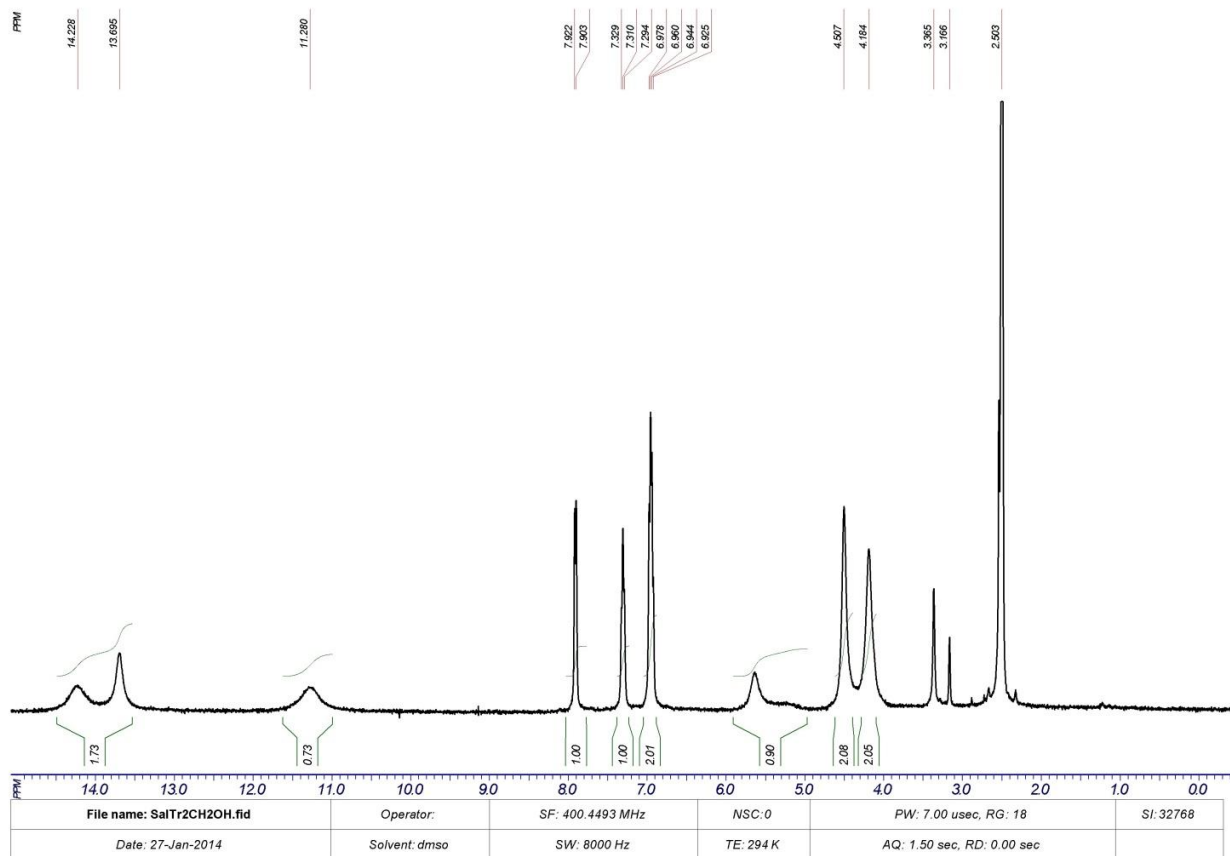
Рис. Д15.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^{14}$ .Рис. Д16.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_4\text{L}^{15}$ .

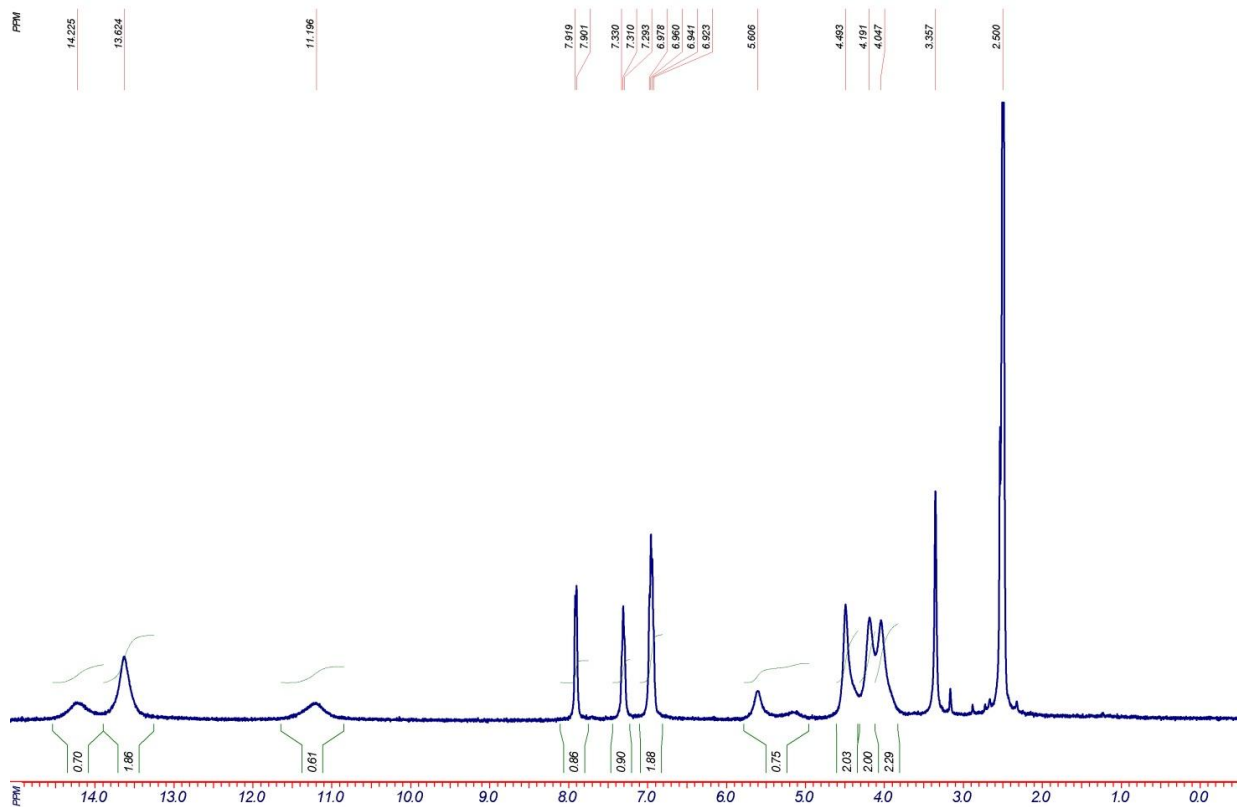
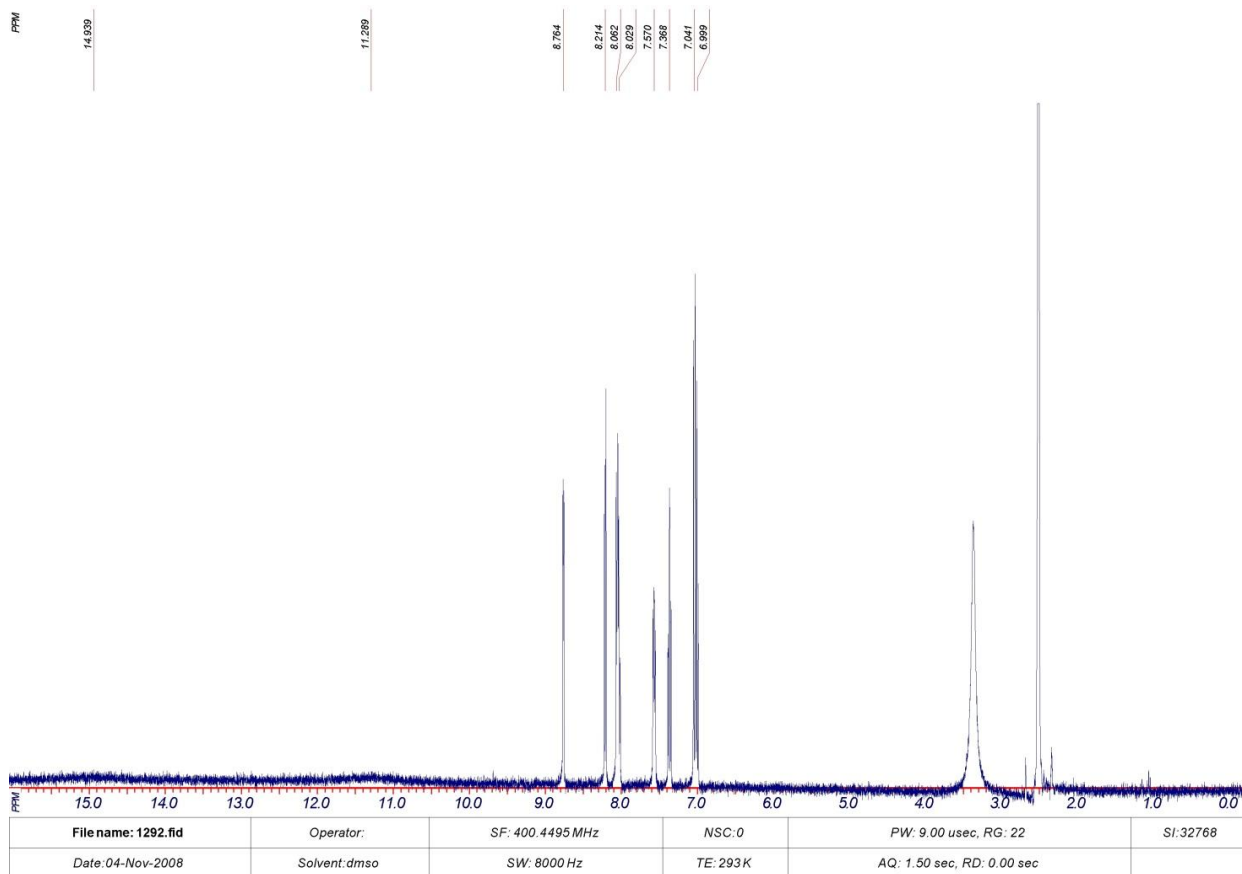
Рис. Д17.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^{16}$ .Рис. Д18.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^{17}$ .

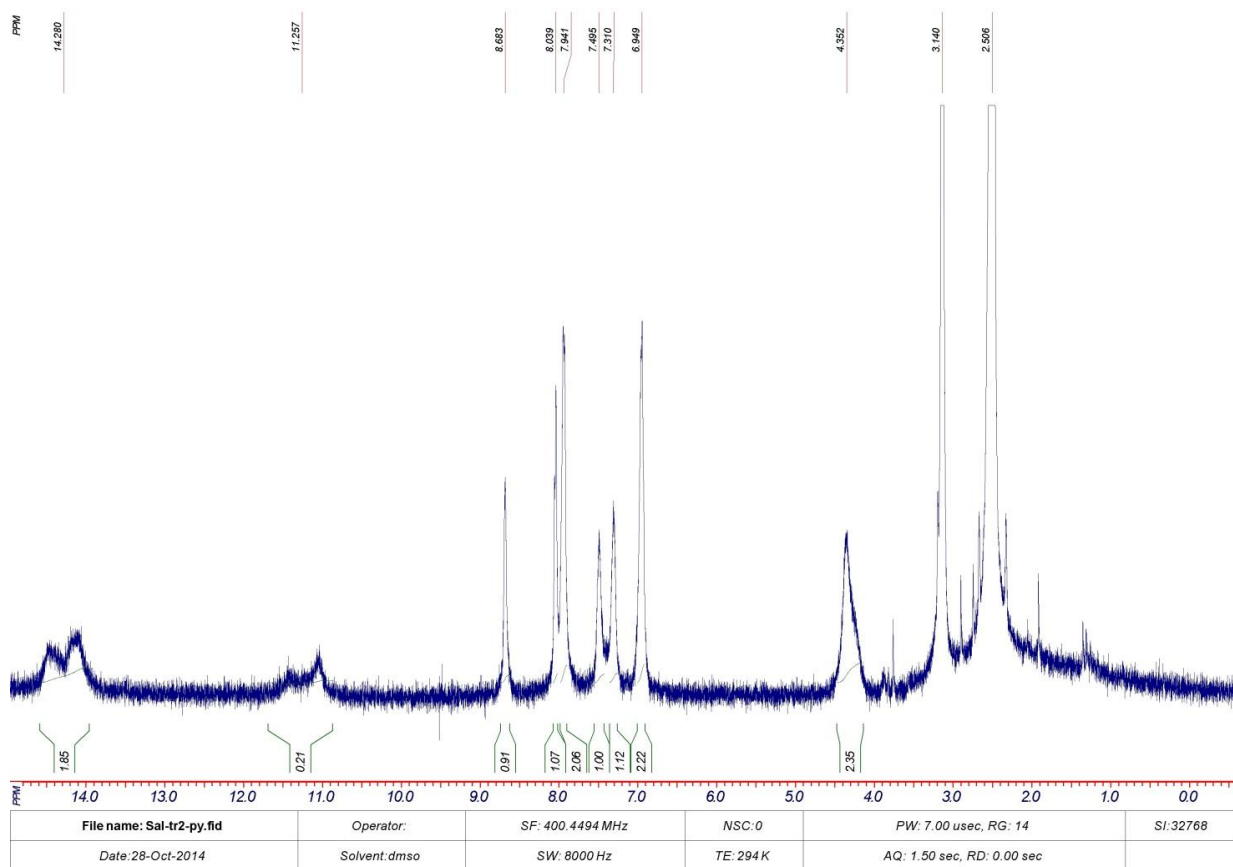
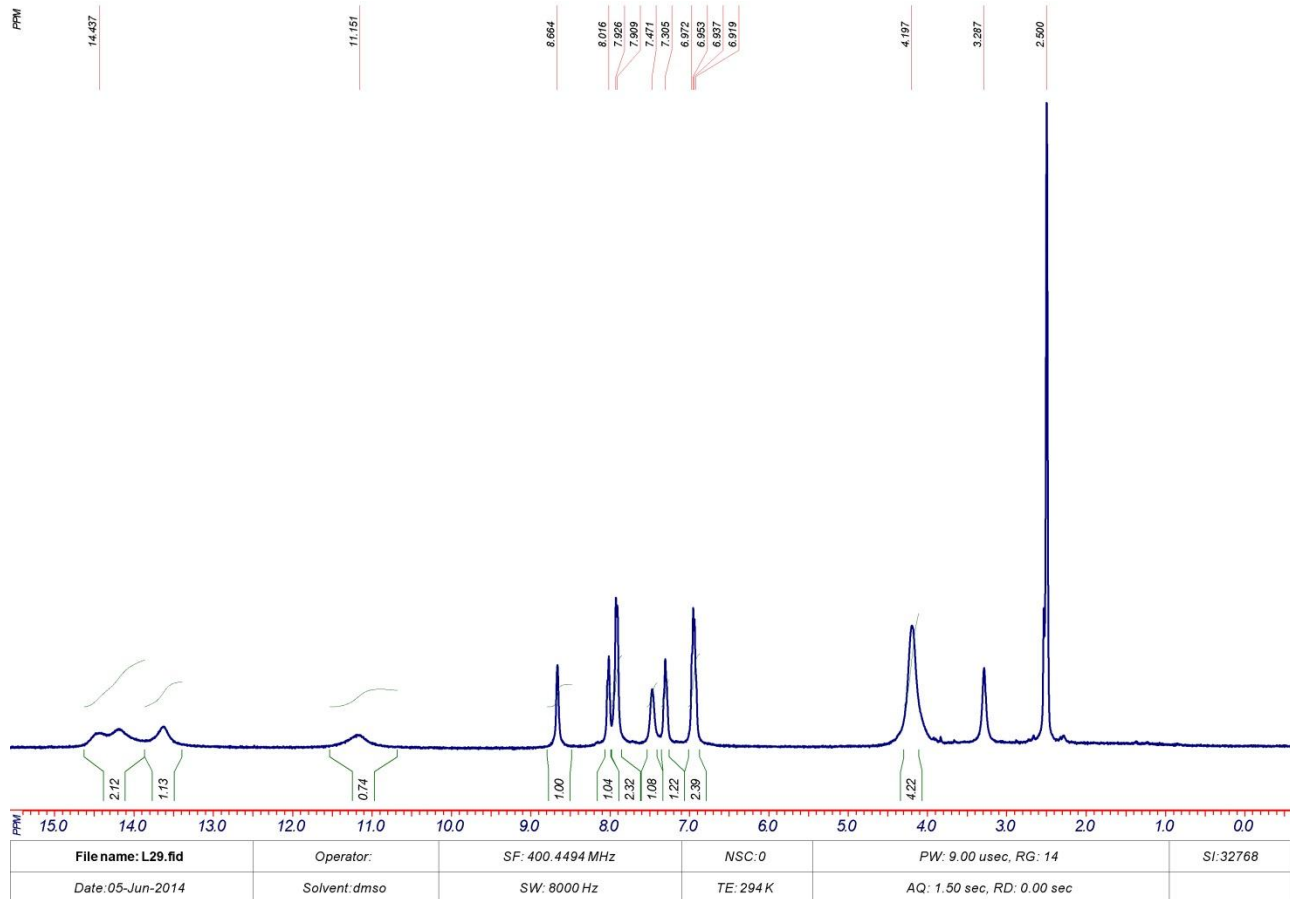
Рис. Д19.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_4\text{L}^{18}$ .Рис. Д20.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_5\text{L}^{19}$ .

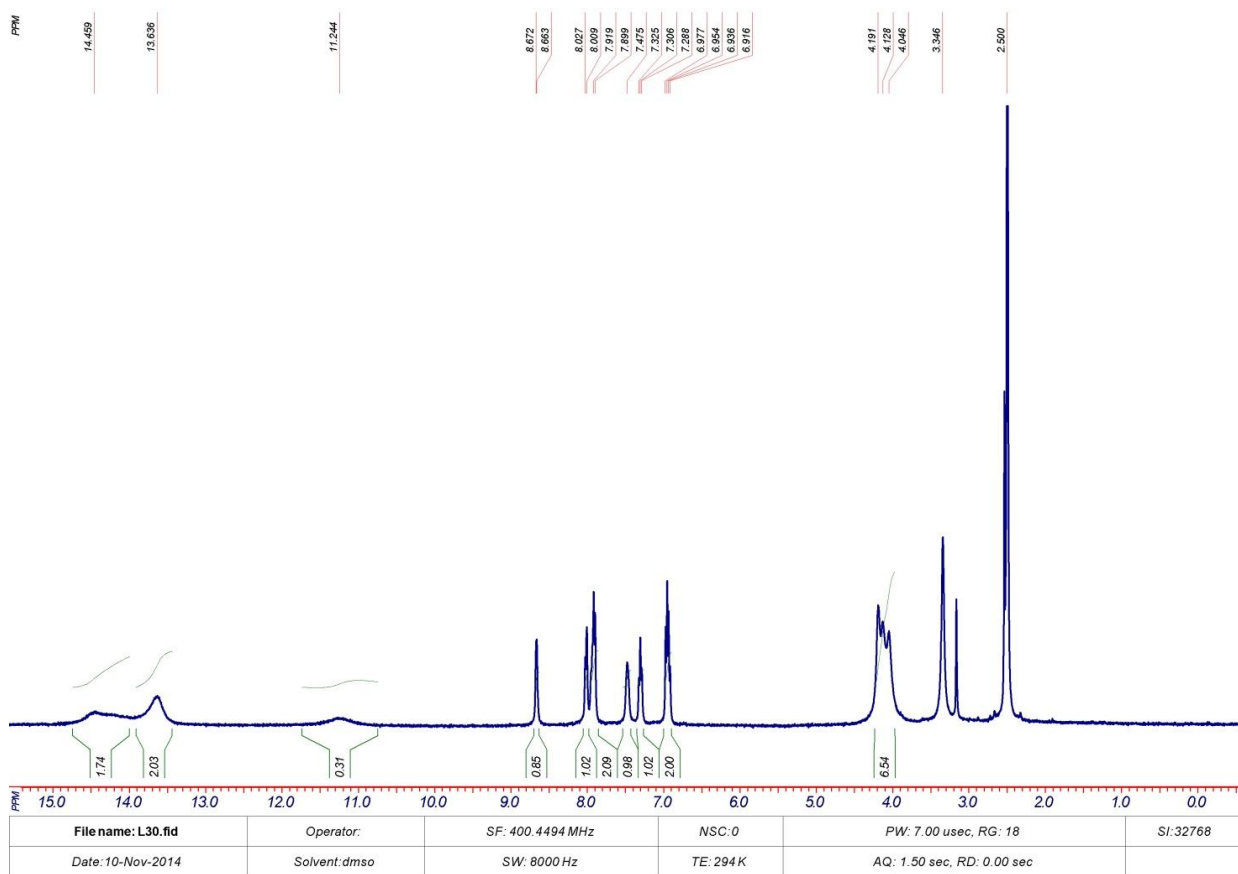
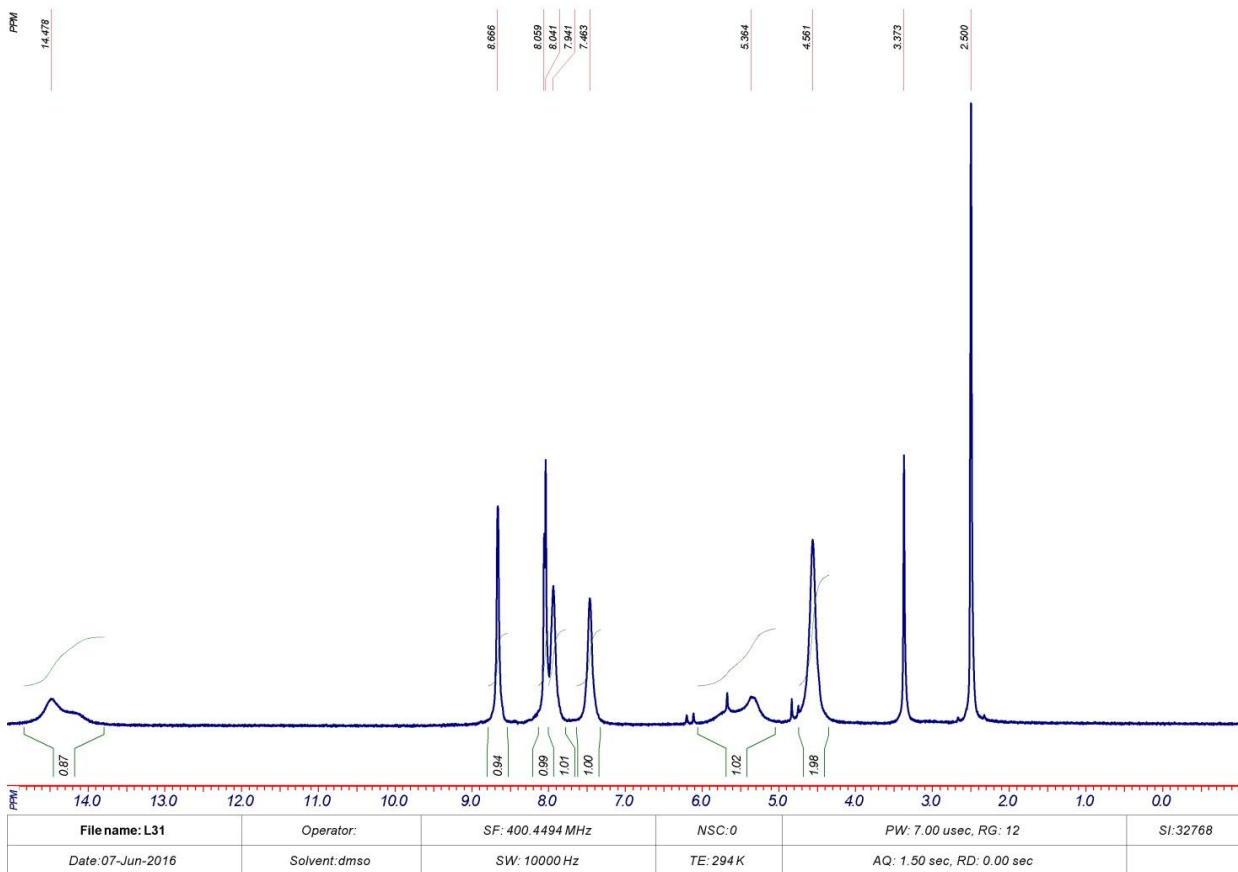
Рис. Д21.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^{20}$ .Рис. Д22.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^{21}$ .

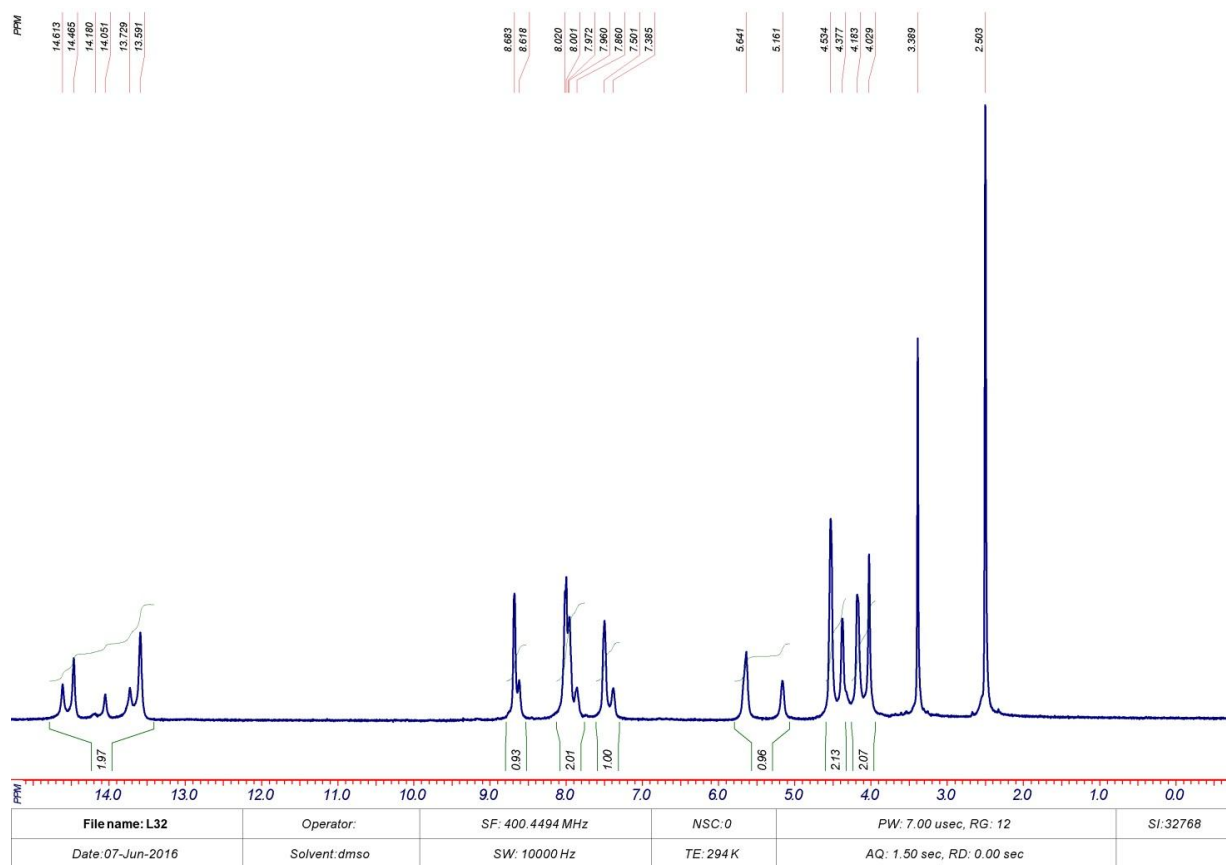
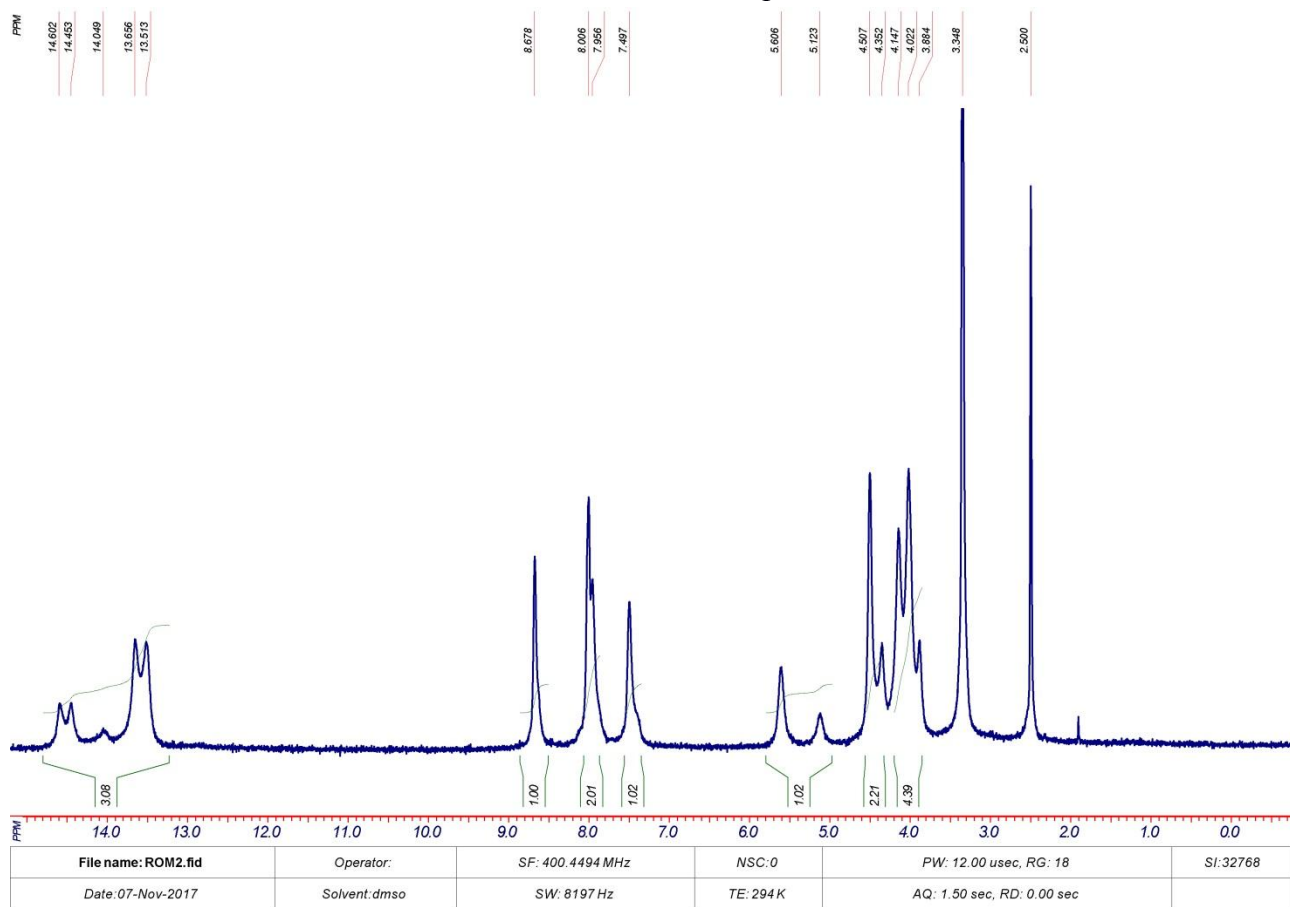
Рис. Д23.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_4\text{L}^{22}$ .Рис. Д24.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_5\text{L}^{23}$ .

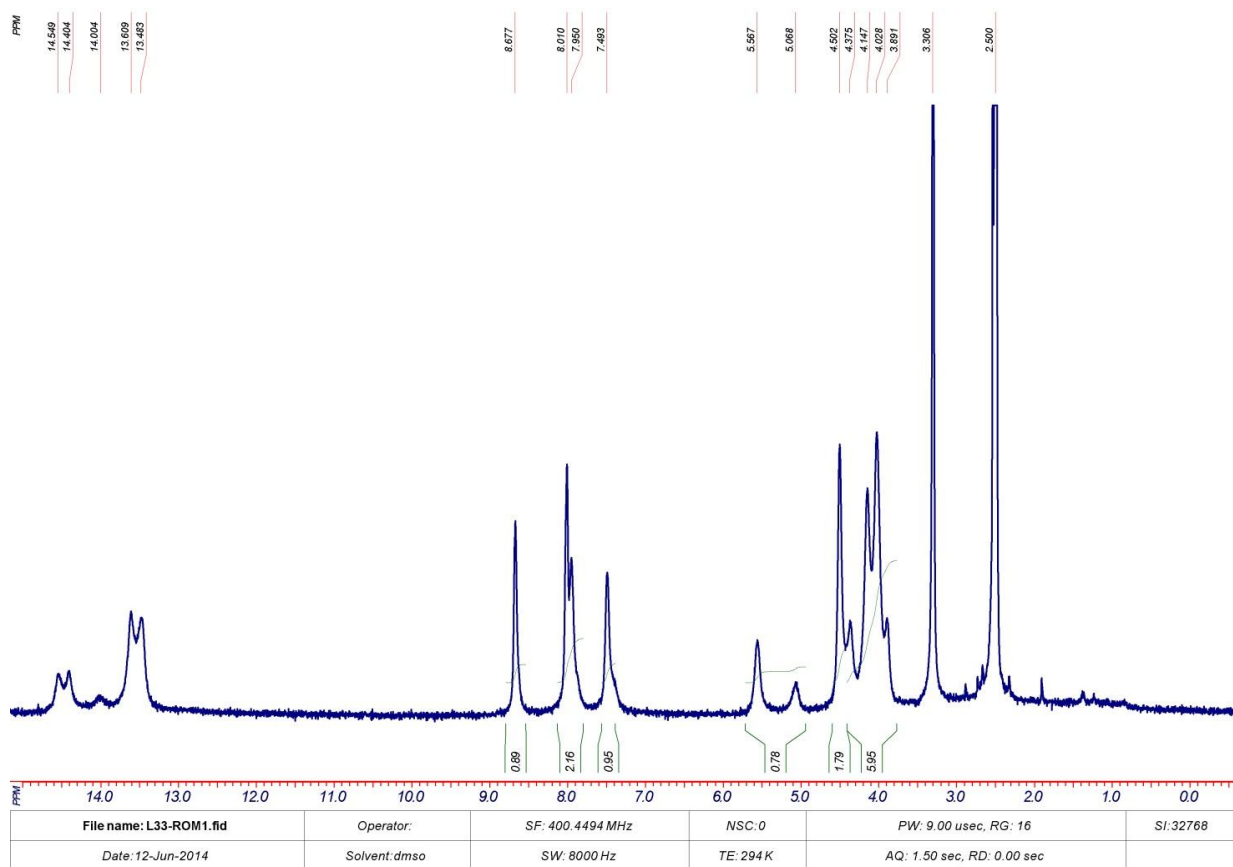
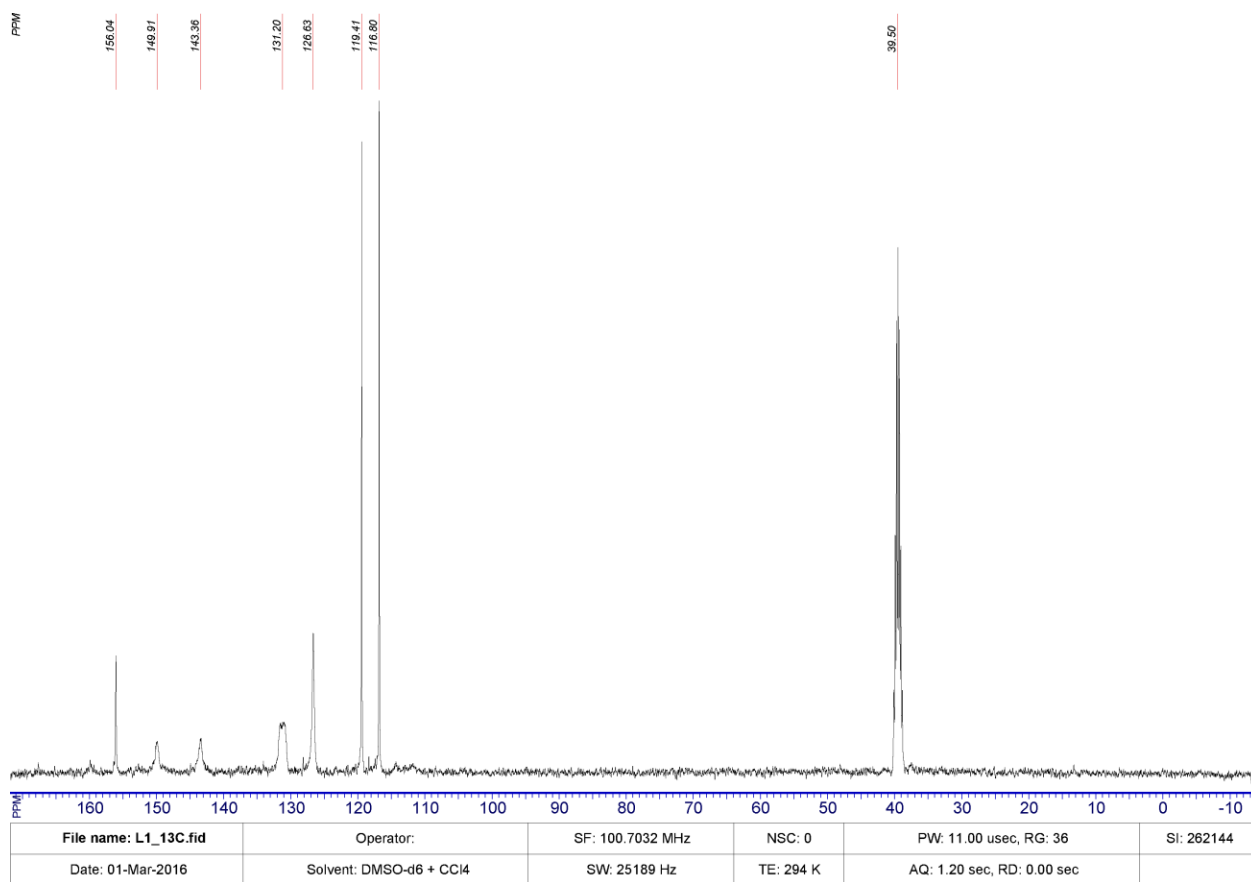
Рис. Д25.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^{24}$ .Рис. Д26.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_4\text{L}^{25}$ .

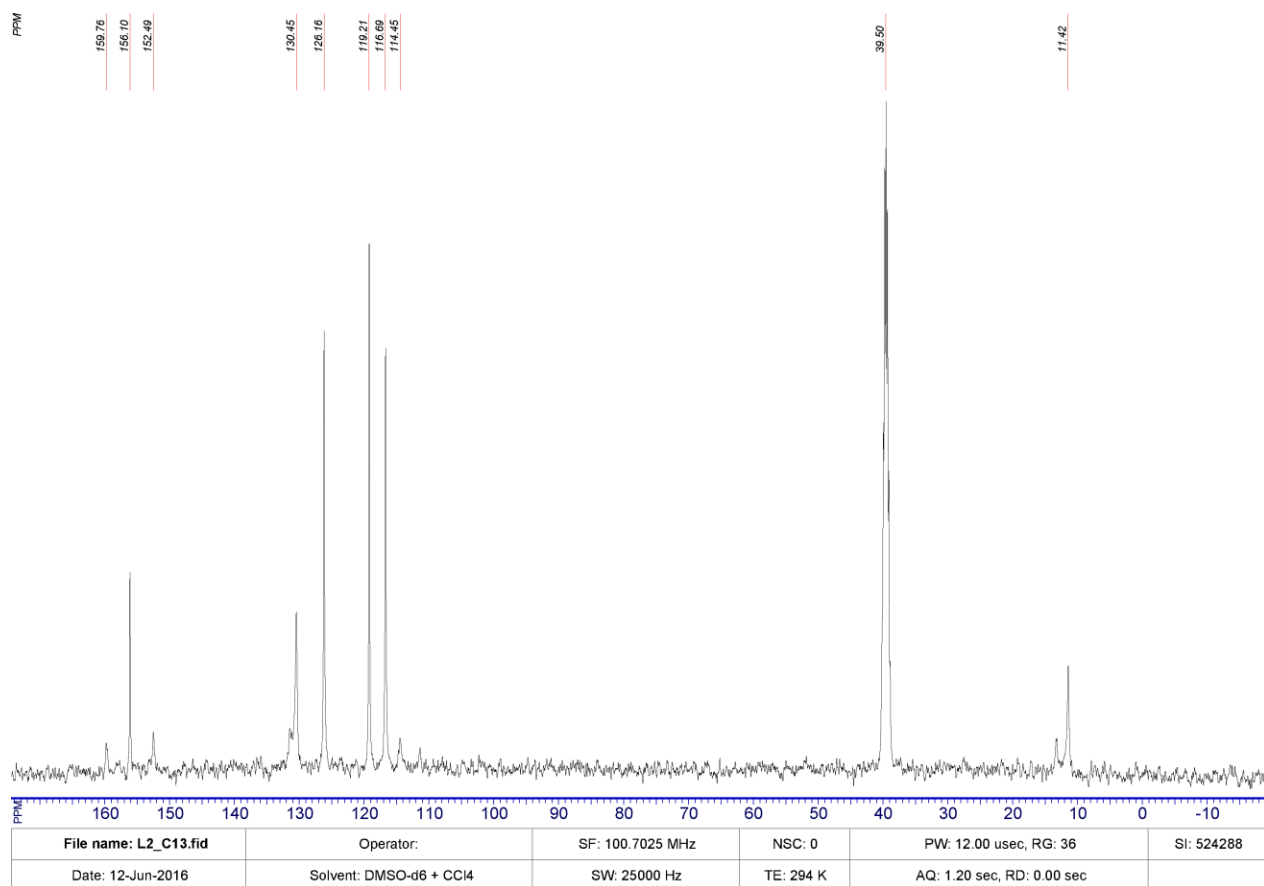
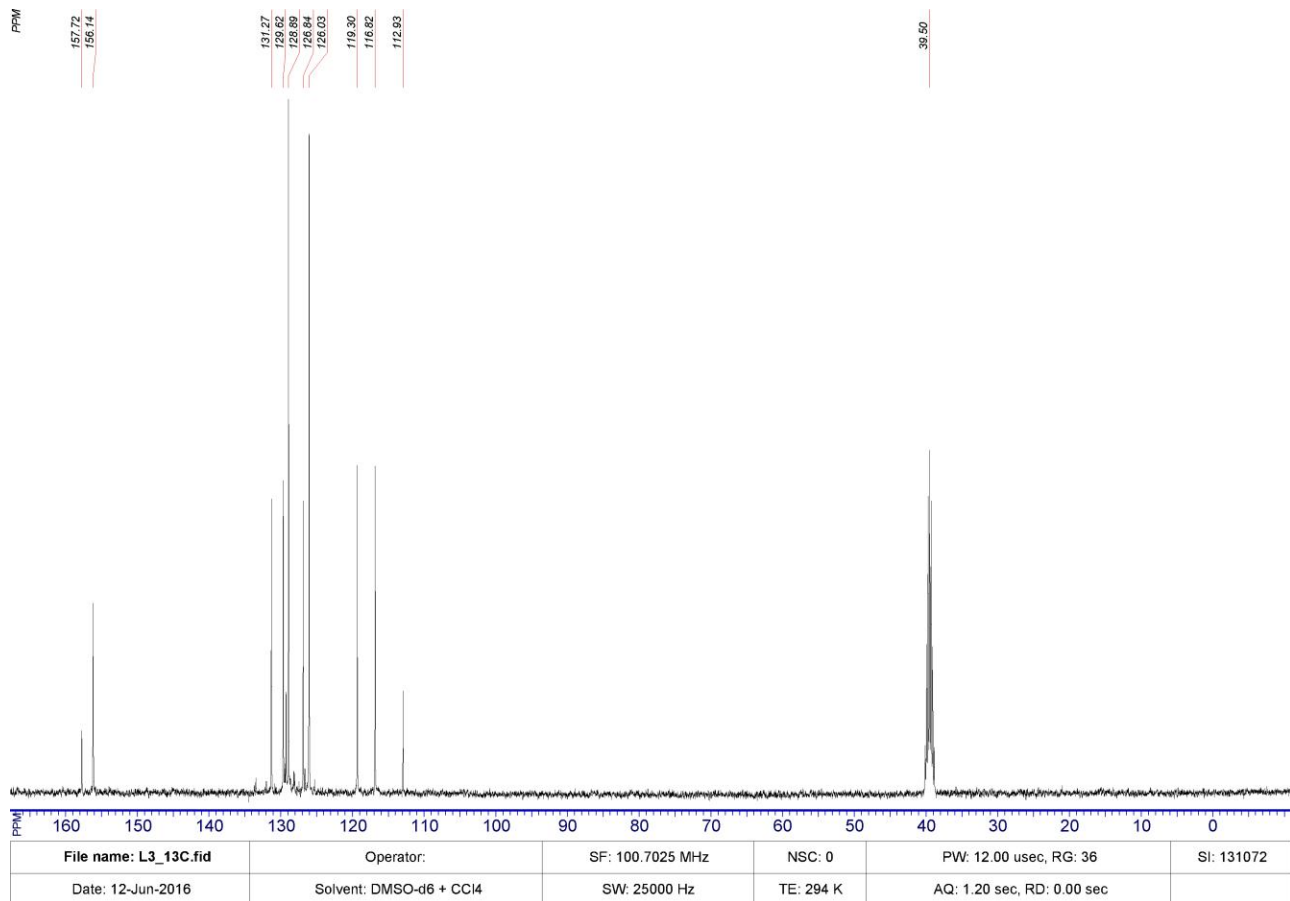
Рис. Д27.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_5\text{L}^{26}$ .Рис. Д28.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^{27}$ .

Рис. Д29.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^{28}$ .Рис. Д30.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_4\text{L}^{29}$ .

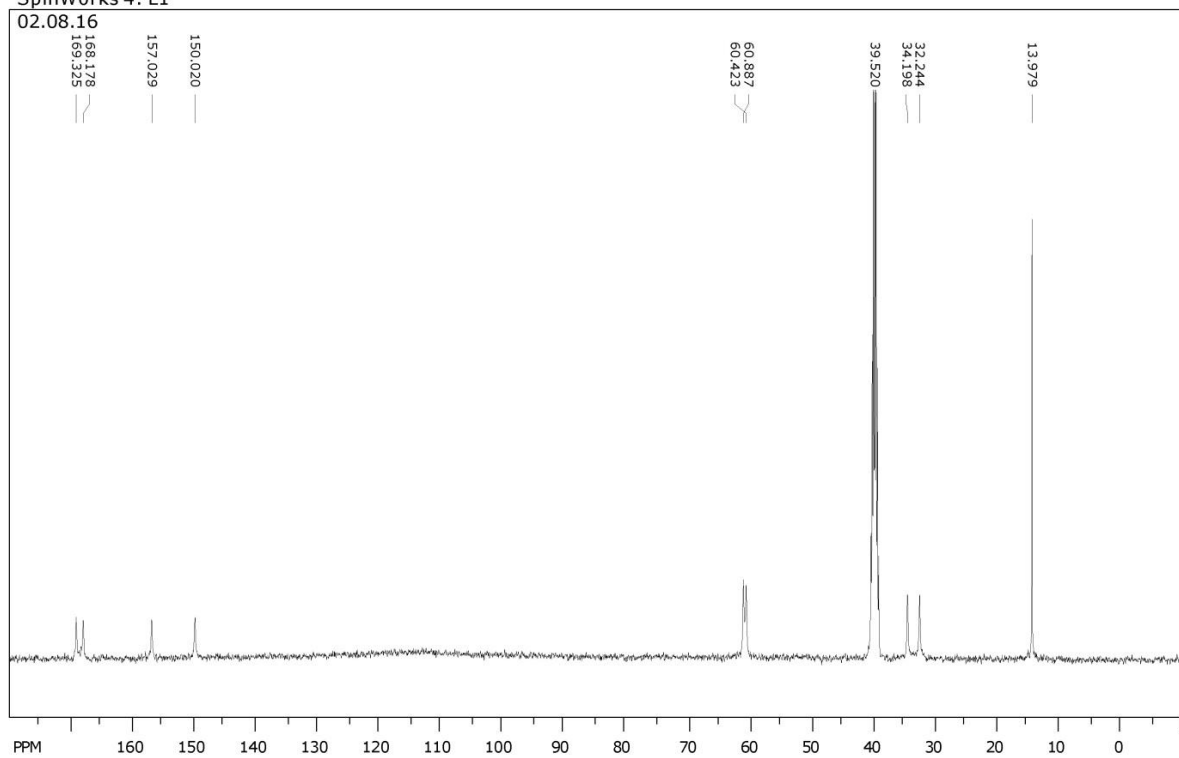
Рис. Д31.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_5\text{L}^{30}$ .Рис. Д32.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^{31}$ .

Рис. Д33.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^{32}$ .Рис. Д34.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_4\text{L}^{33}$

Рис. Д35.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{H}_5\text{L}^{34}$ .Рис. Д36.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^1$ .

Рис. Д37.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^2$ Рис. Д38.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{H}_2\text{L}^3$ .

SpinWorks 4: L1

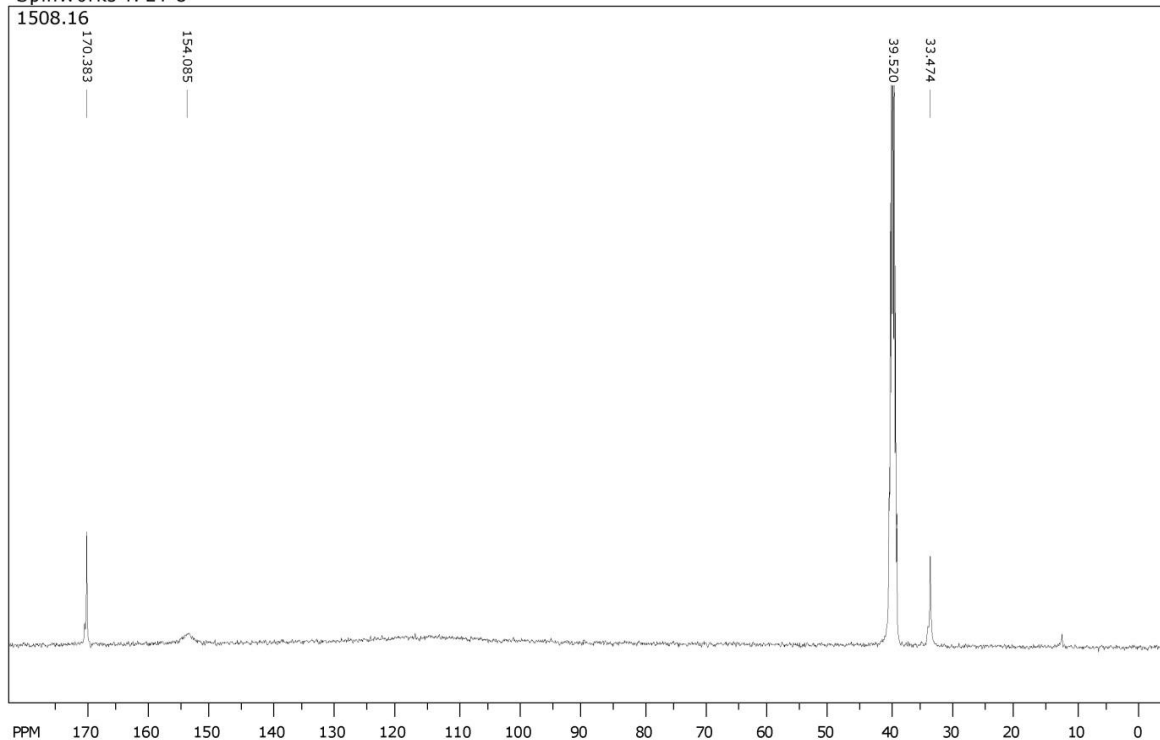


file: ...облені у Трачевського\13C\HL1\fid exp: <zpgg>  
transmitter freq.: 100.622830 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 24038.46 Hz = 238.8967 ppm = 0.366798 Hz/pt  
number of scans: 191

freq. of 0 ppm: 100.612769 MHz  
processed size: 65536 complex points  
LB: 4.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 769.385 ppm/cm: 7.64623

Рис. Д39.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^4$ .

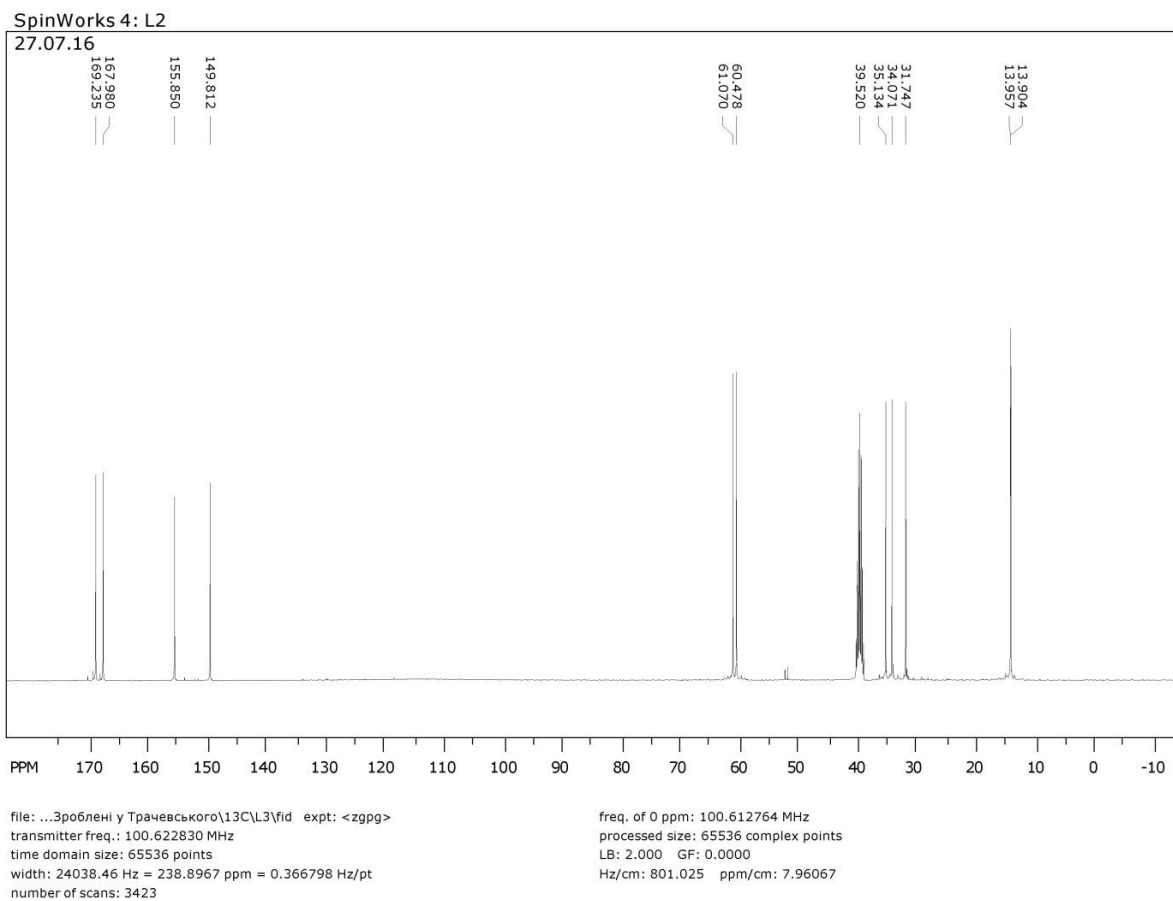
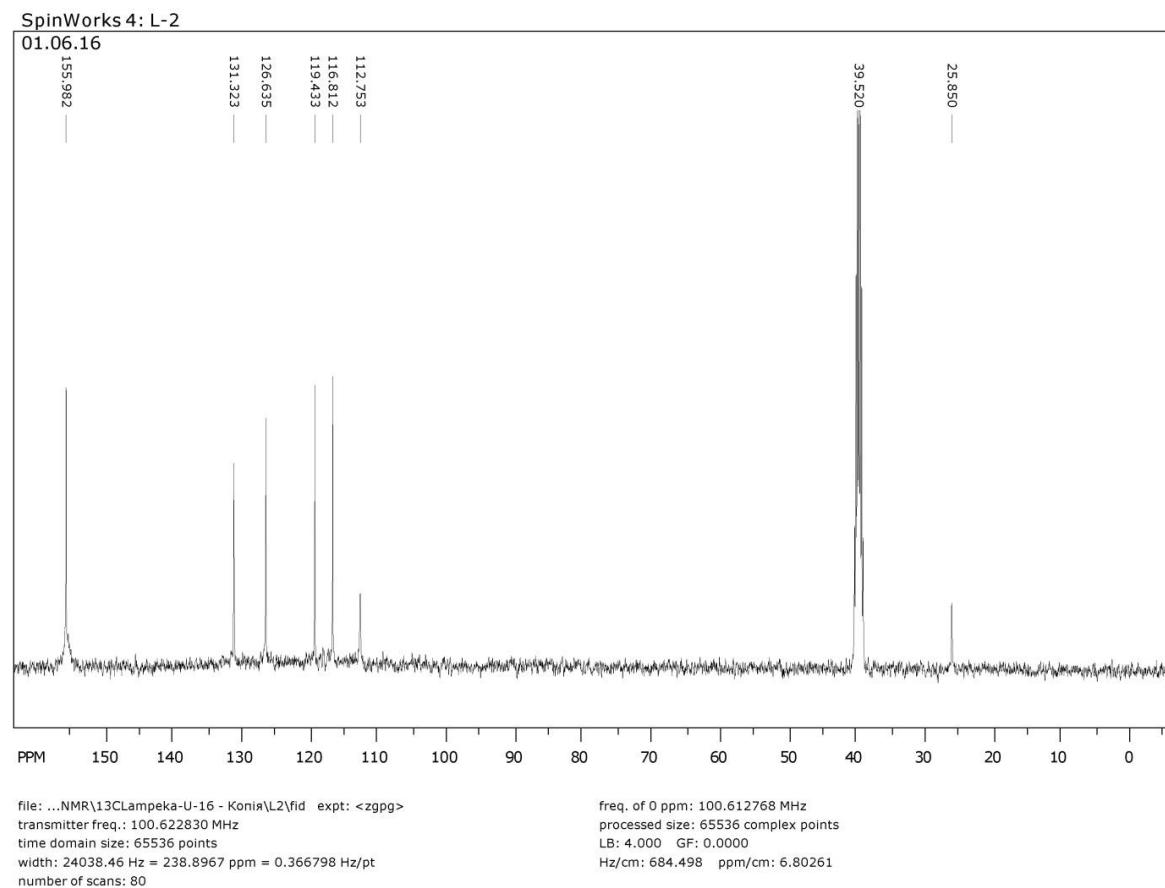
SpinWorks 4: L4-8

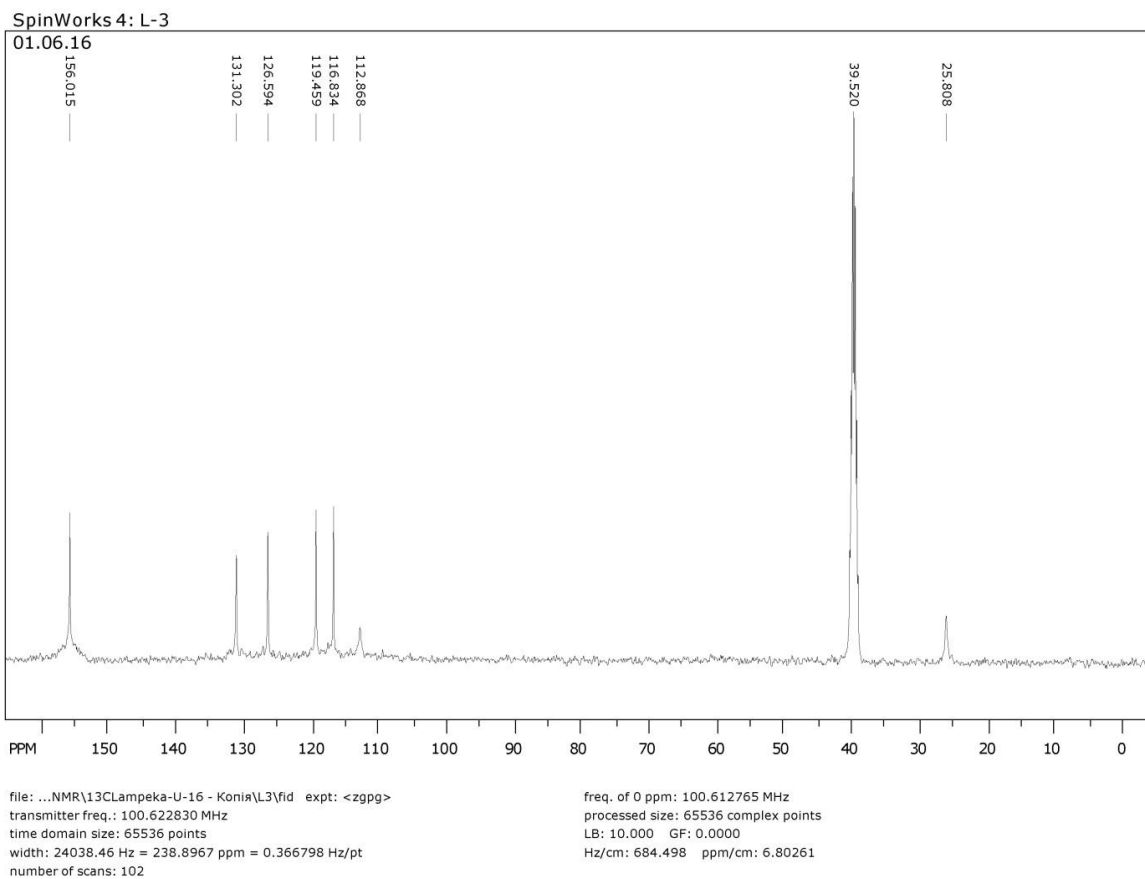
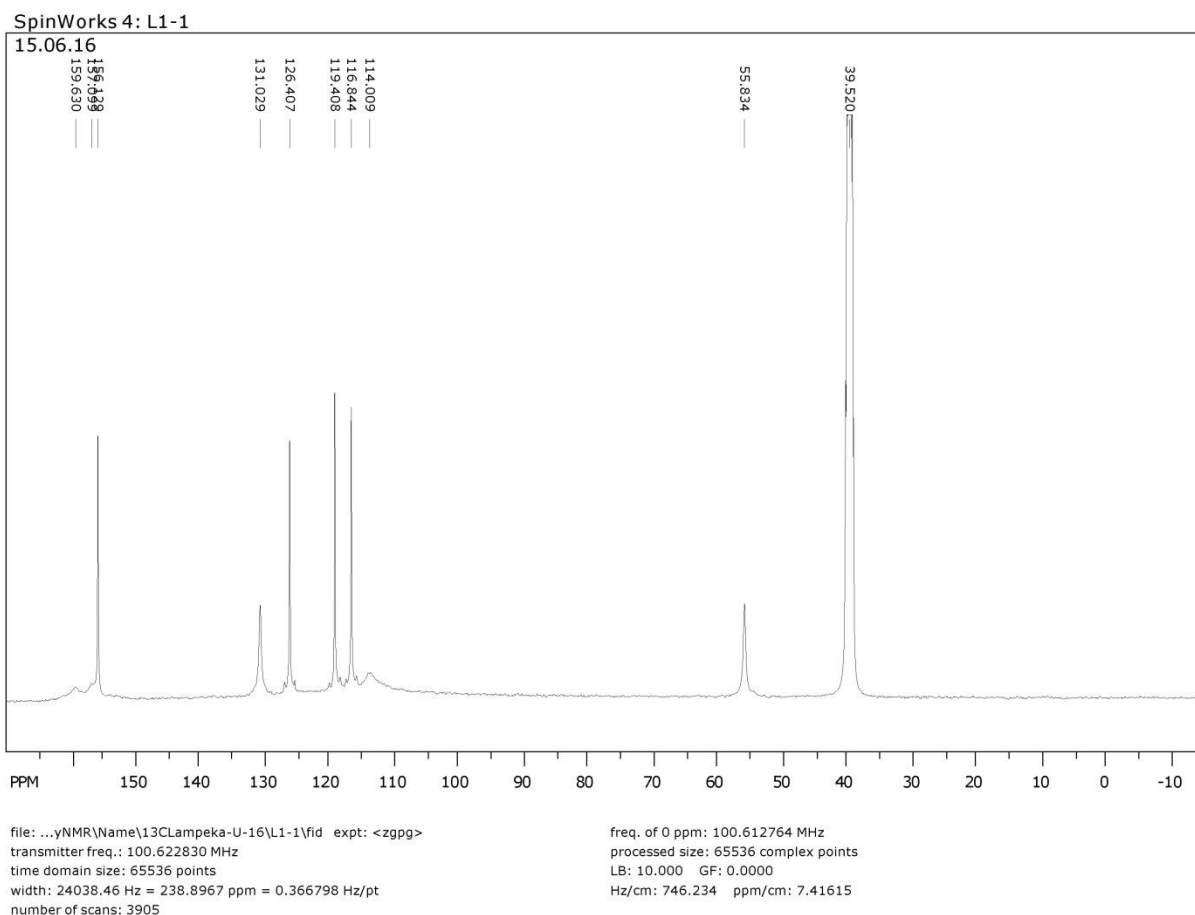


file: ...облені у Трачевського\13C\H3L2\fid exp: <zpgg>  
transmitter freq.: 100.622830 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 24038.46 Hz = 238.8967 ppm = 0.366798 Hz/pt  
number of scans: 514

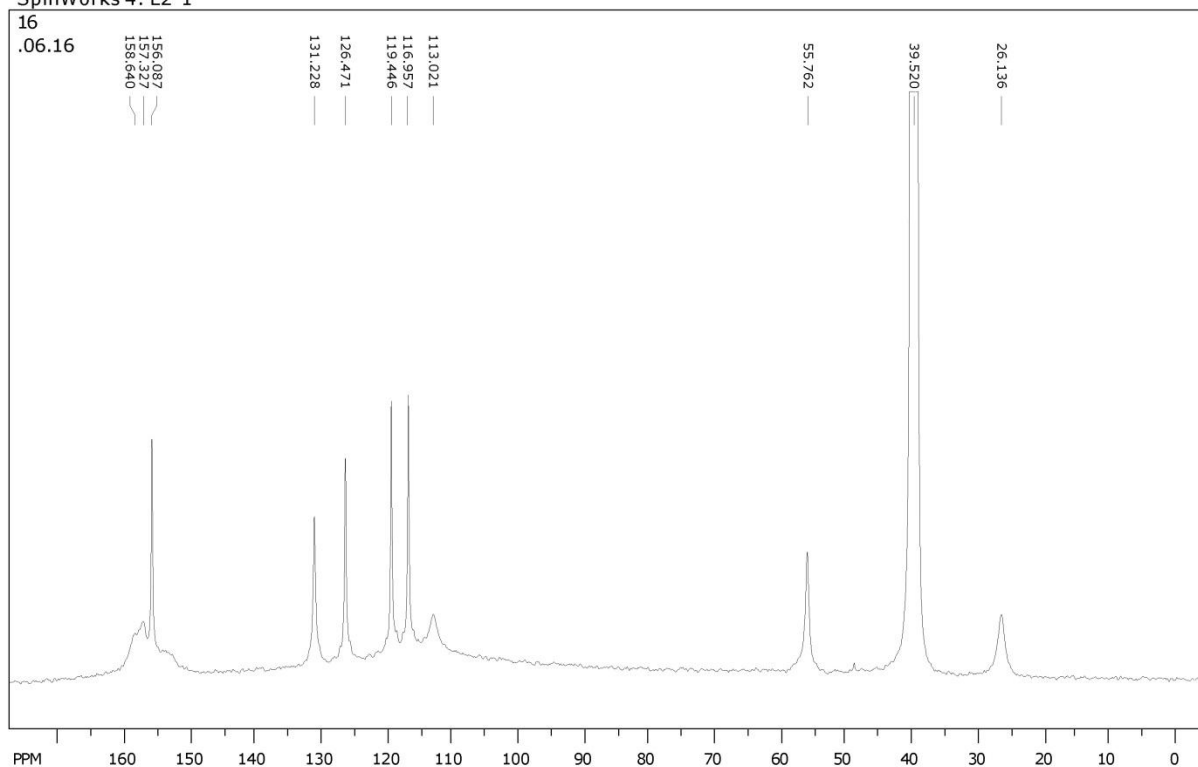
freq. of 0 ppm: 100.612761 MHz  
processed size: 65536 complex points  
LB: 6.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 756.266 ppm/cm: 7.51585

Рис. Д40.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^4$ .

Рис. Д41.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{L}^5$ .Рис. Д42.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{H}_4\text{L}^9$ .

Рис. Д43.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{H}_5\text{L}^{10}$ .Рис. Д44.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^{24}$ .

SpinWorks 4: L2-1

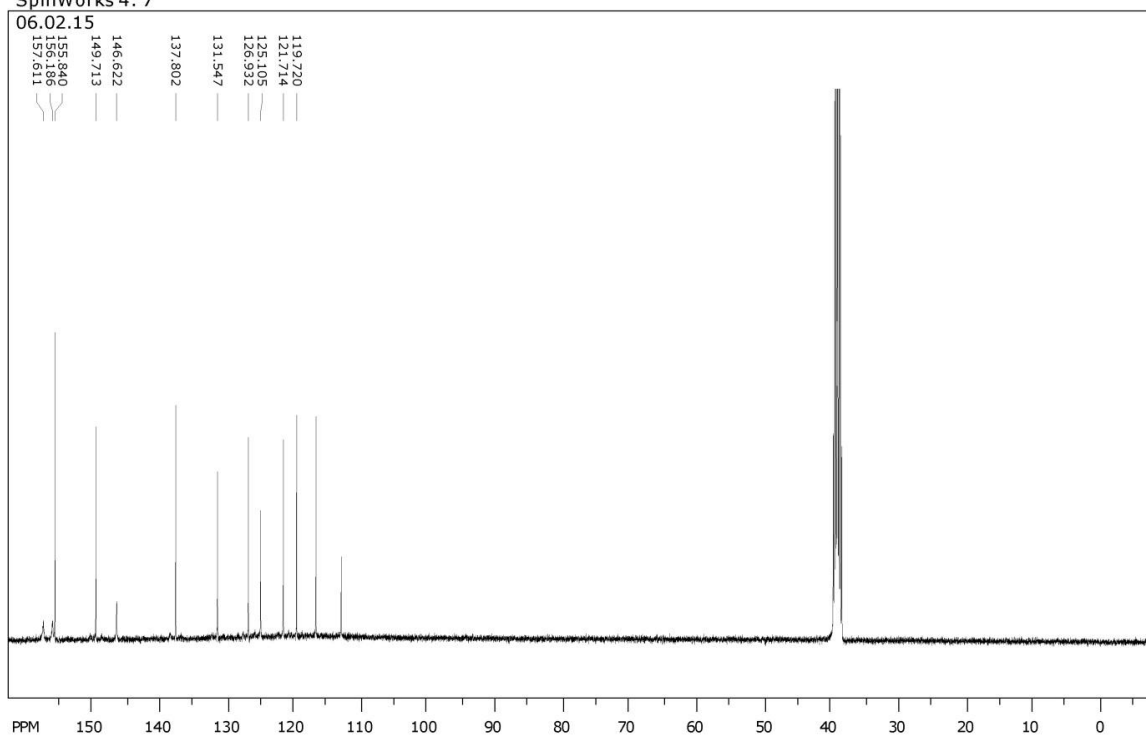


file: ...yNMR\Name\13CLampeka-U-16\L2-1\fid exp: <zggg>  
 transmitter freq.: 100.622830 MHz  
 time domain size: 65536 points  
 width: 24038.46 Hz = 238.8967 ppm = 0.366798 Hz/pt  
 number of scans: 3535

freq. of 0 ppm: 100.612763 MHz  
 processed size: 65536 complex points  
 LB: 22.000 GF: 0.0000  
 Hz/cm: 735.430 ppm/cm: 7.30878

Рис. Д45.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{H}_4\text{L}^{25}$ .

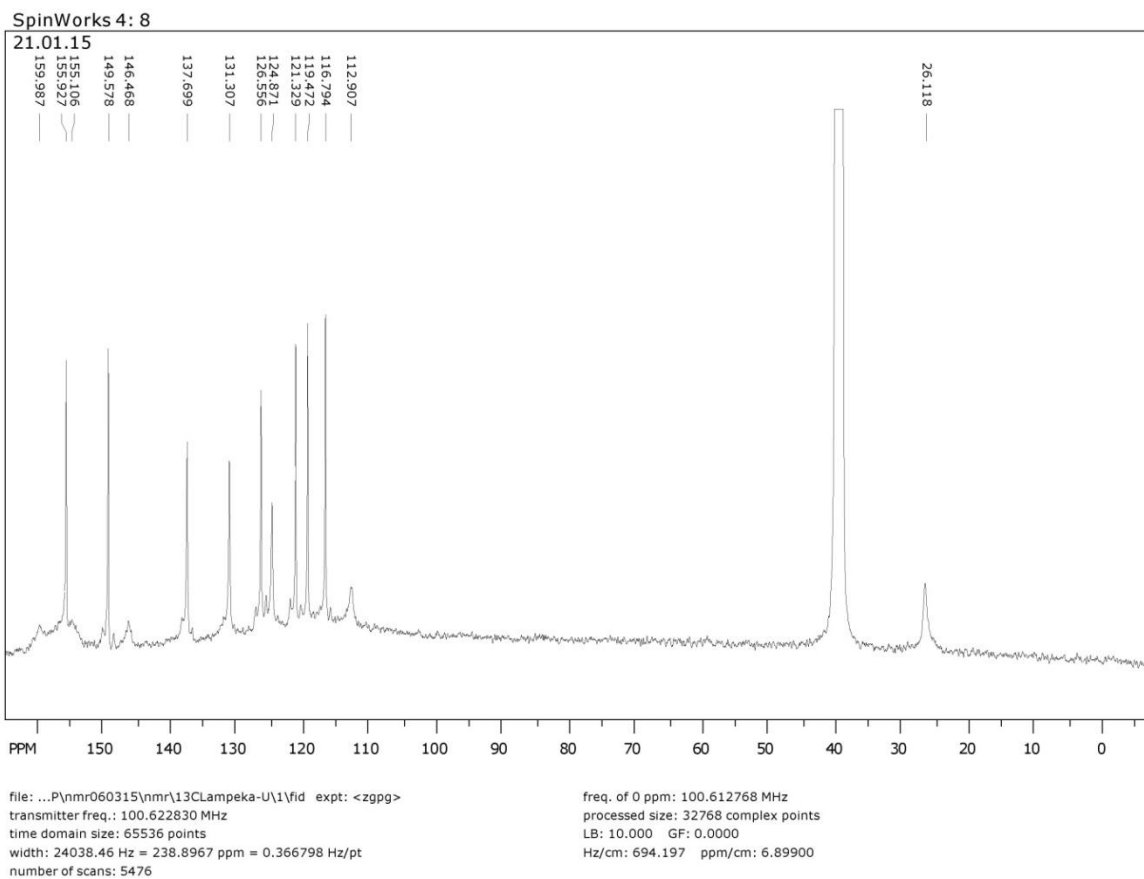
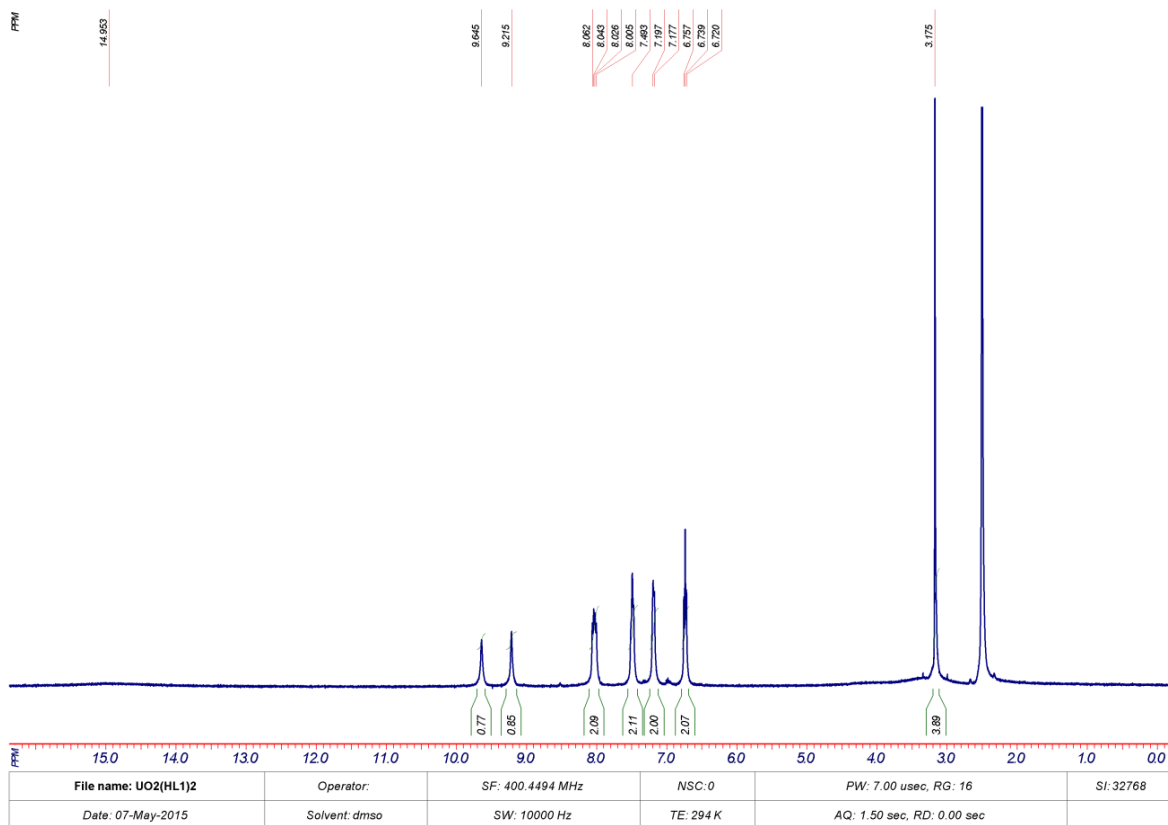
SpinWorks 4: 7

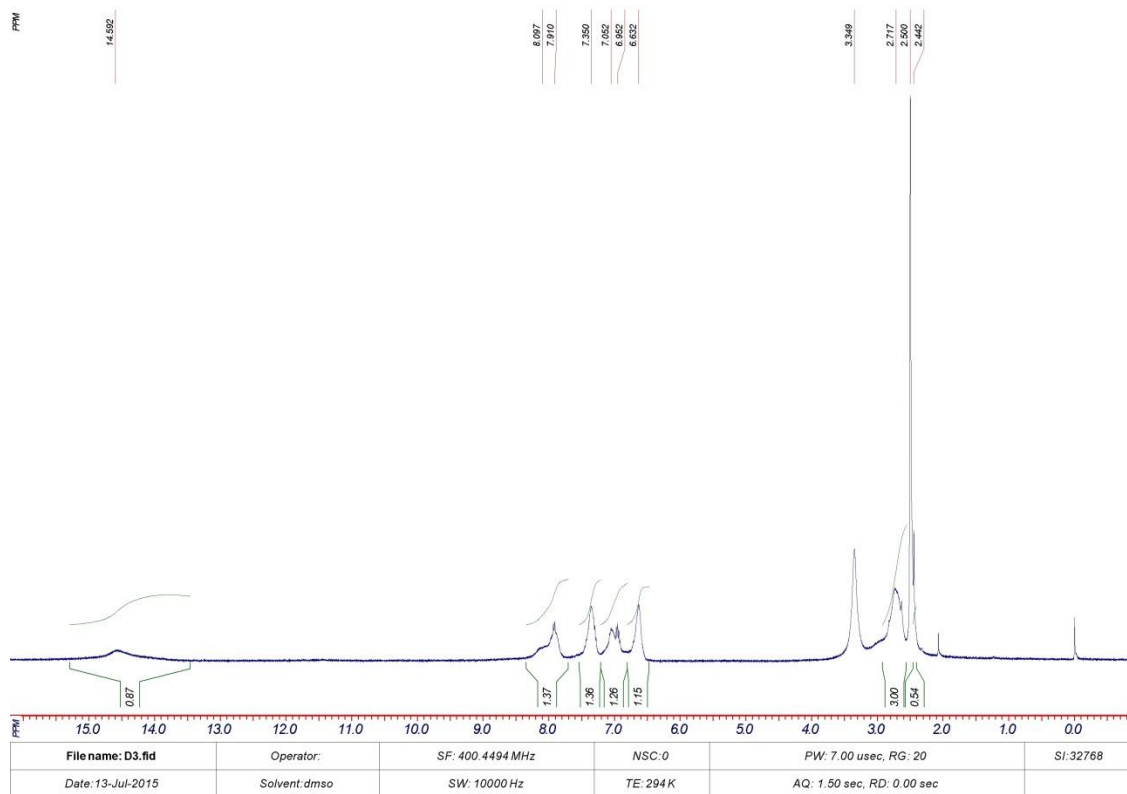
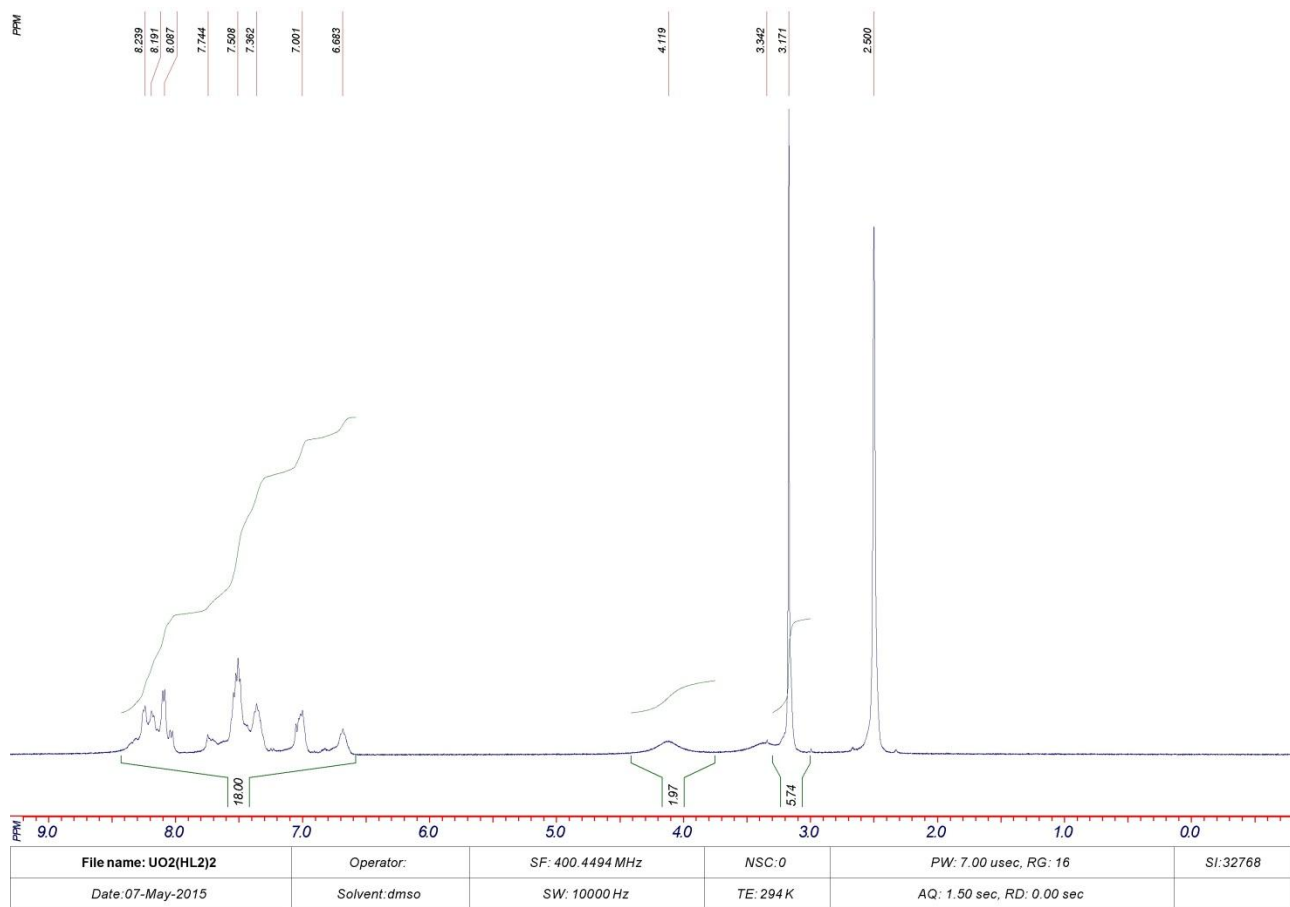


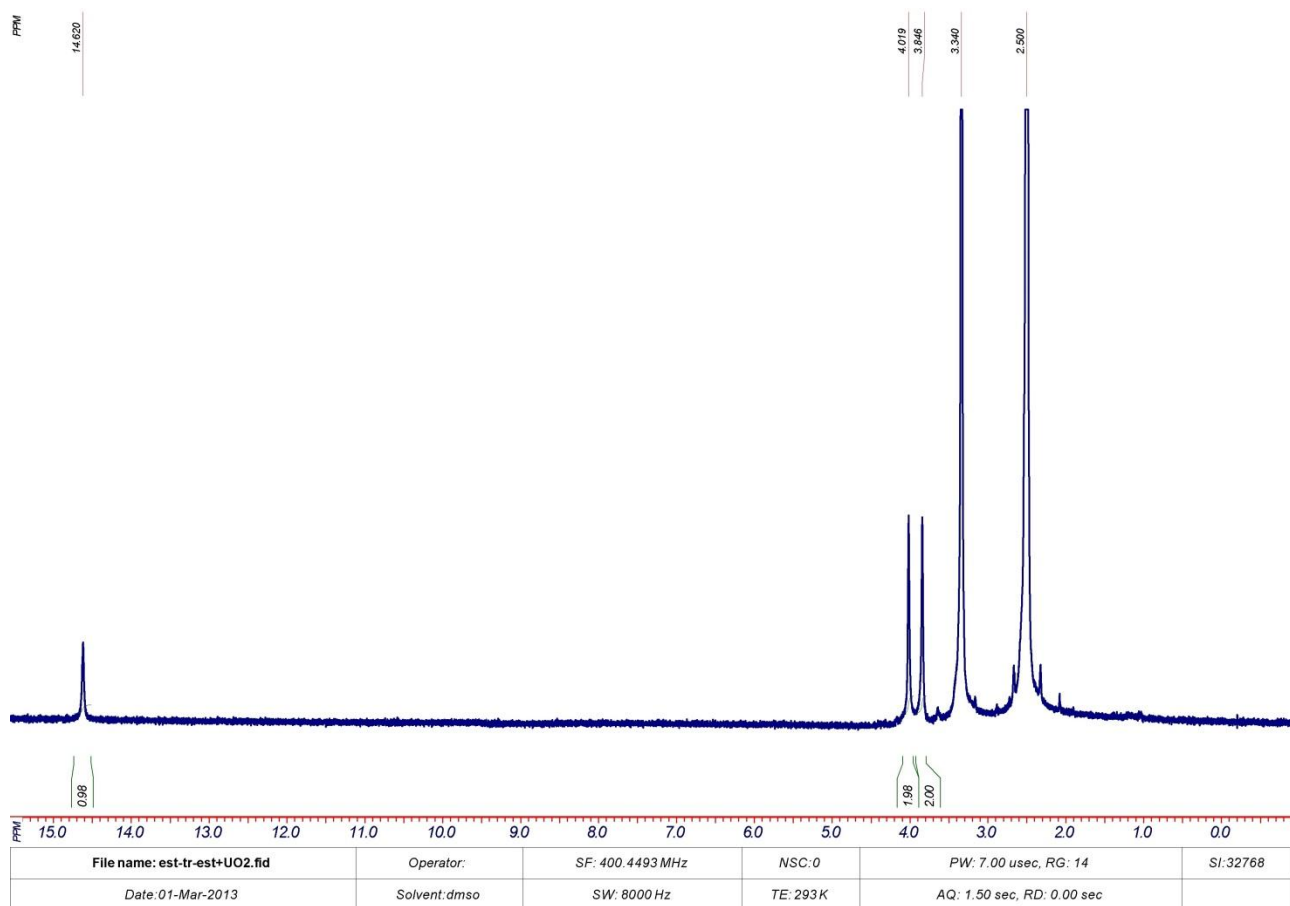
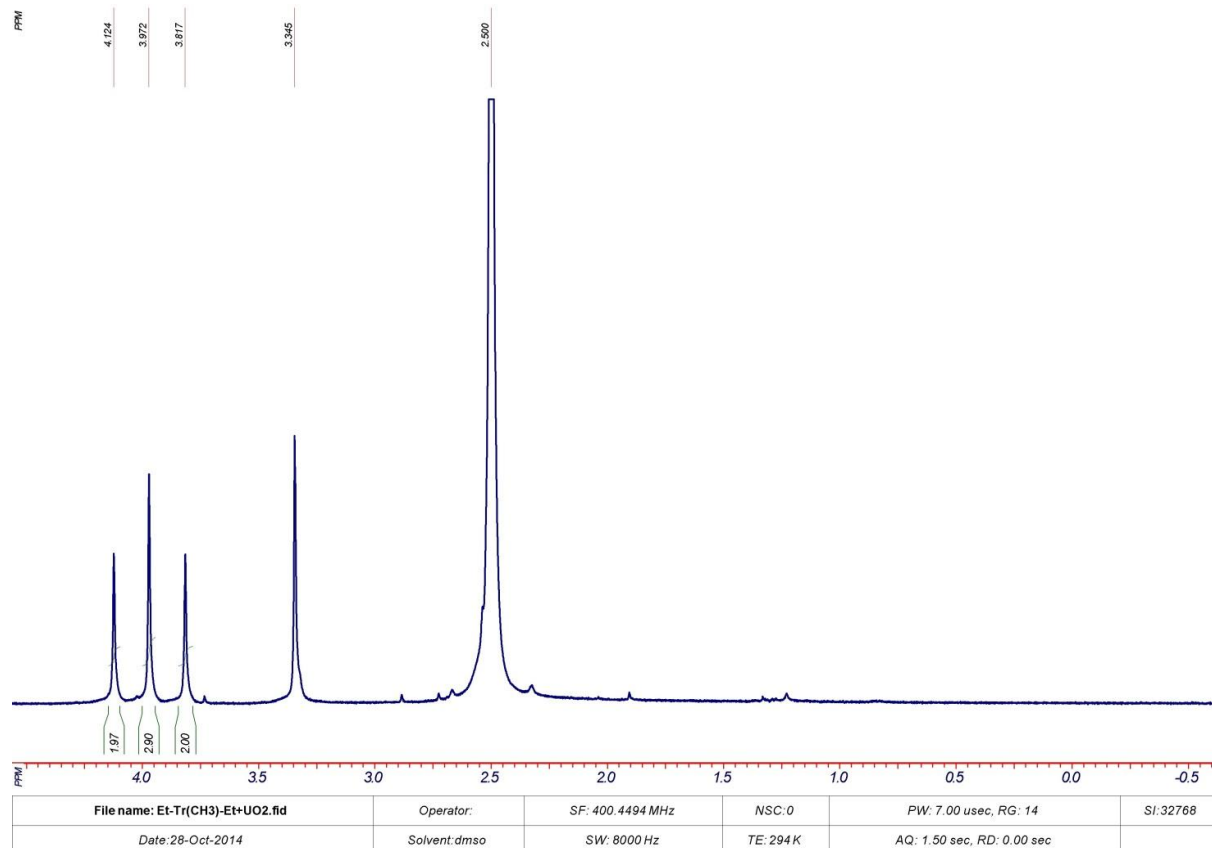
file: ...P\nmr060315\nmr\13CLampeka-U\2\fid exp: <zggg>  
 transmitter freq.: 100.622830 MHz  
 time domain size: 65536 points  
 width: 24038.46 Hz = 238.8967 ppm = 0.366798 Hz/pt  
 number of scans: 2525

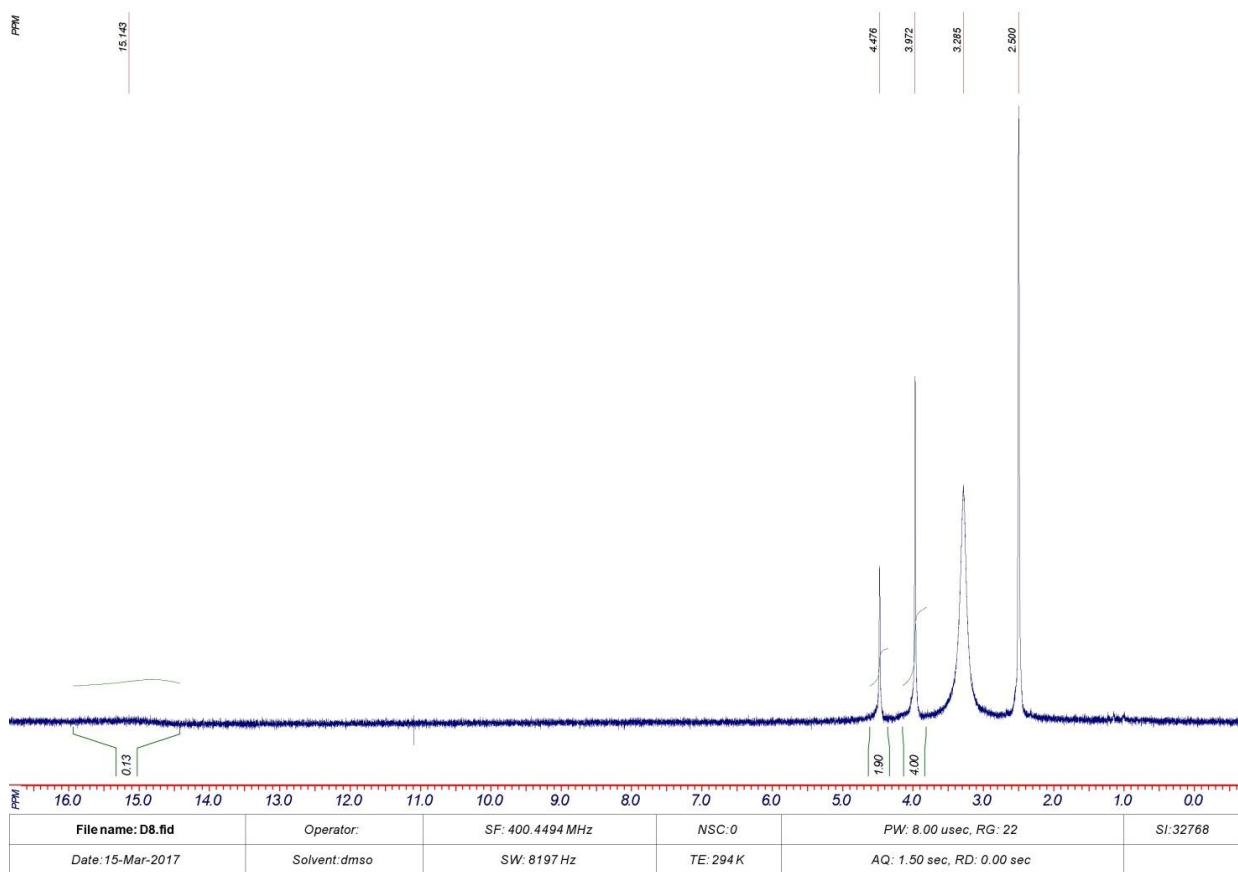
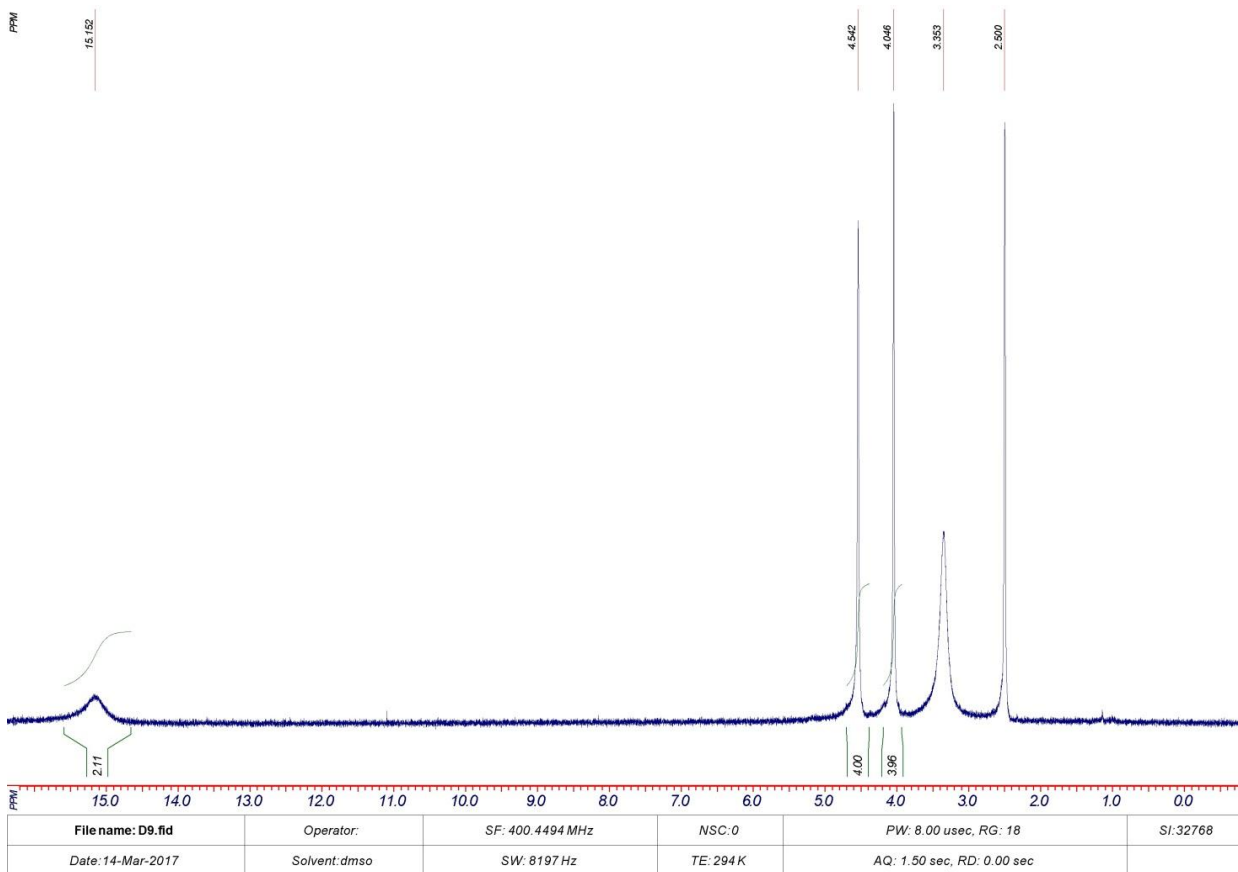
freq. of 0 ppm: 100.612768 MHz  
 processed size: 32768 complex points  
 LB: 0.400 GF: 0.0000  
 Hz/cm: 687.373 ppm/cm: 6.83119

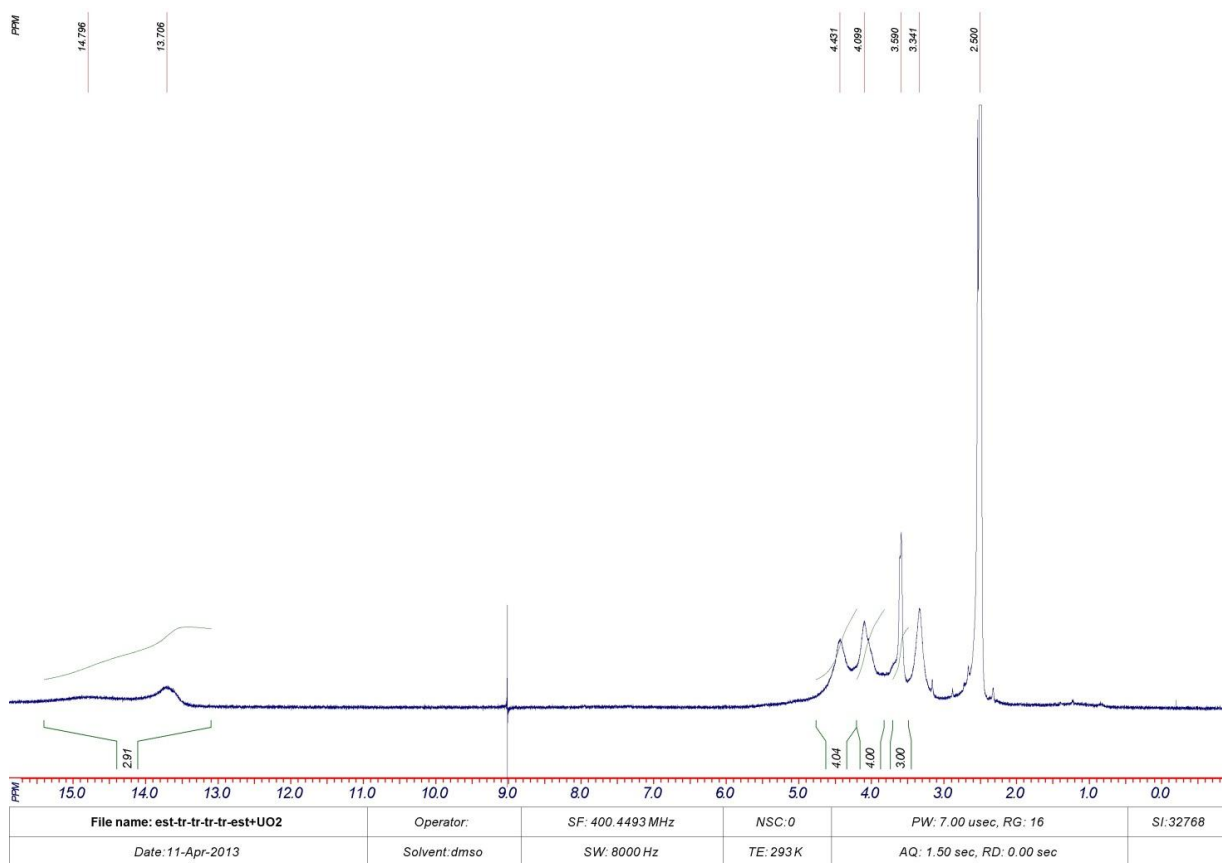
Рис. Д46.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^{27}$ .

Рис. Д47.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{H}_3\text{L}^{28}$ .Рис. Д48.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ .

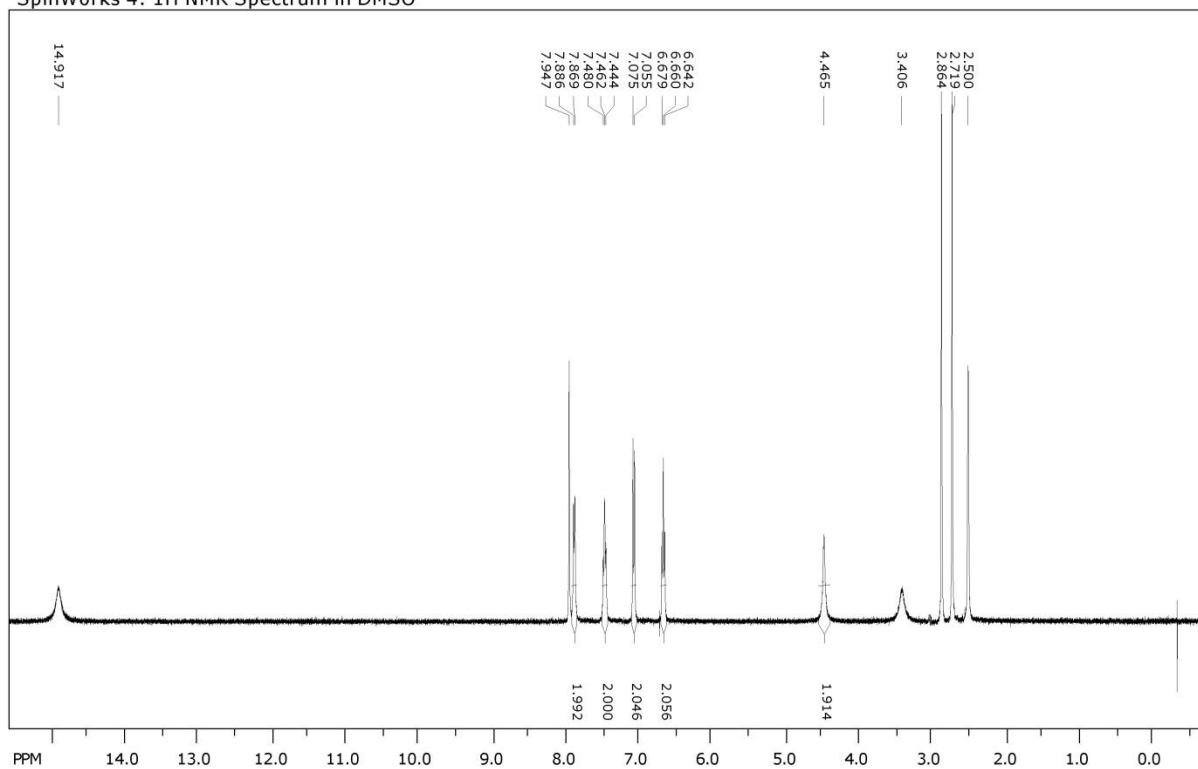
Рис. Д49.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ .Рис. Д50.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^3)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ .

Рис. Д51.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})$ .Рис. Д52.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{L}^{5'})](\text{H}_2\text{O})$ .

Рис. Д53.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^6)]_2$ .Рис. Д54.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^7)](\text{CH}_3\text{OH})$ .

Рис. Д55.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{8'})]$ .

SpinWorks 4: 1H NMR Spectrum in DMSO

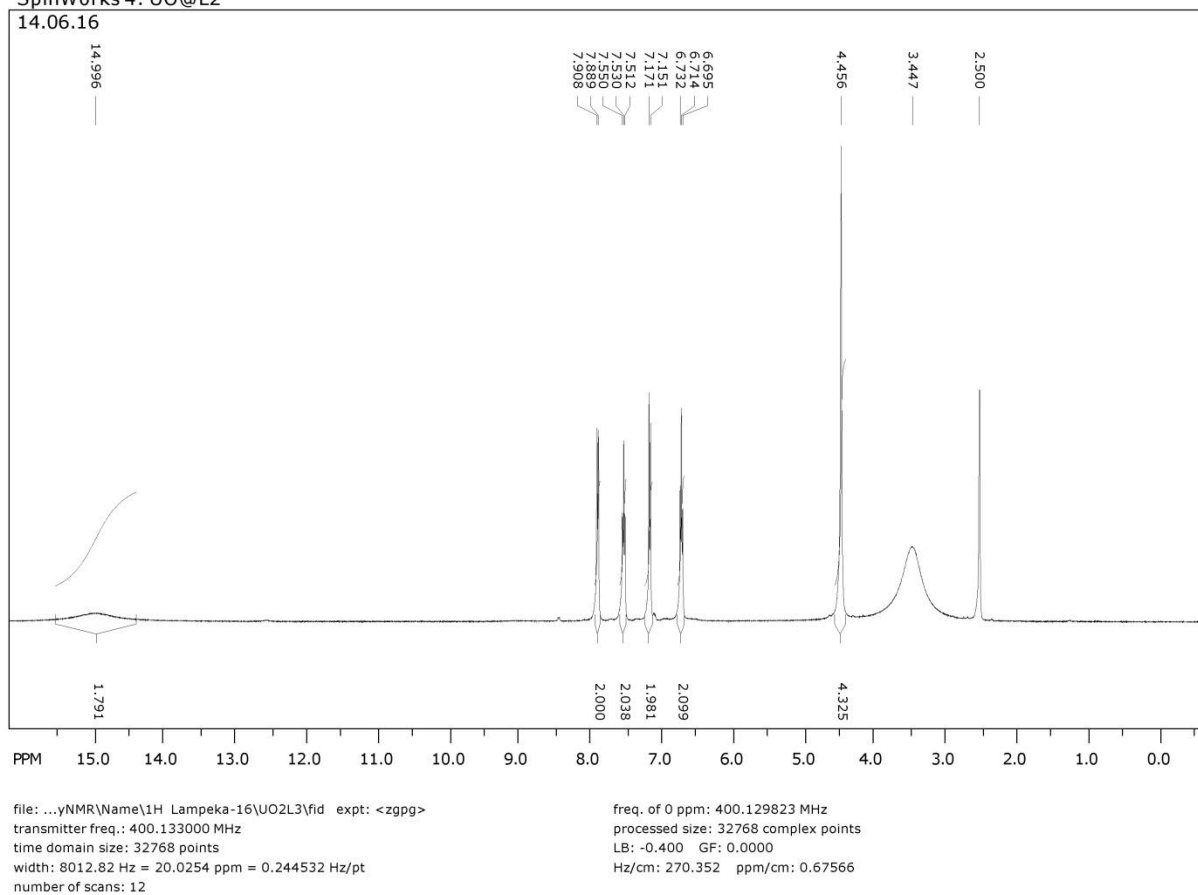
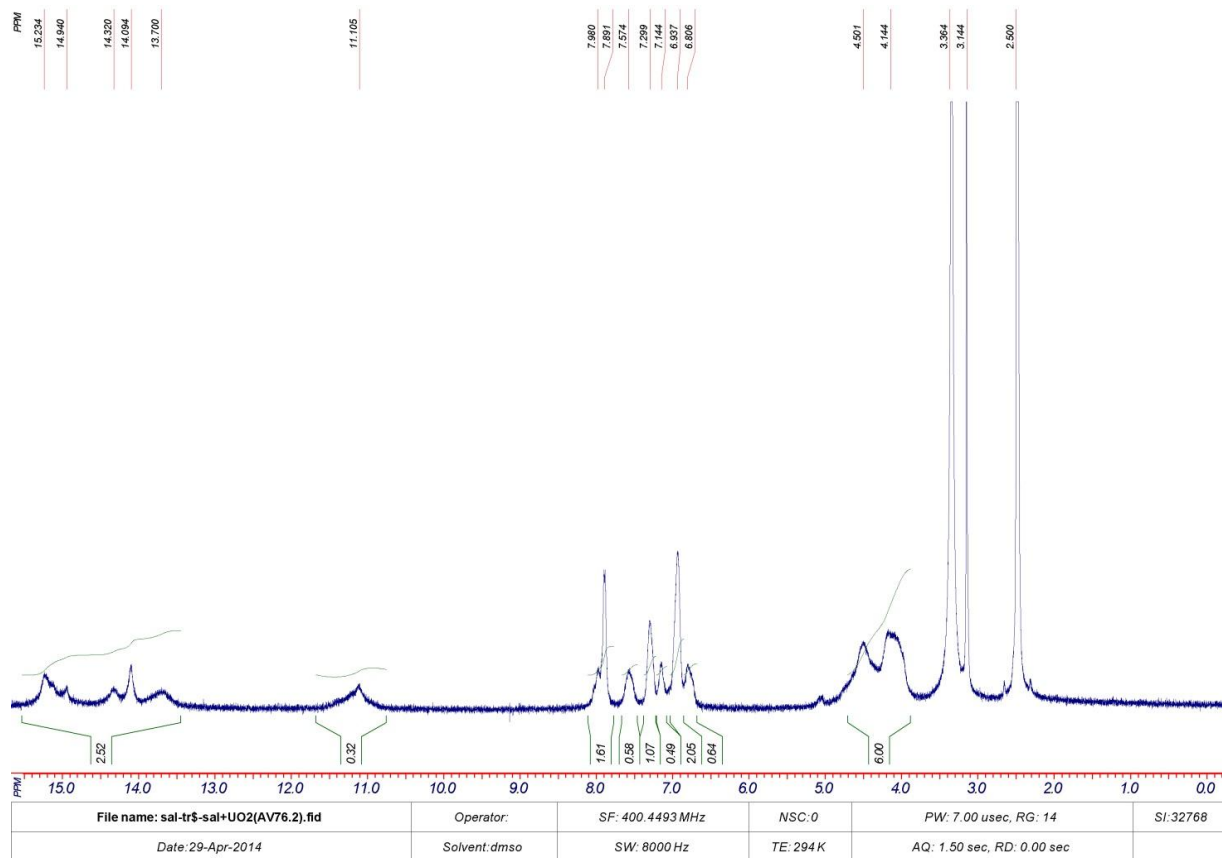


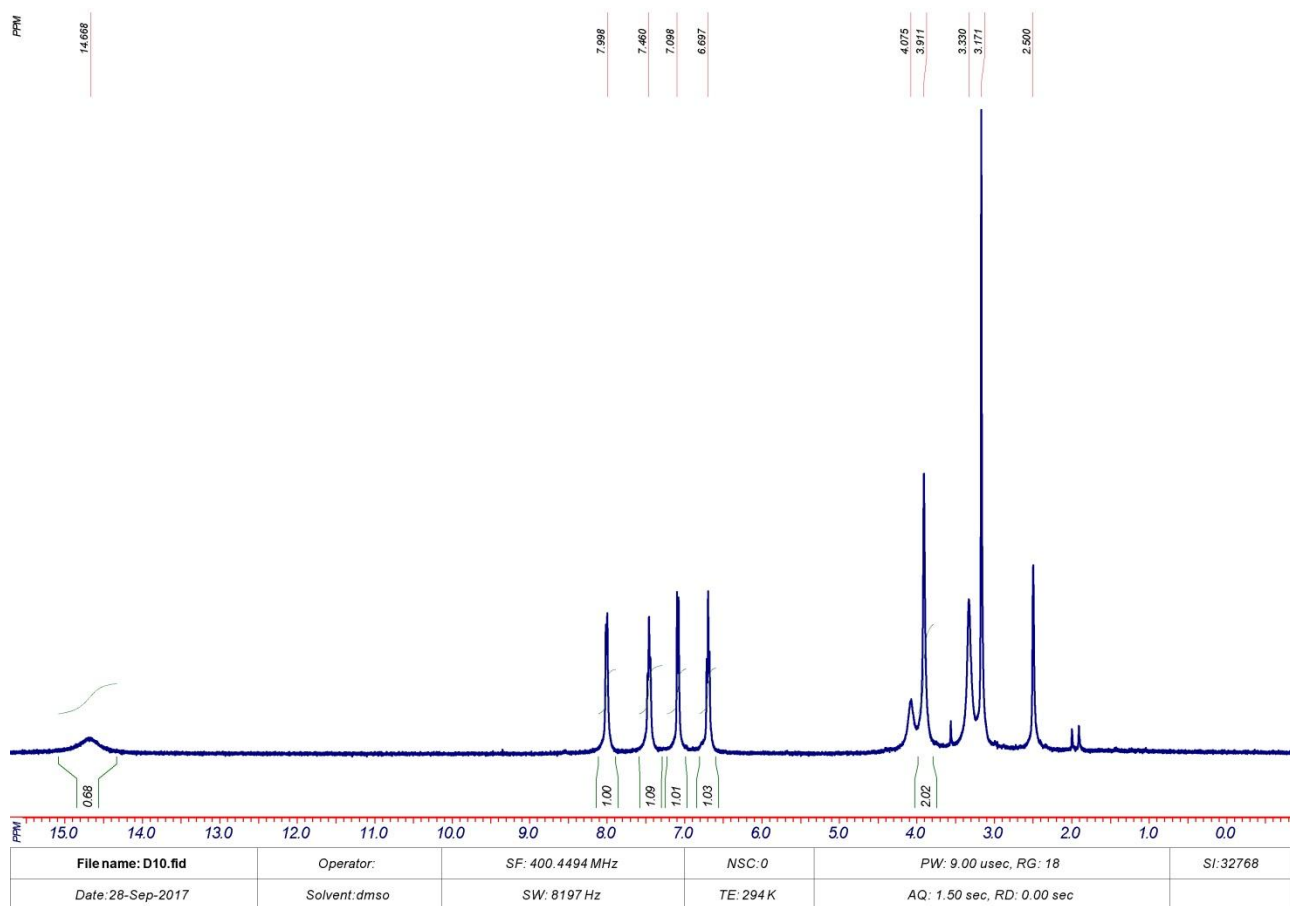
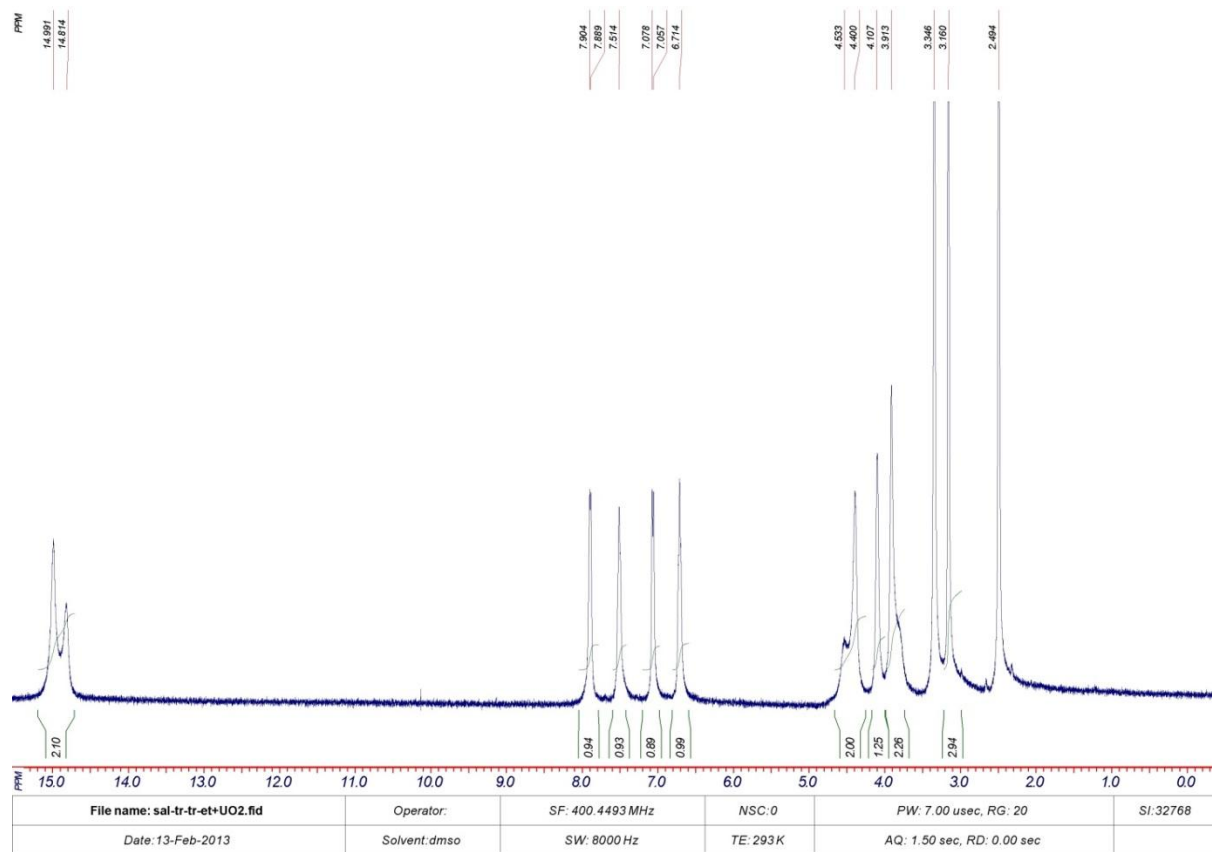
file: ...hevskiyNMR\Name\08\_06\_16\UO2L2\fid exp: <zg30>  
 transmitter freq.: 400.133000 MHz  
 time domain size: 65536 points  
 width: 8012.82 Hz = 20.0254 ppm = 0.122266 Hz/pt  
 number of scans: 8

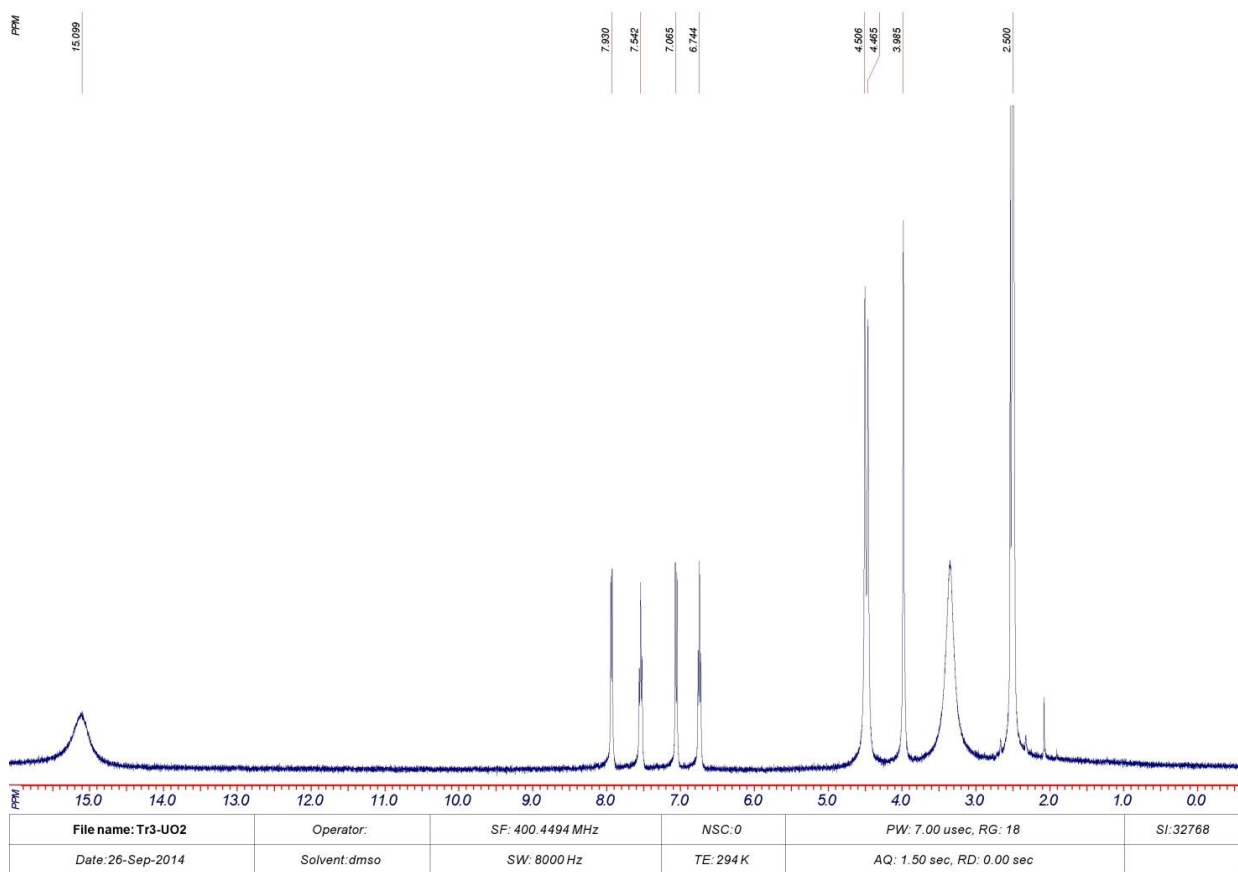
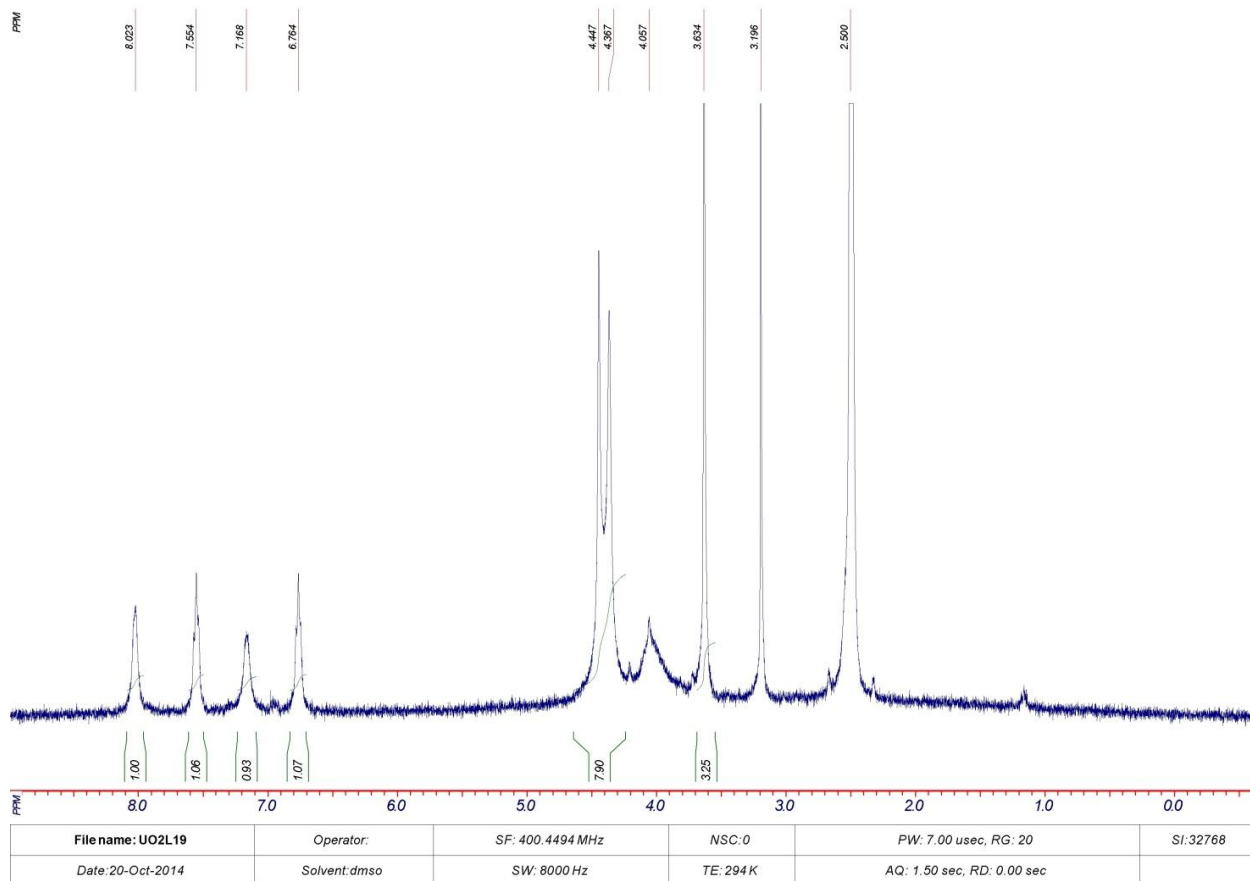
freq. of 0 ppm: 400.129822 MHz  
 processed size: 65536 complex points  
 LB: 0.000 GF: 0.0000  
 Hz/cm: 261.092 ppm/cm: 0.65251

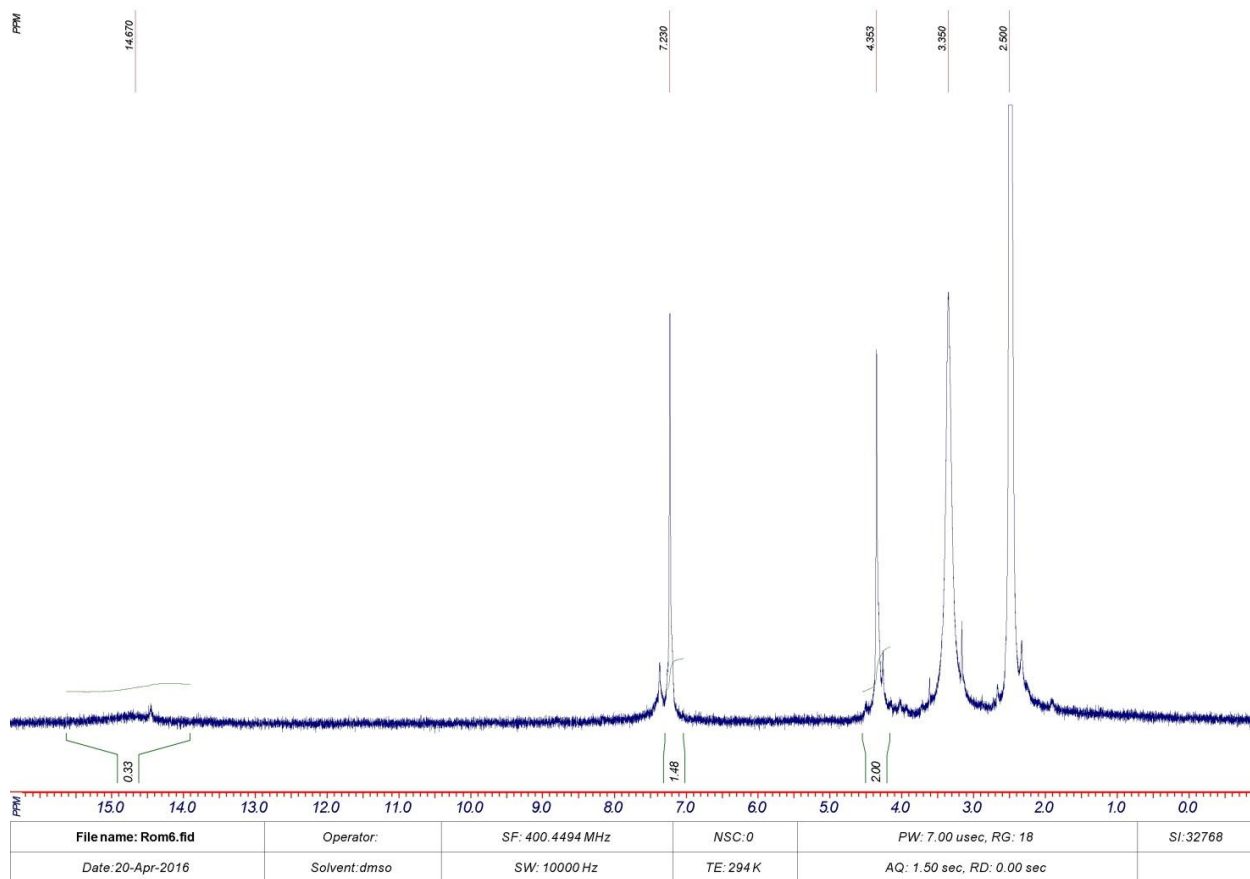
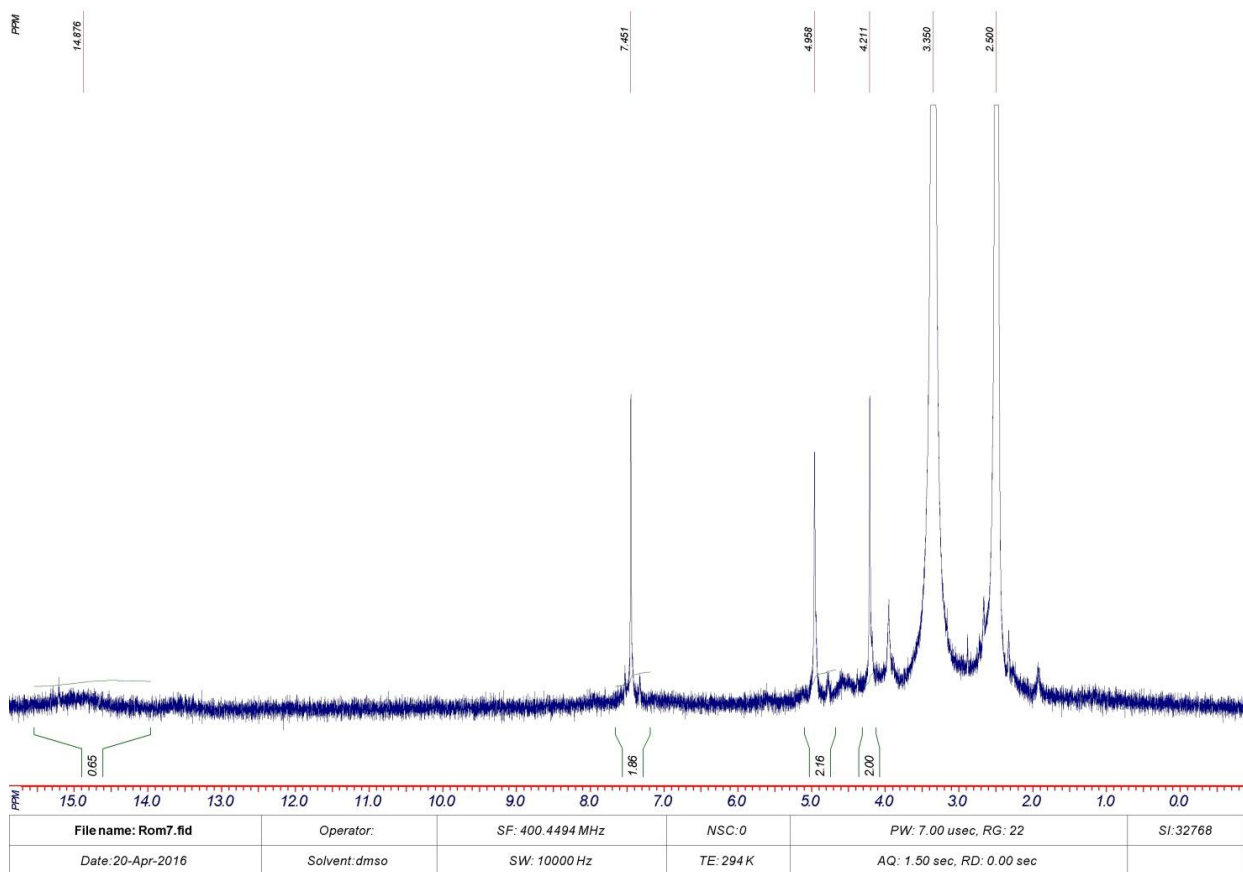
Рис. Д56.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)](\text{CH}_3\text{OH})$ .

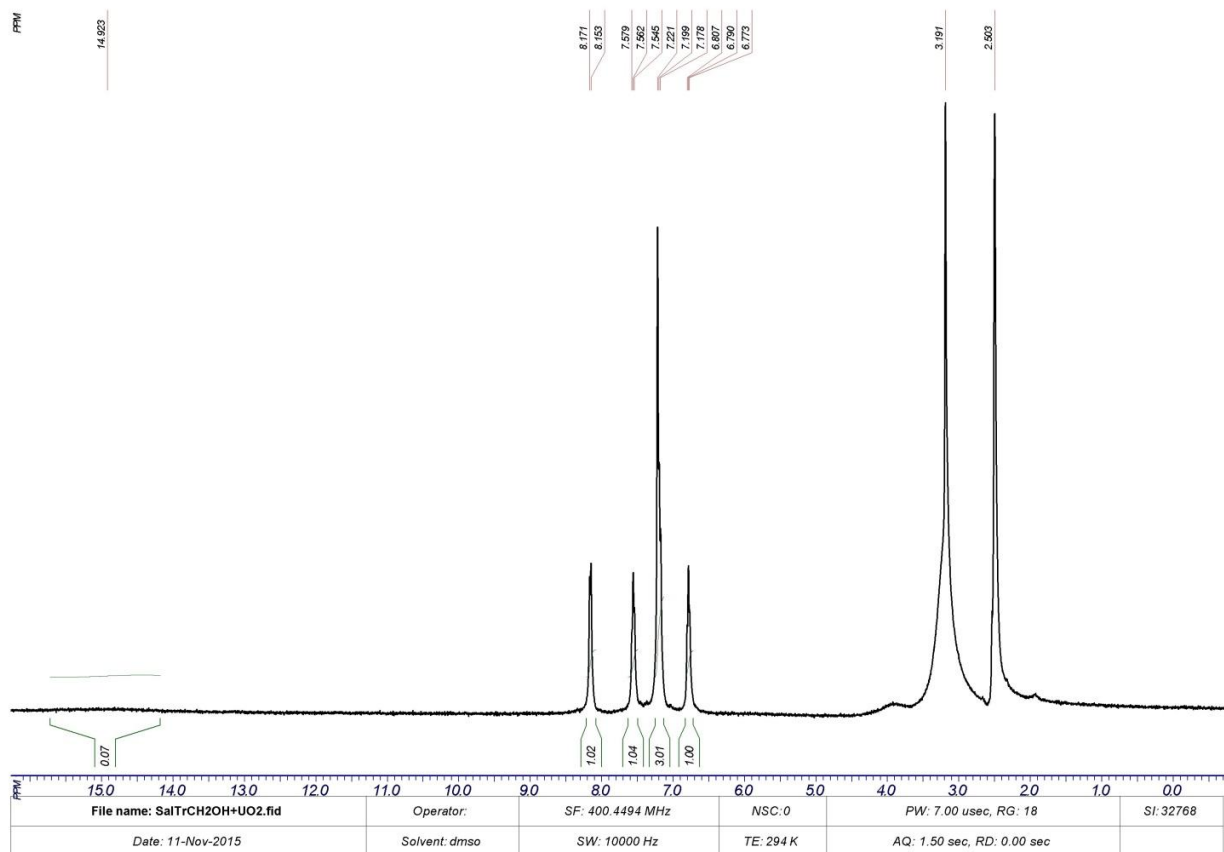
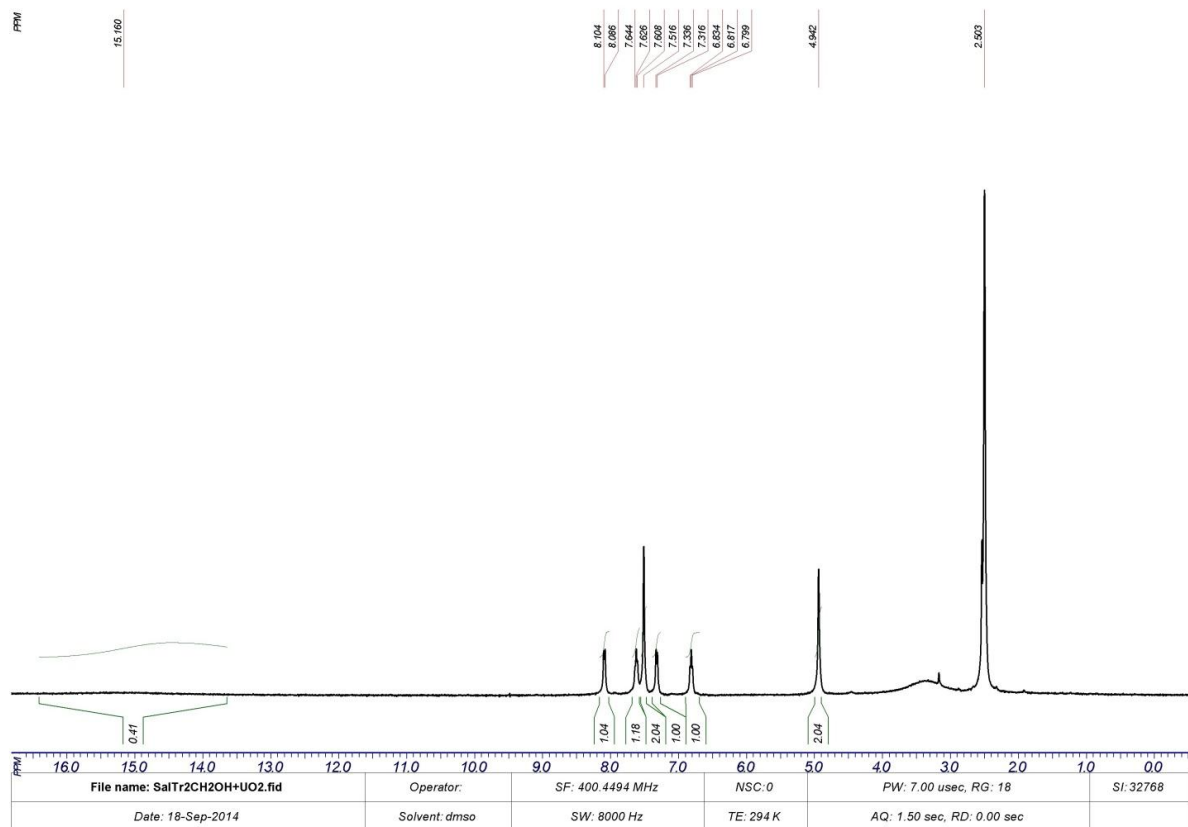
SpinWorks 4: UO@L2

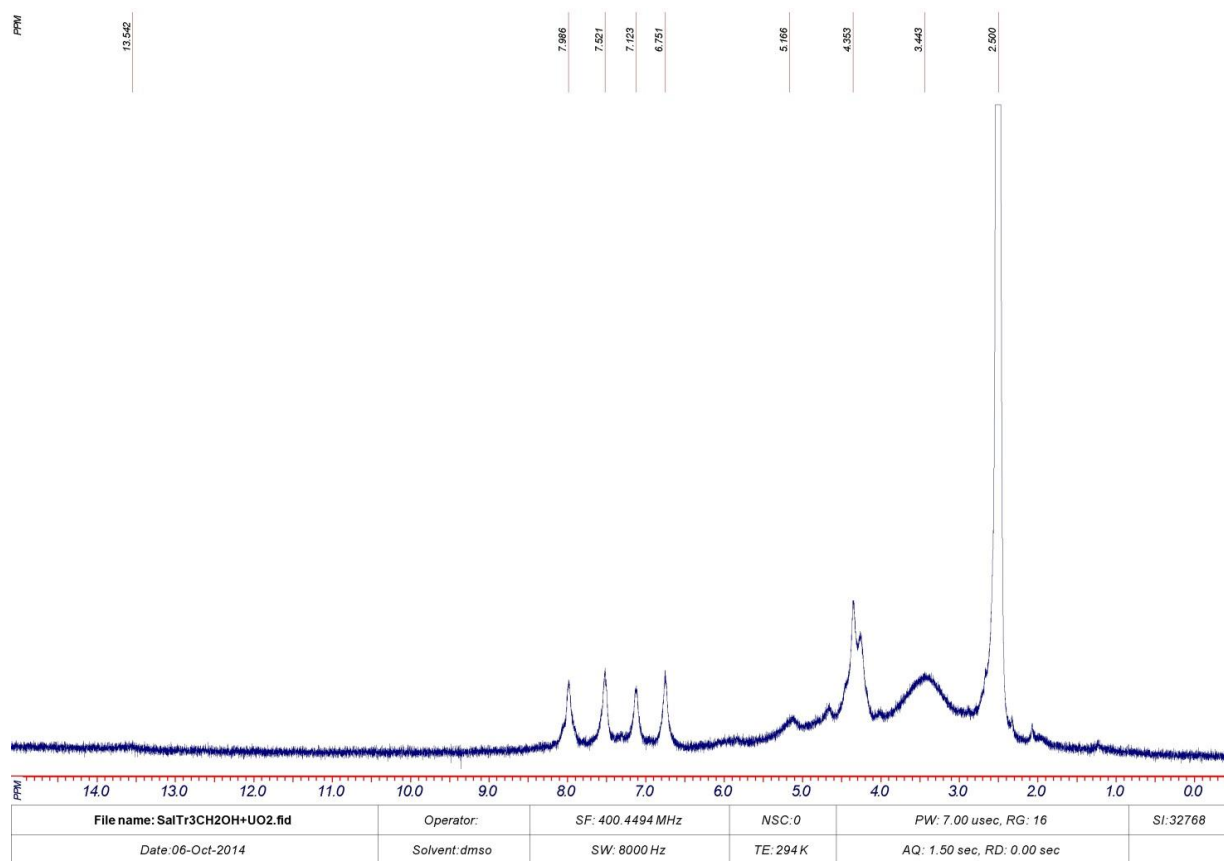
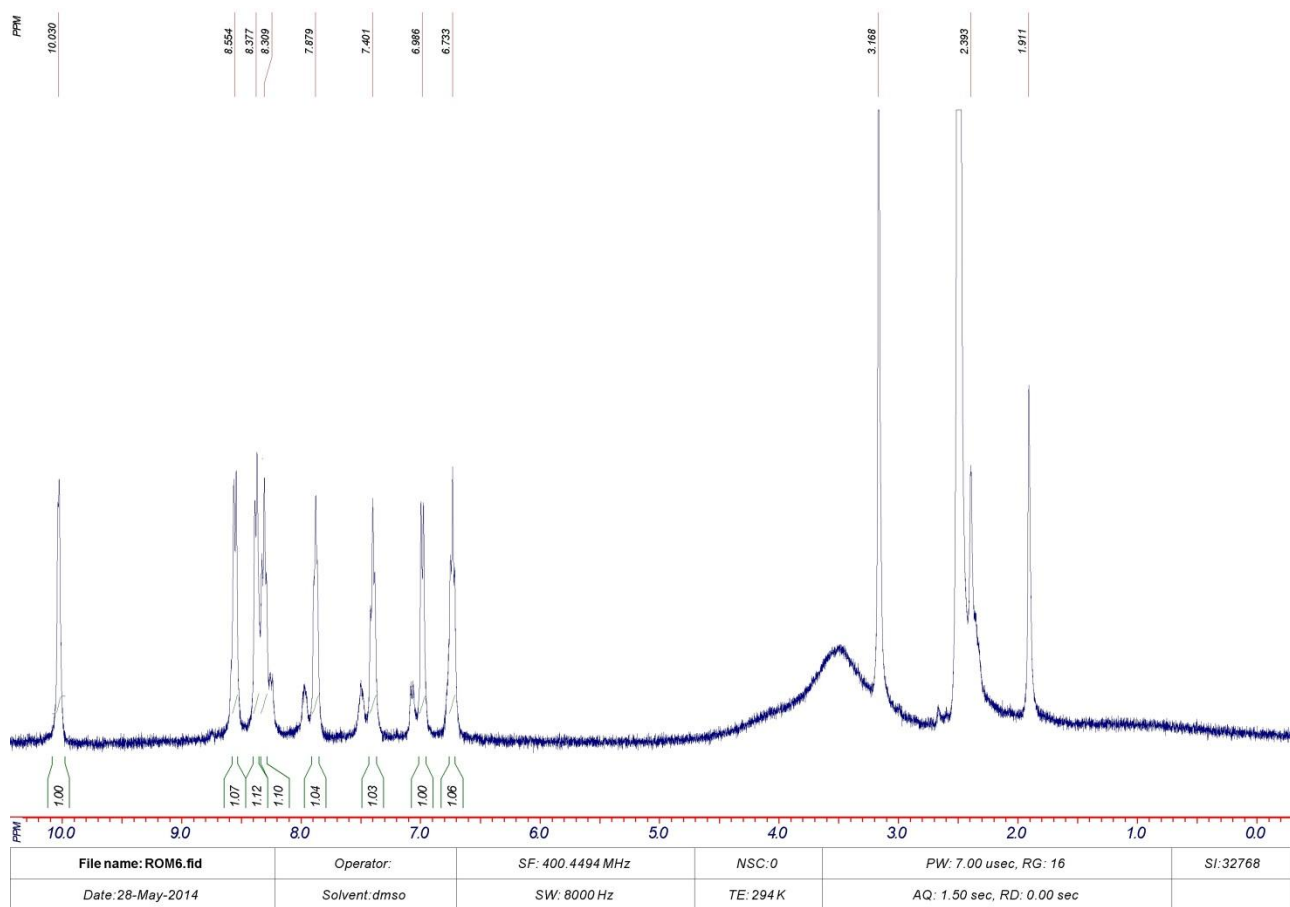
Рис. Д57.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{10})](\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д58.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{11})](\text{CH}_3\text{OH})$ .

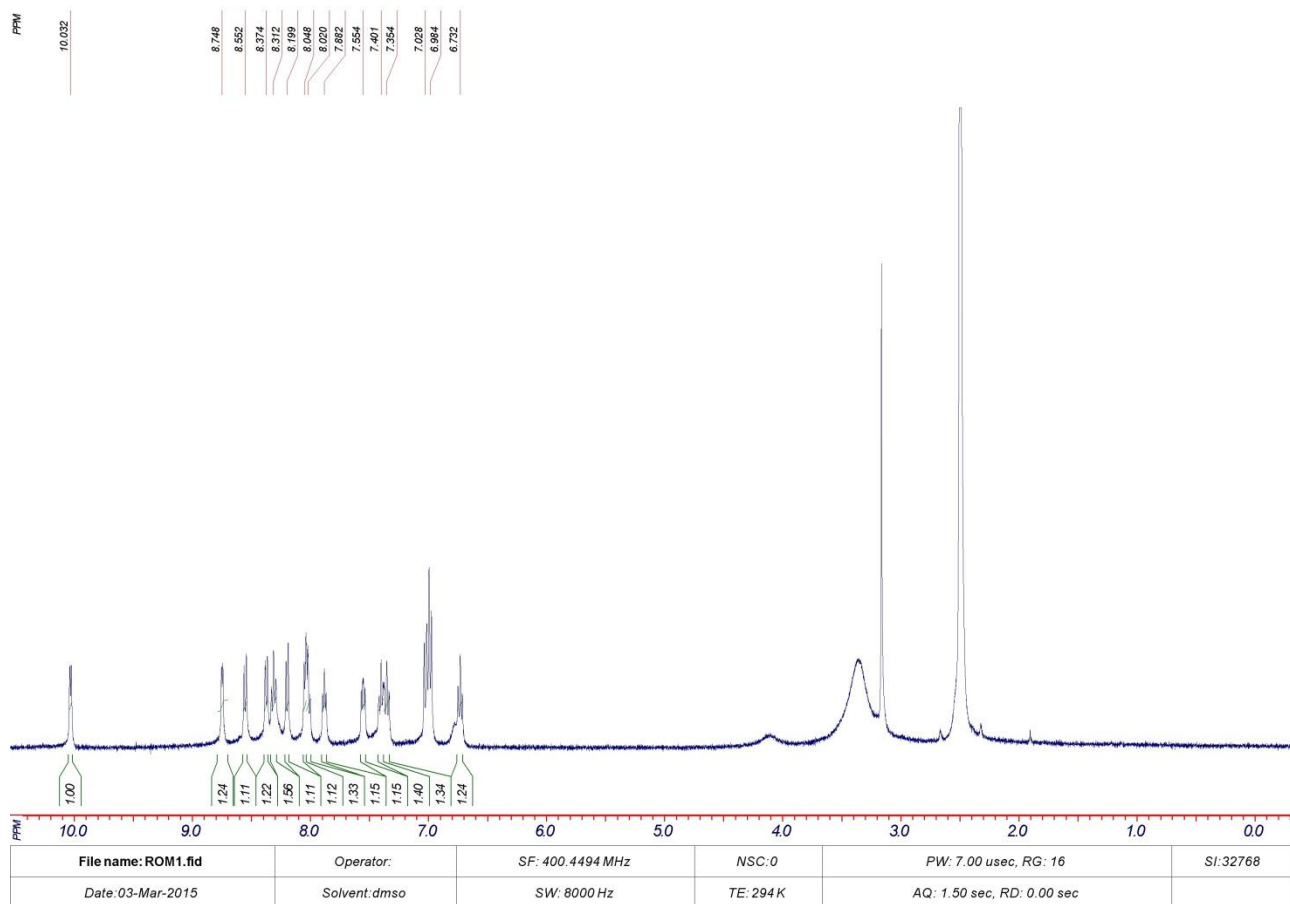
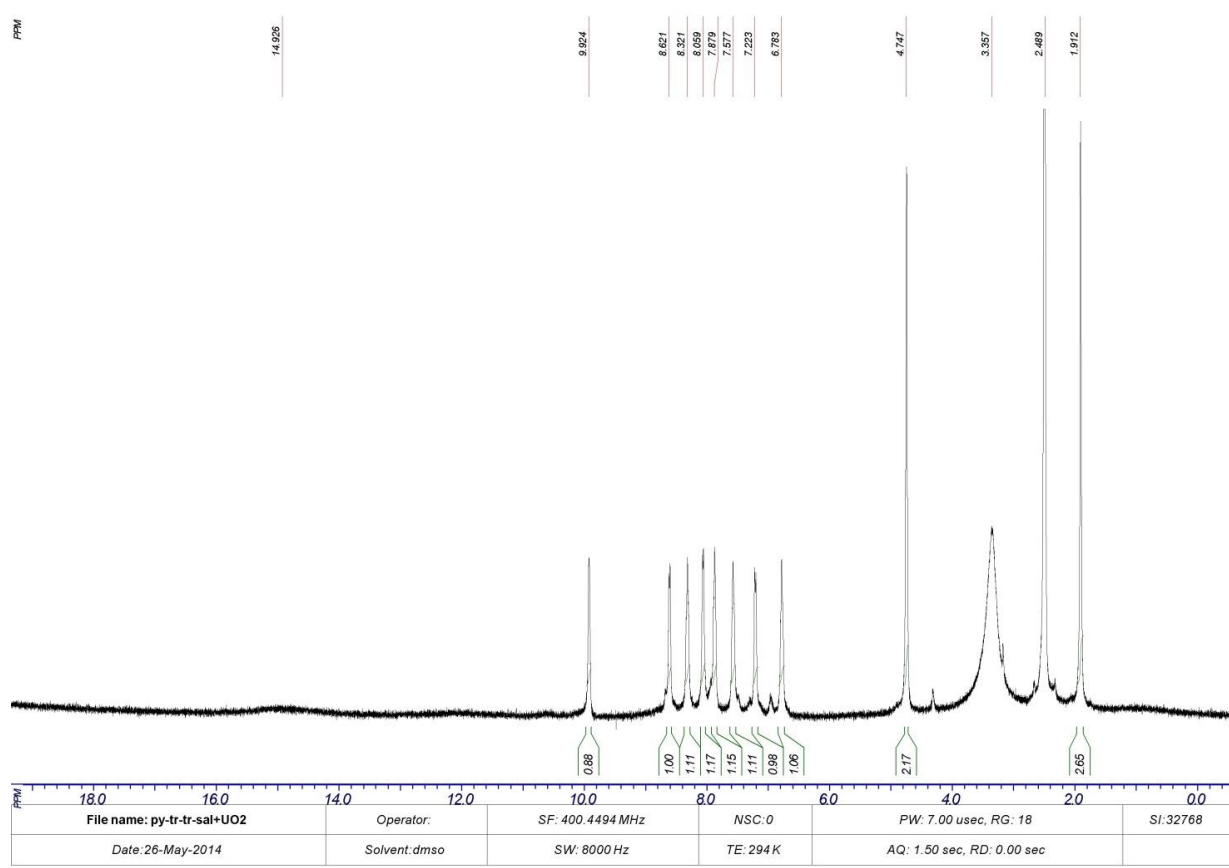
Рис. Д59.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{16'})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .Рис. Д60.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{17'})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

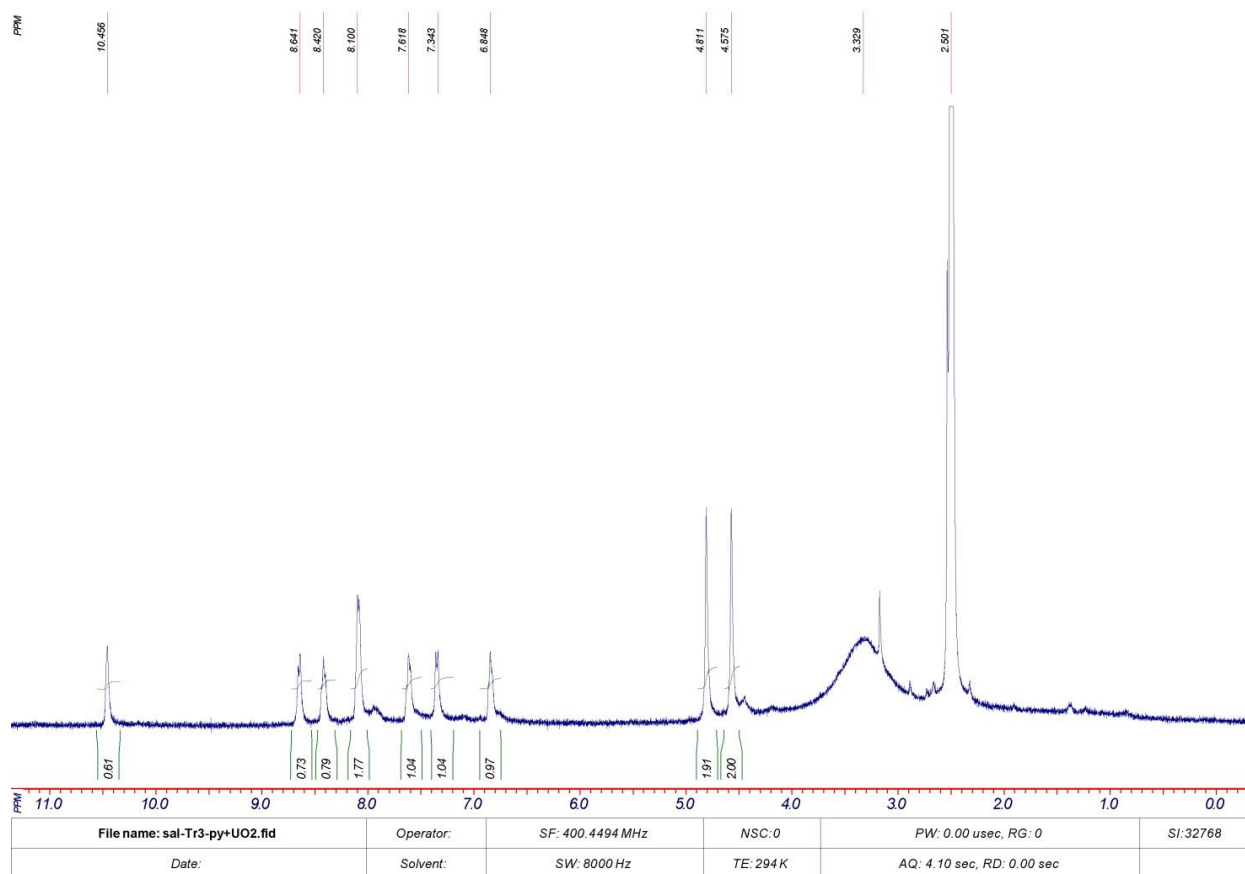
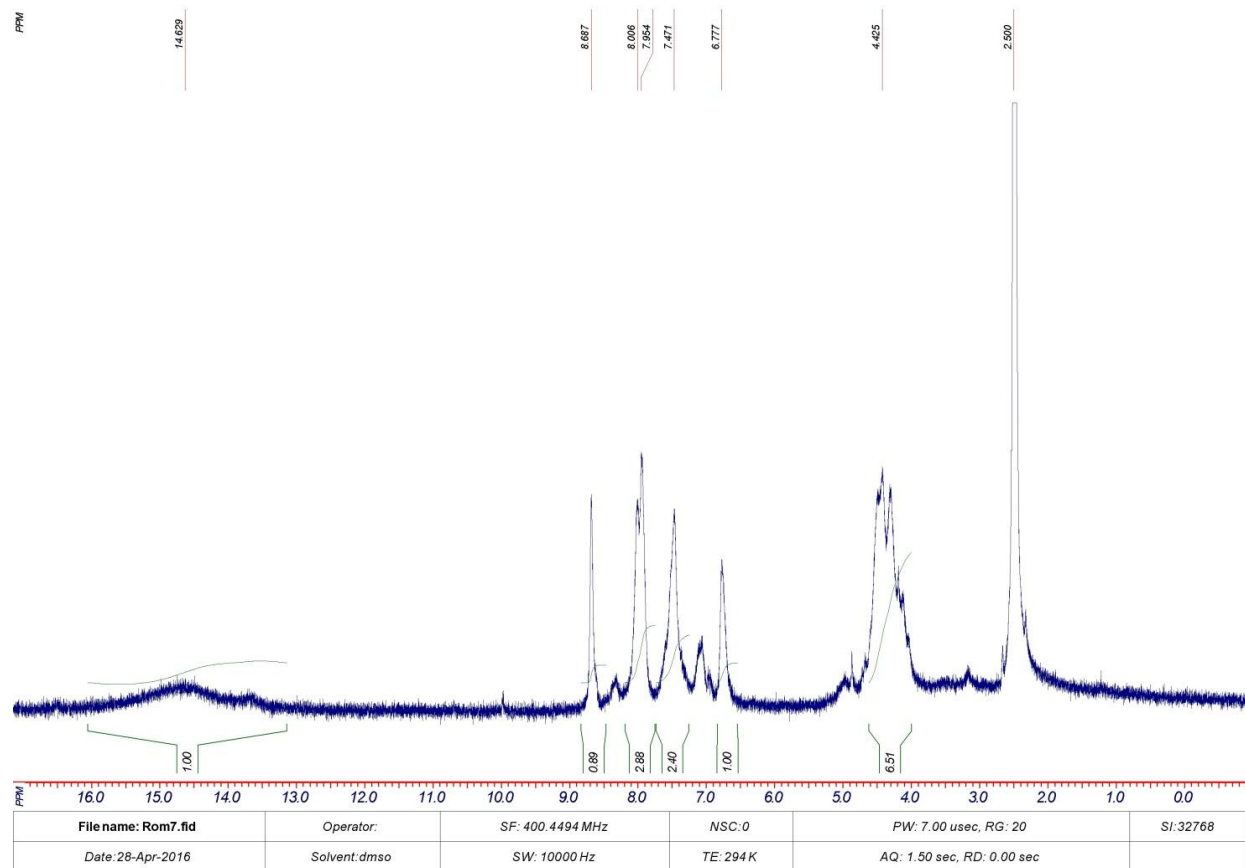
Рис. Д61.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{18})](\text{H}_2\text{O})$ .Рис. Д62.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19})](\text{CH}_3\text{OH})_2$ .

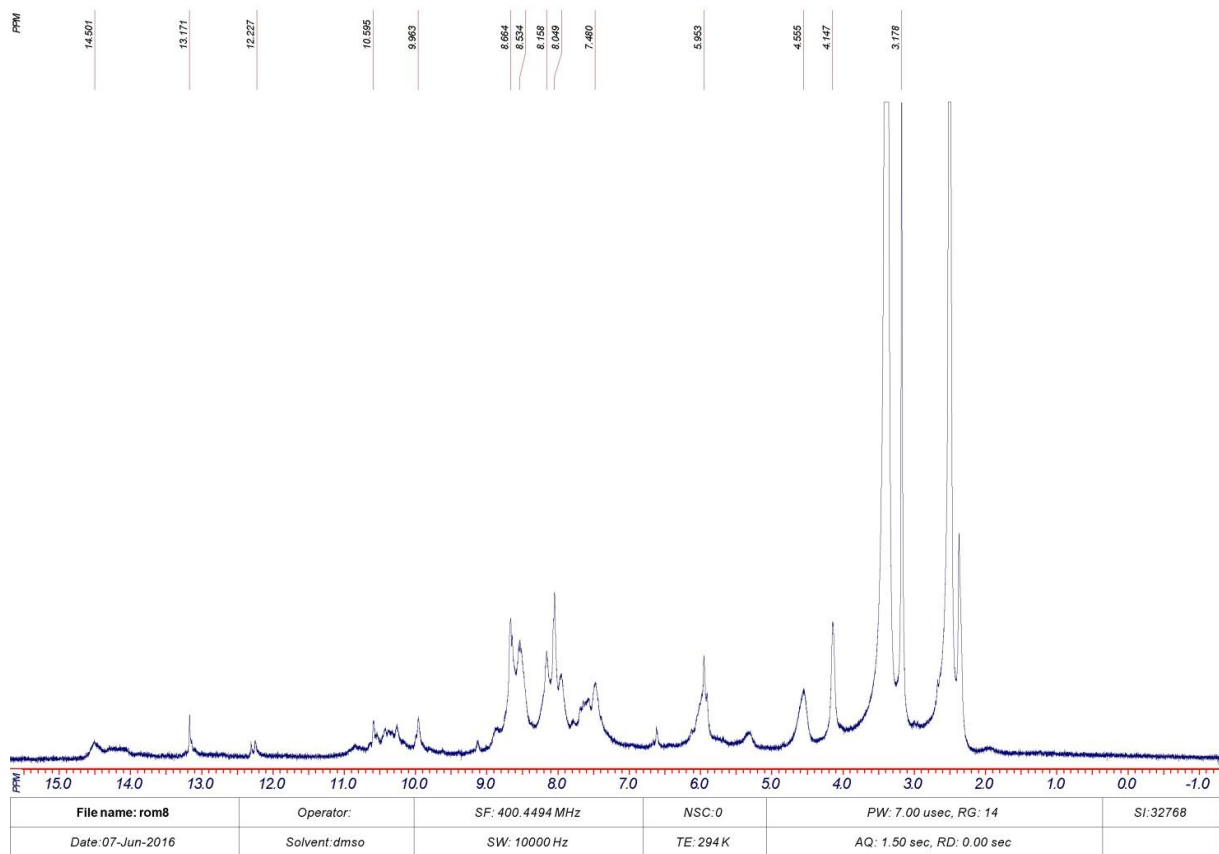
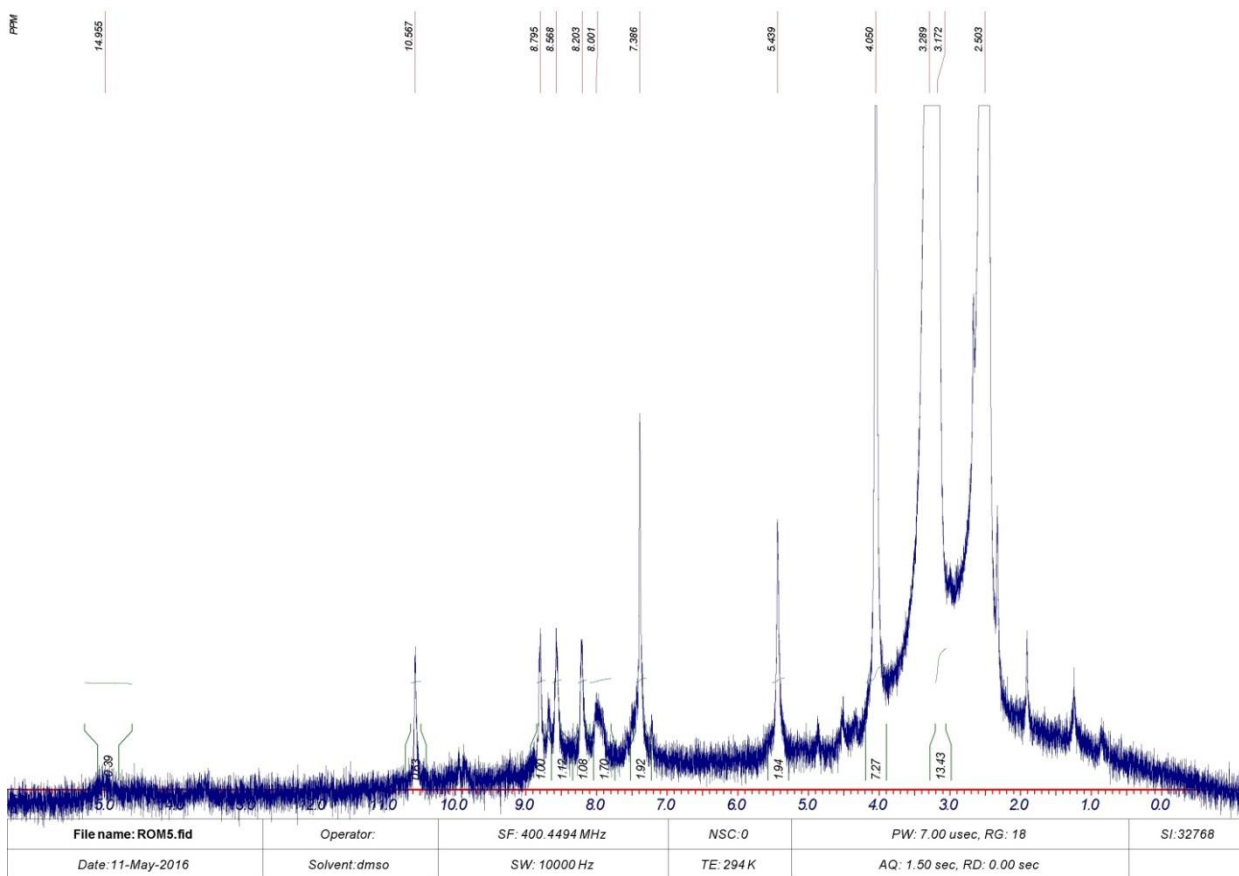
Рис. Д63.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{20'})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ .Рис. Д64.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{21'})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ .

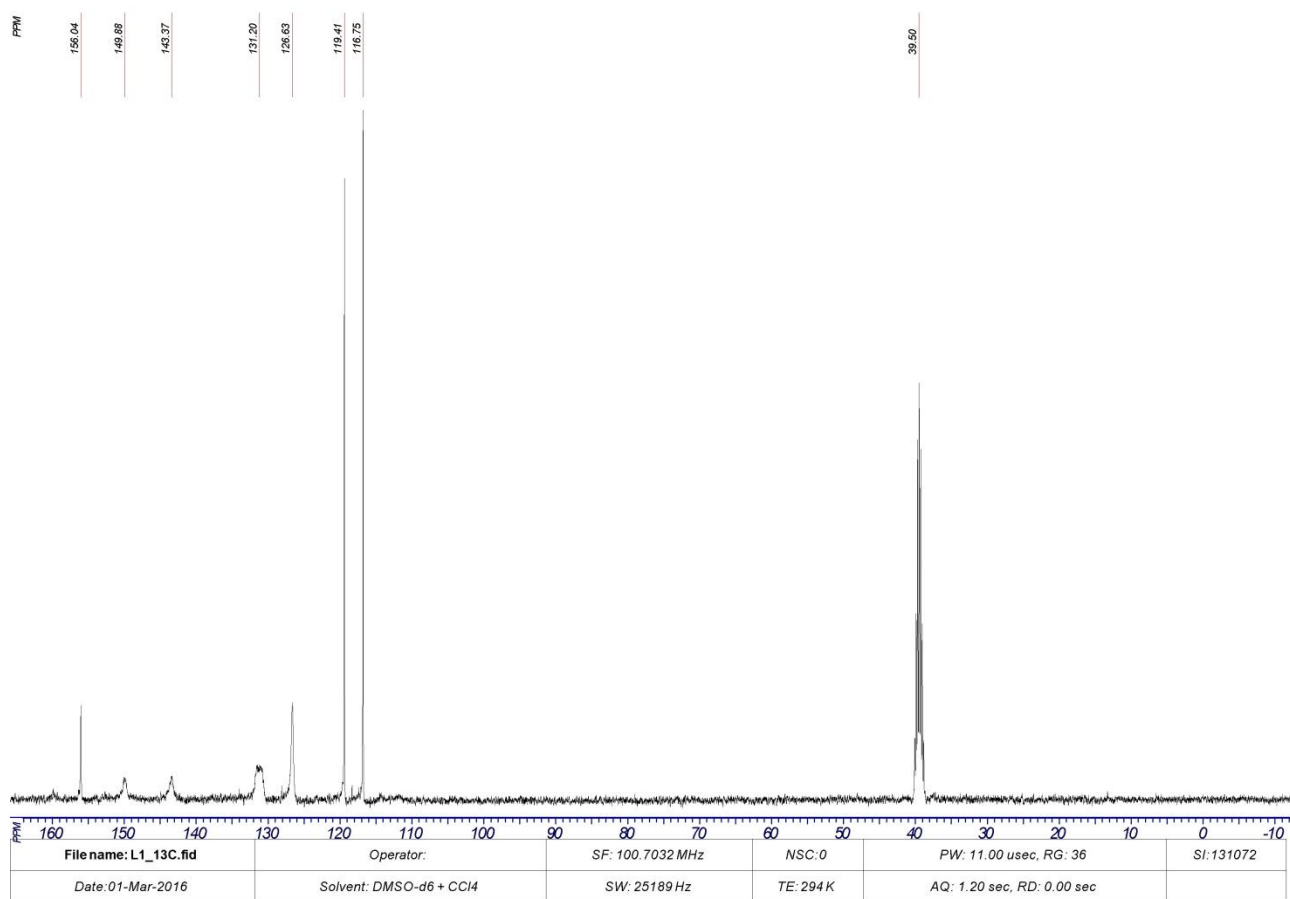
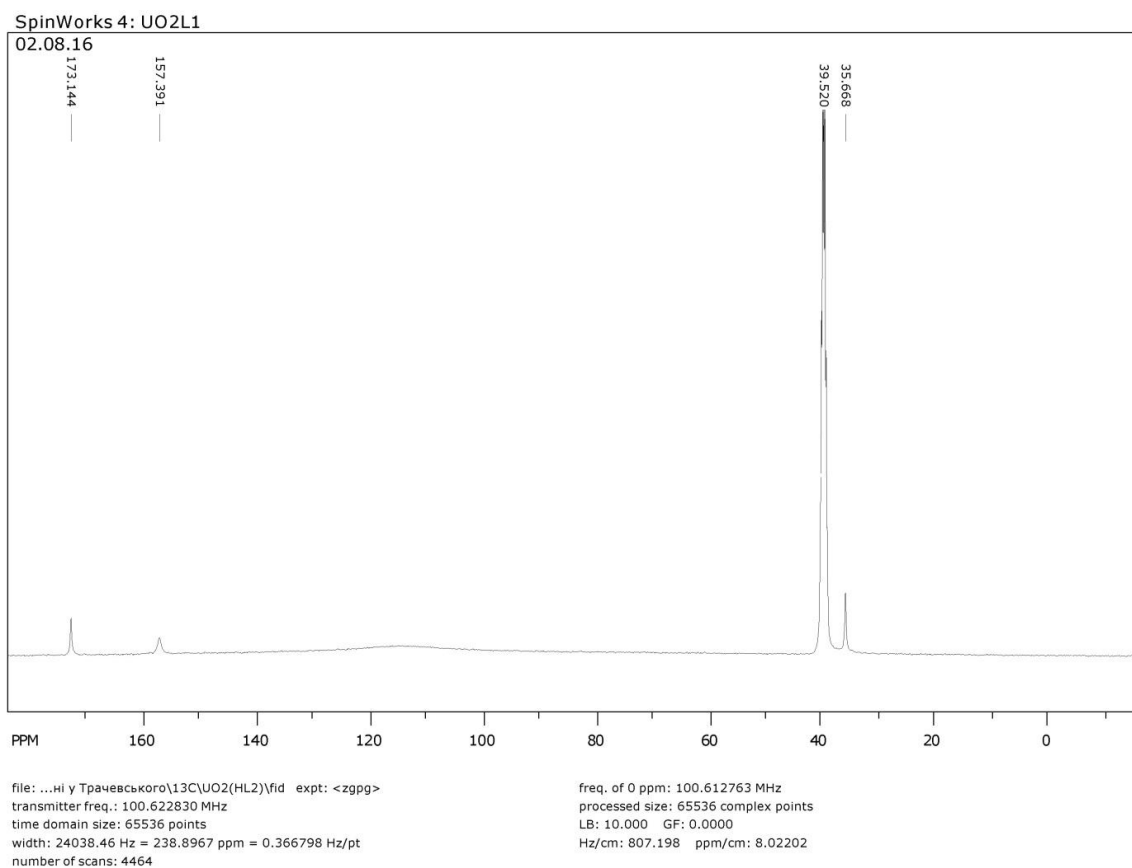
Рис. Д65.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{24})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д66.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{25})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ .

Рис. Д67.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_5\text{L}^{26})](\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д68.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HL}^{27})(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{OH})$ .

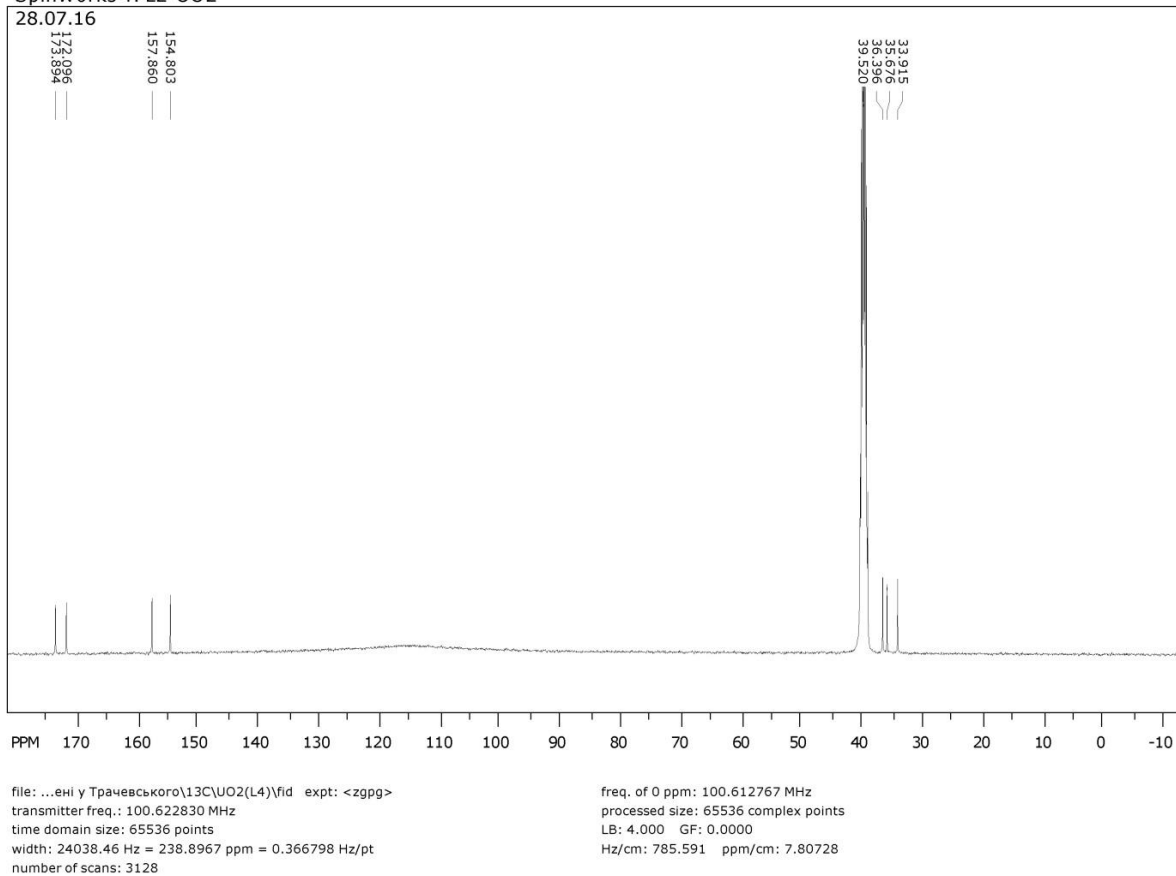
Рис. Д69.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д70.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$ .

Рис. Д71.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{29})](\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д72.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{30})](\text{CH}_3\text{OH})$ .

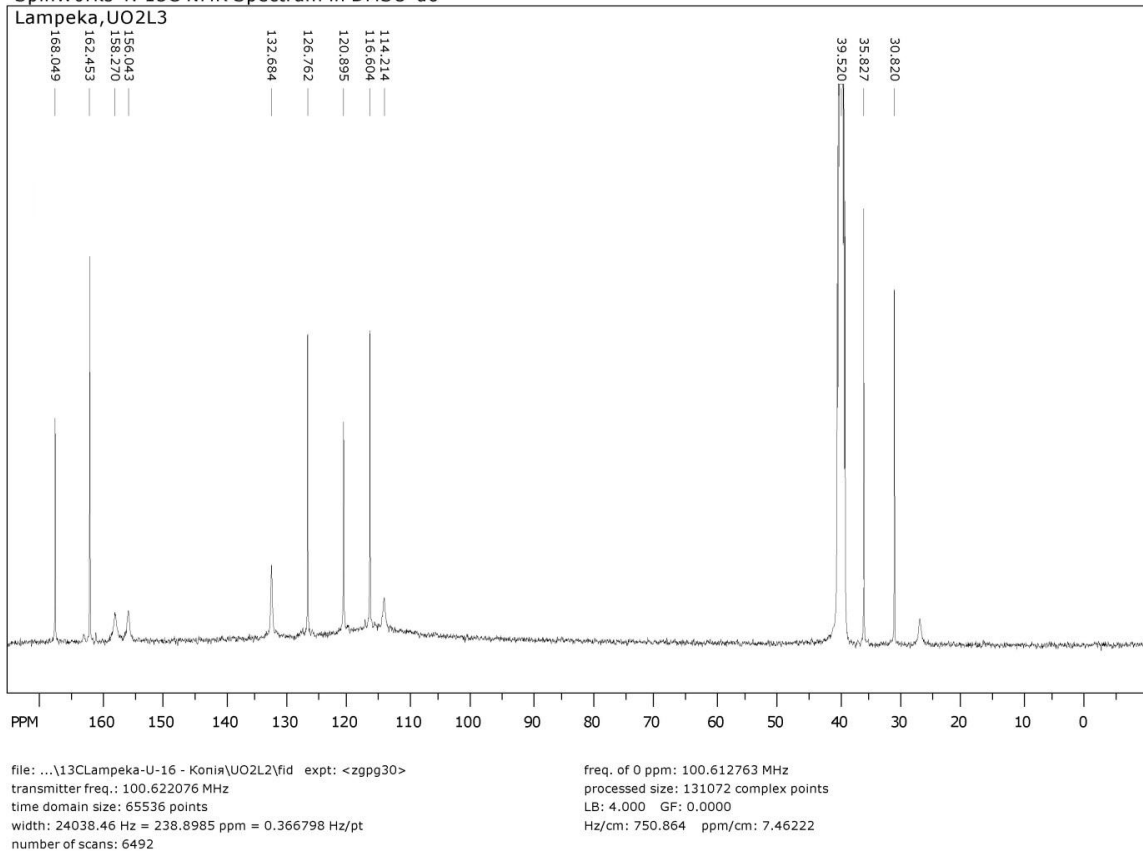
Рис. Д73.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{31})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д74.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{32})]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})$ .

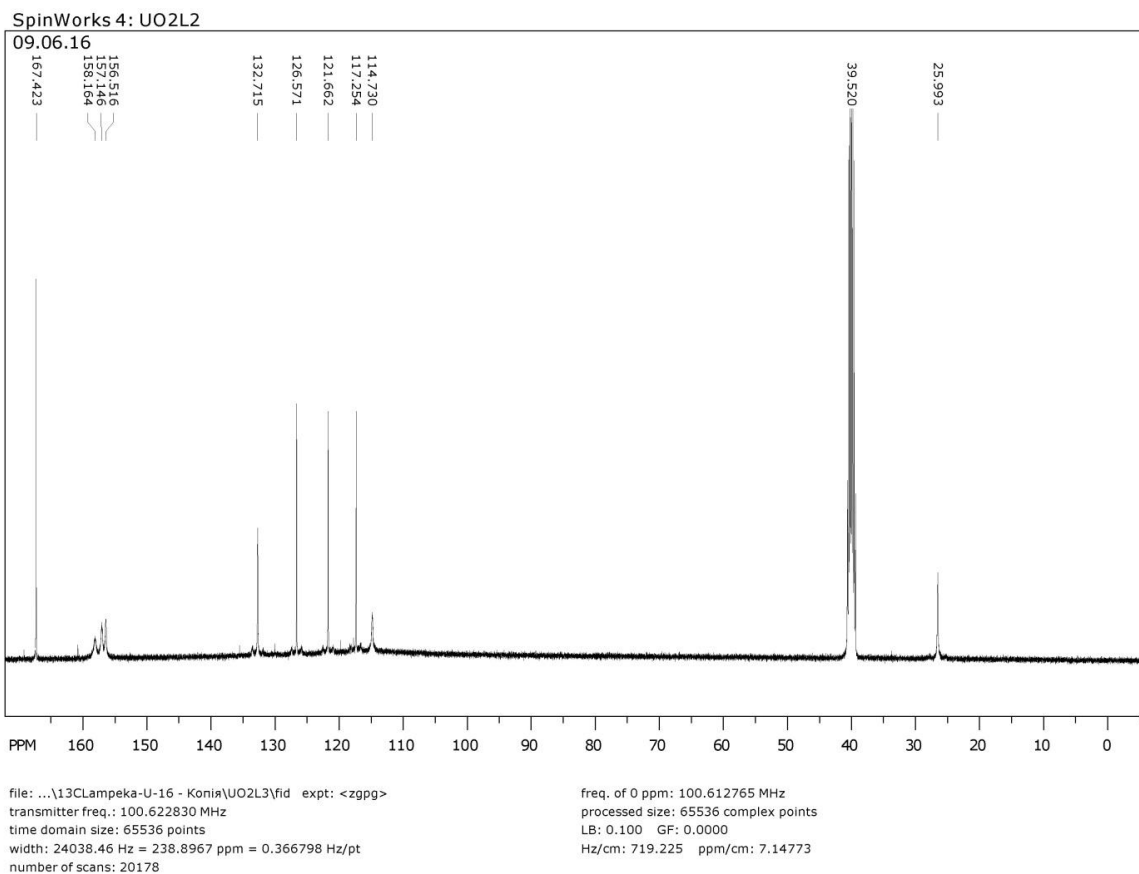
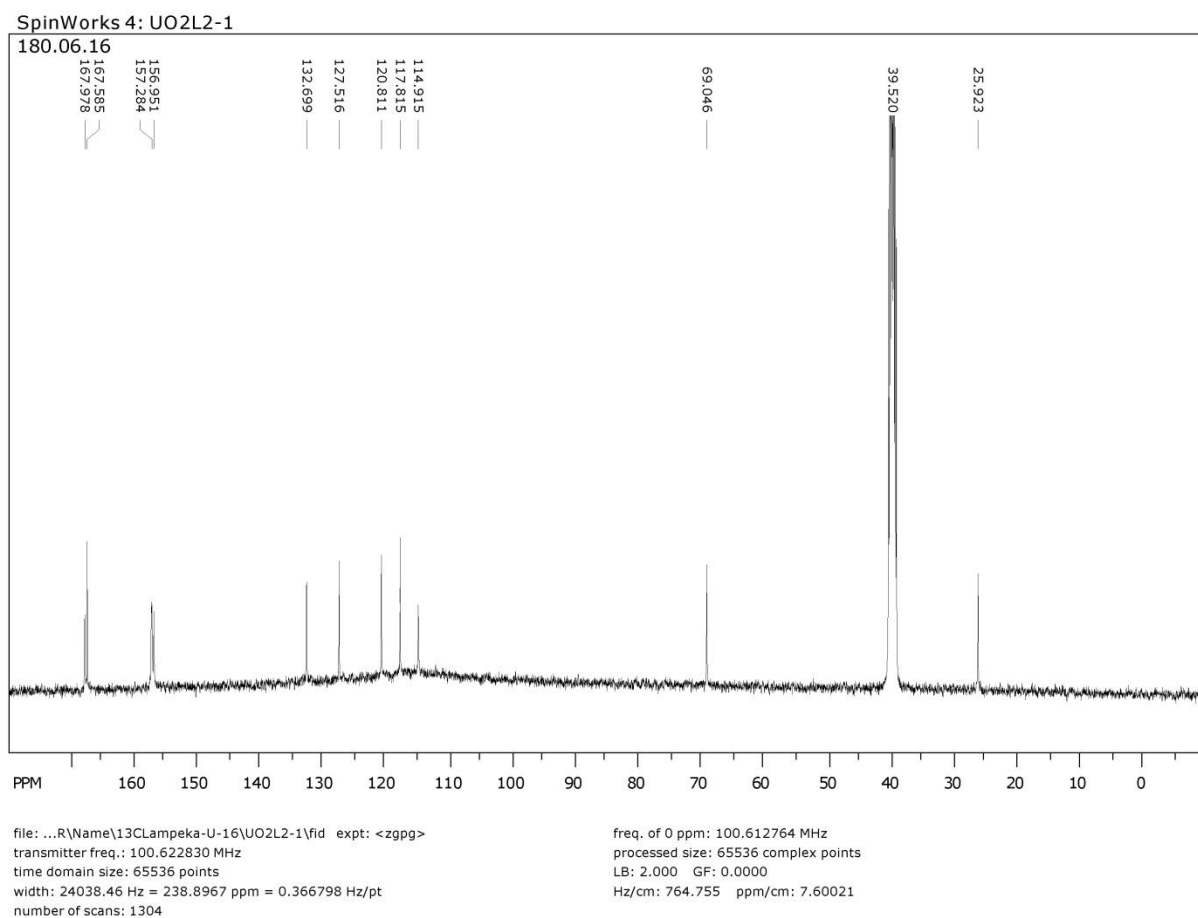
Рис. Д75.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ .Рис. Д76.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})_2$ .

SpinWorks 4: L2-UO2

Рис. Д77.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{L}^5)](\text{H}_2\text{O})$ .

SpinWorks 4: 13C NMR Spectrum in DMSO-d6

Рис. Д78.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)](\text{CH}_3\text{OH})$ .

Рис. Д79.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{10})](\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д80.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{25})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ .

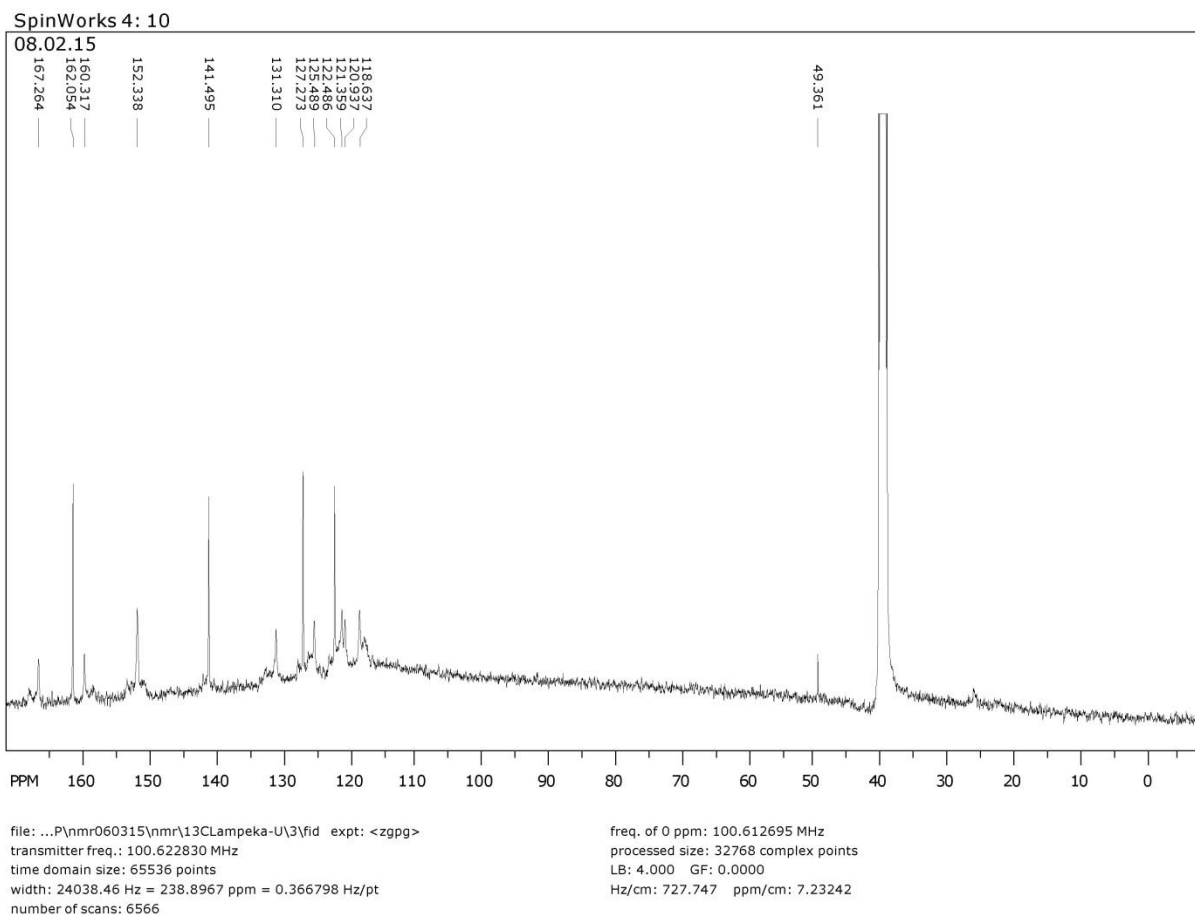


Рис. Д81.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HL}^{27})(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{OH})$ .

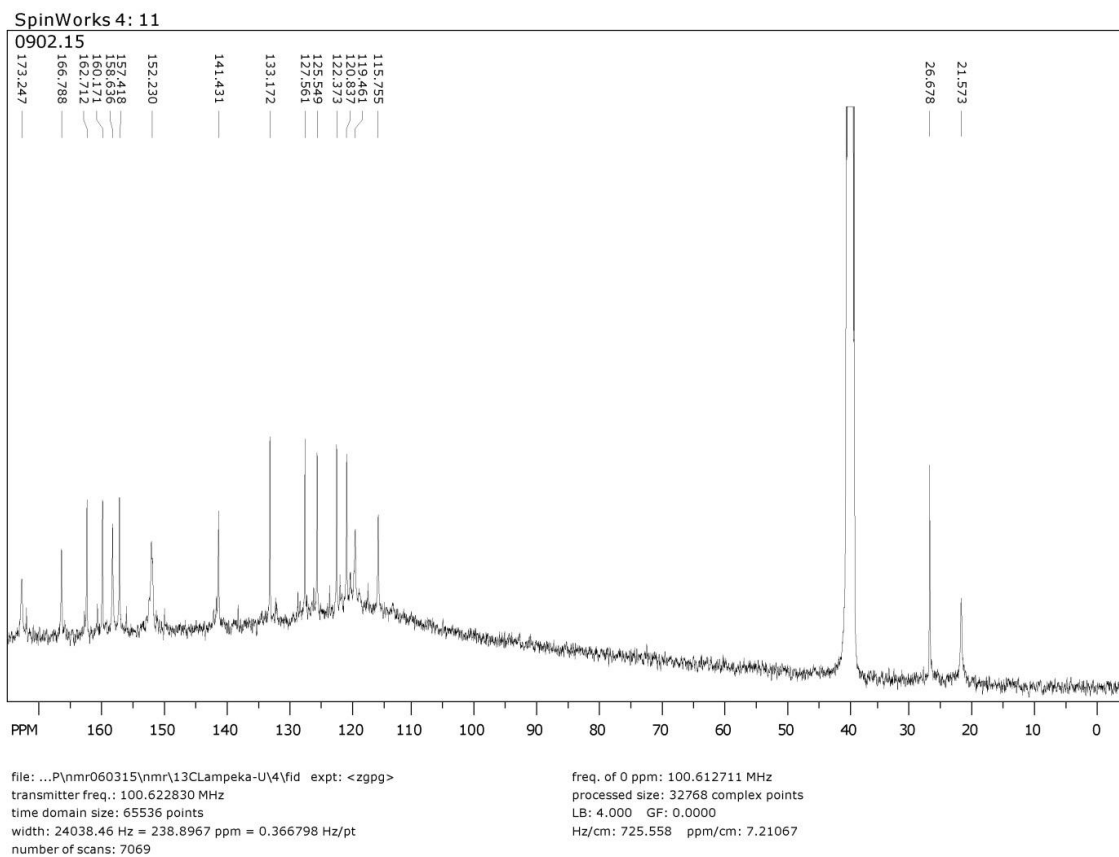
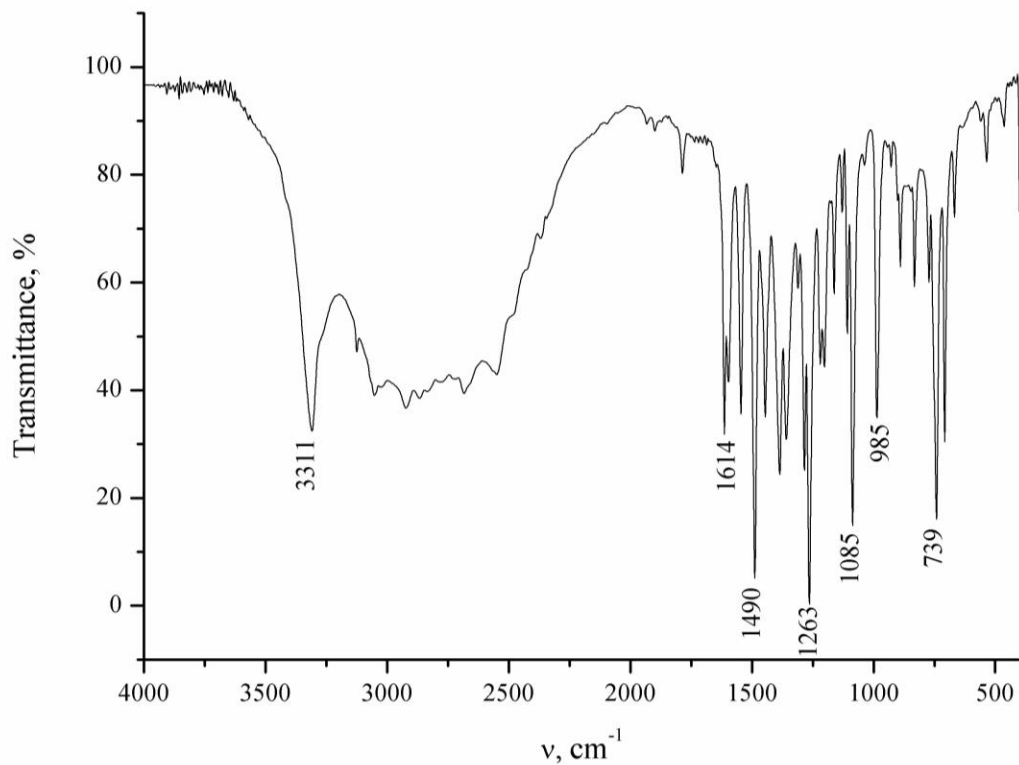
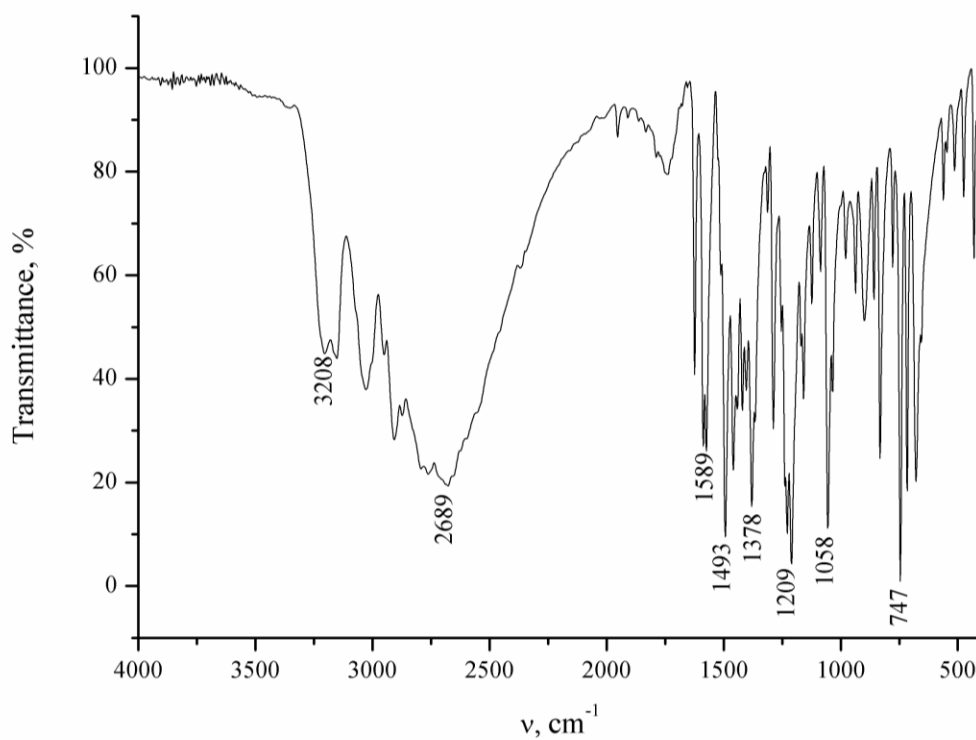
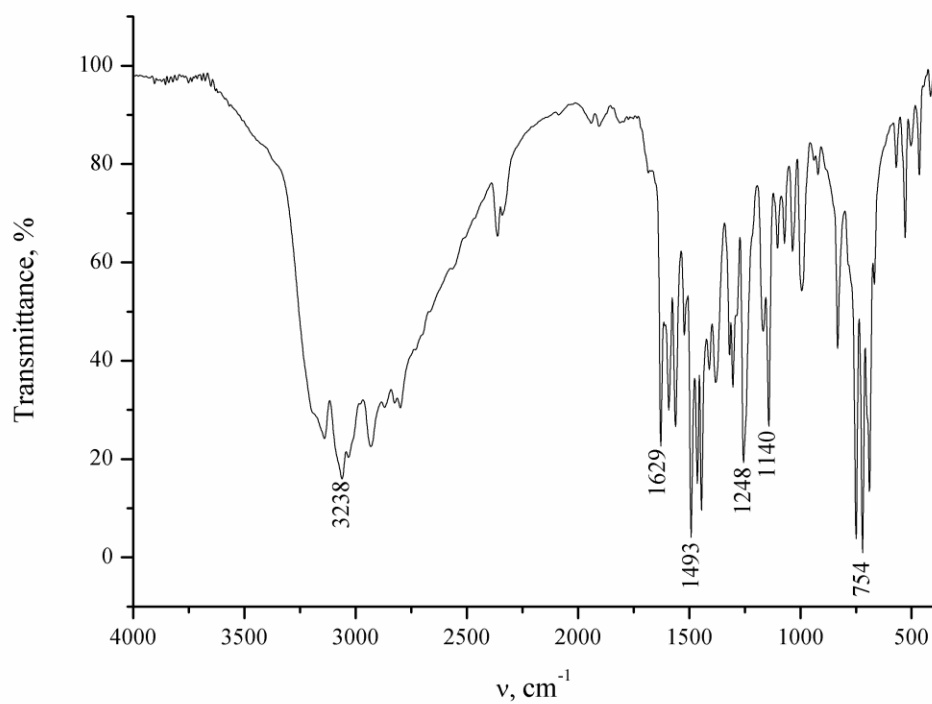
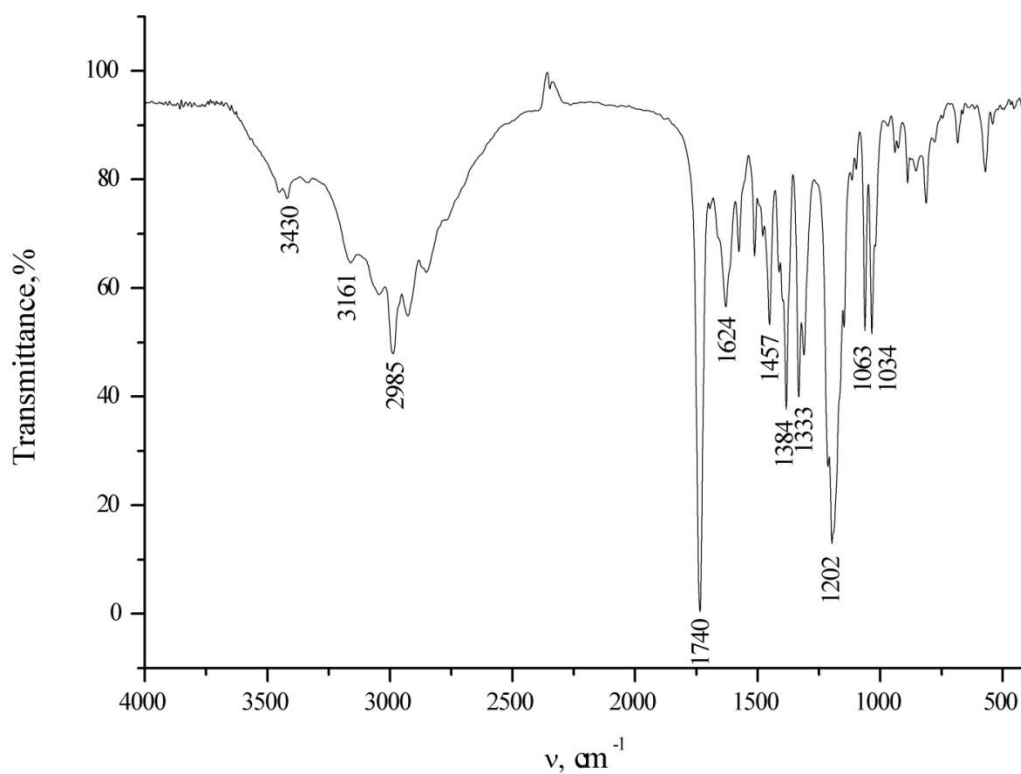


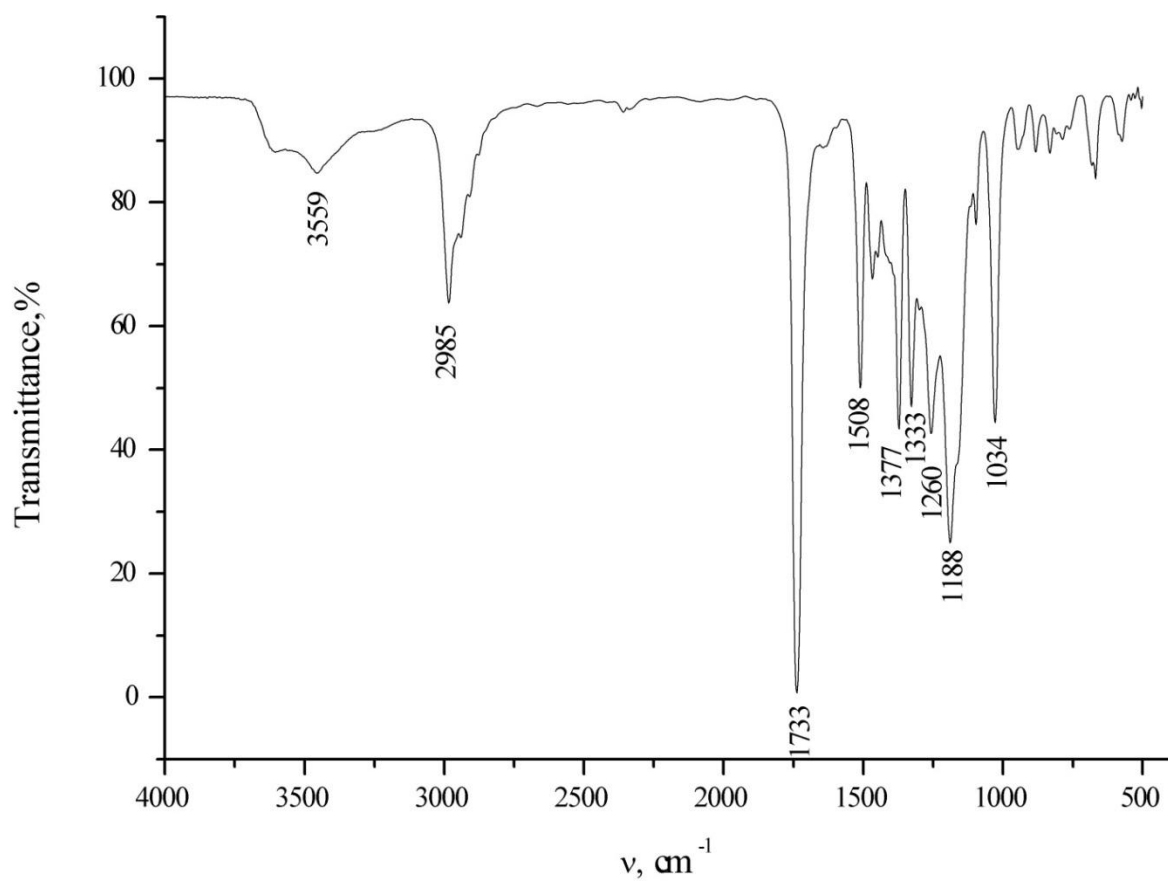
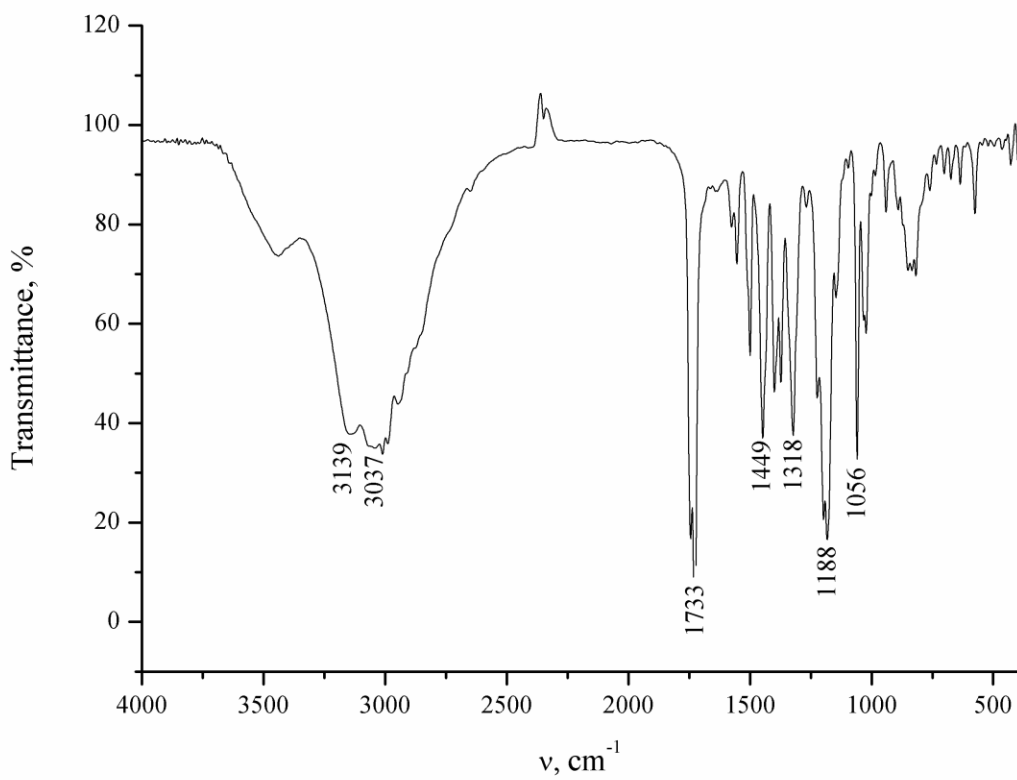
Рис. Д82.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$ .

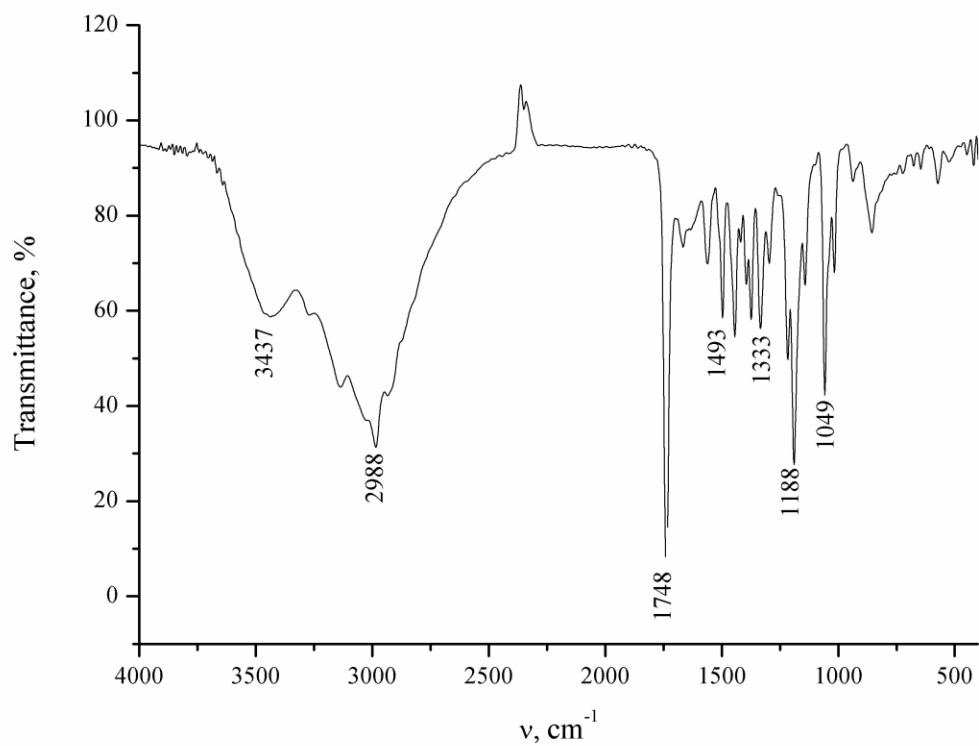
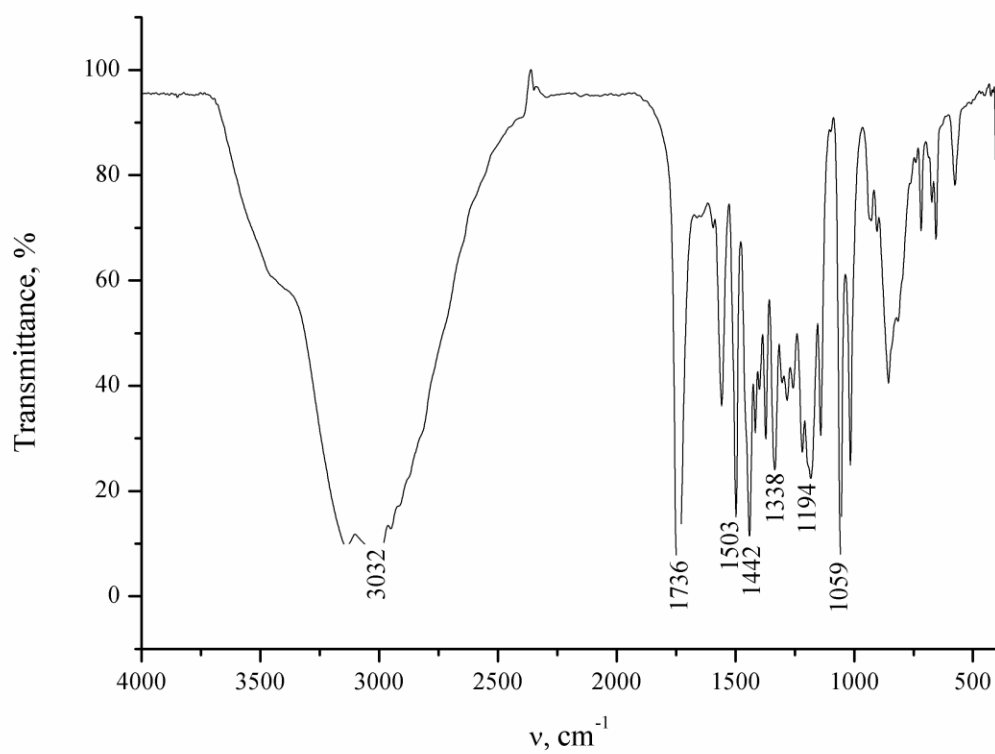
## ДОДАТОК Б

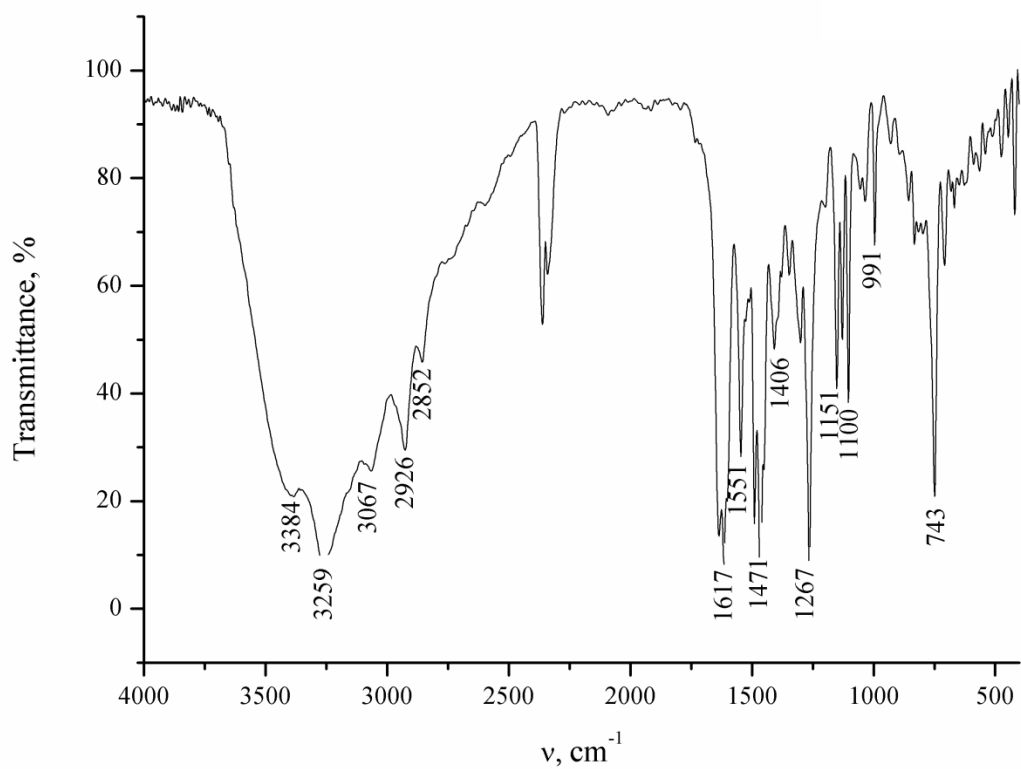
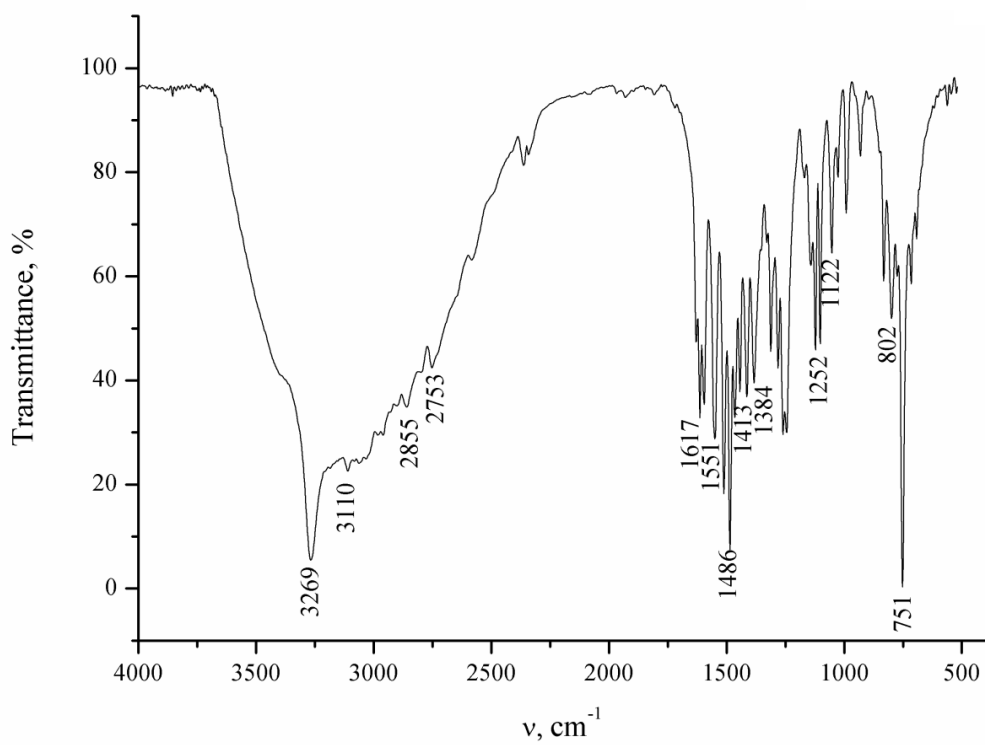
ІЧ спектри лігандів  $H_nL^{1-34}$  та комплексів уранілу з лігандами  $H_nL^{1-21,24-32}$  ( $n=0-6$   
див. перелік умовних скорочень та позначень на стор. 6)

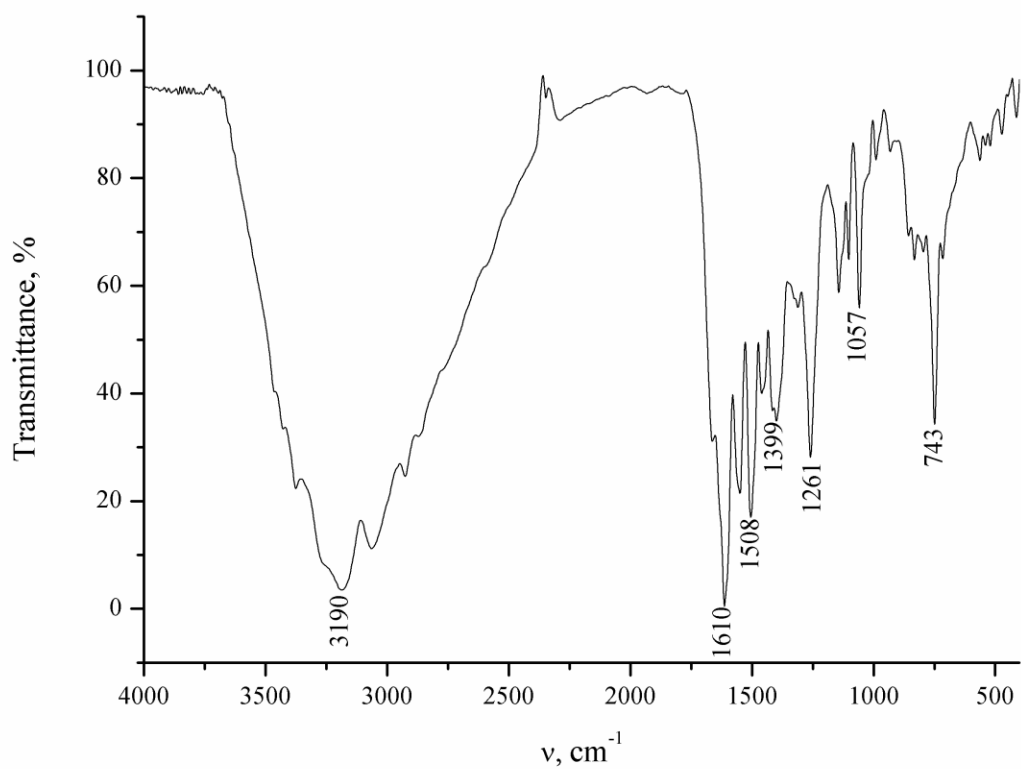
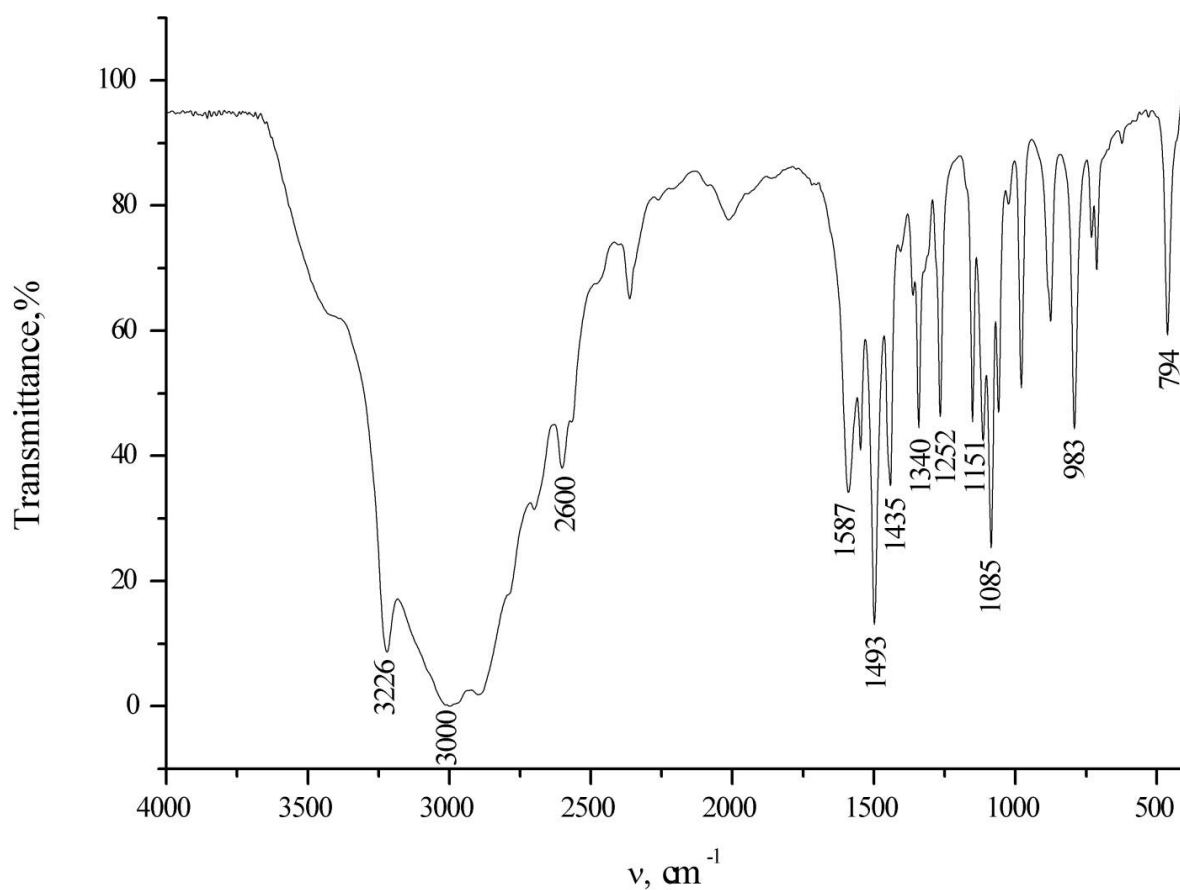
Рис. Д83. ІЧ спектр  $H_2L^1$ .Рис. Д84. ІЧ спектр  $H_2L^2$ .

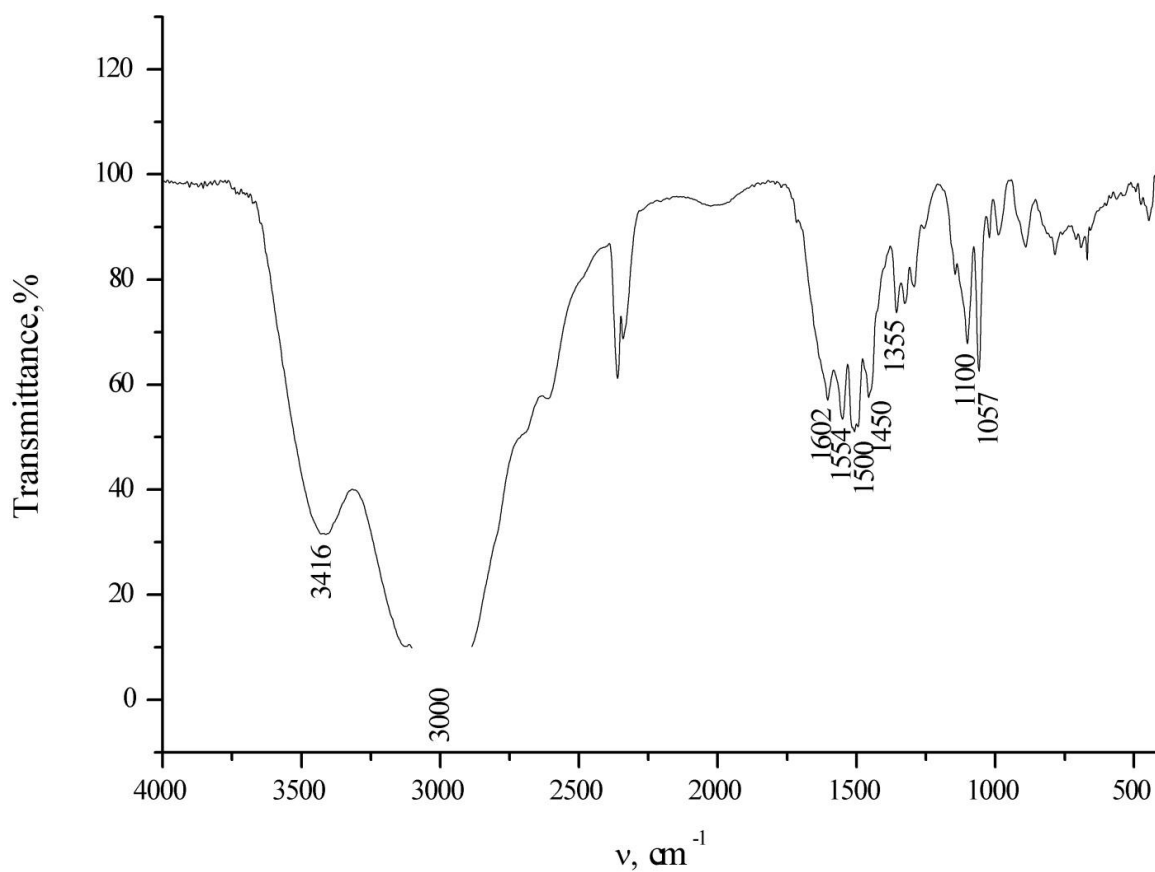
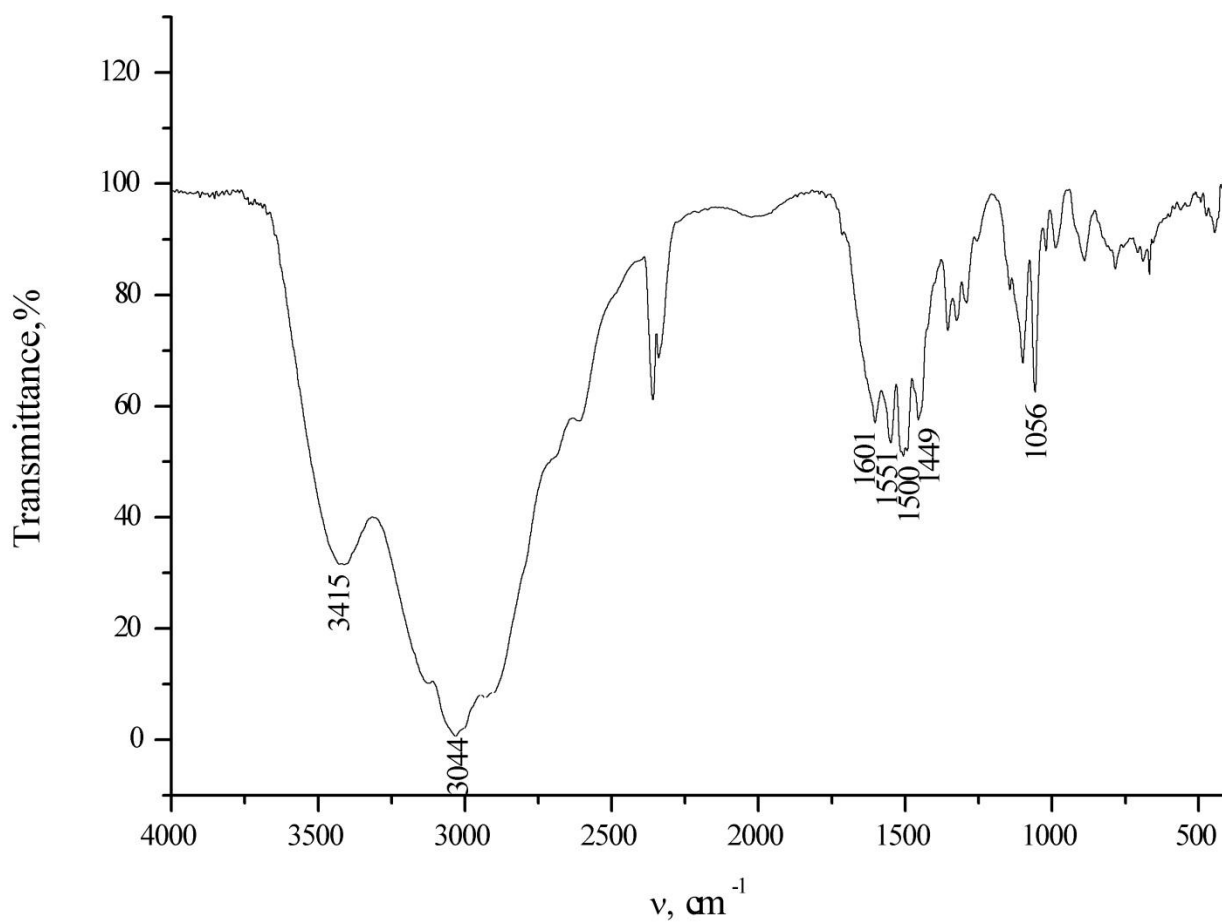
Рис. Д85. ІЧ спектр  $H_2L^3$ .Рис. Д86. ІЧ спектр  $HL^4$ .

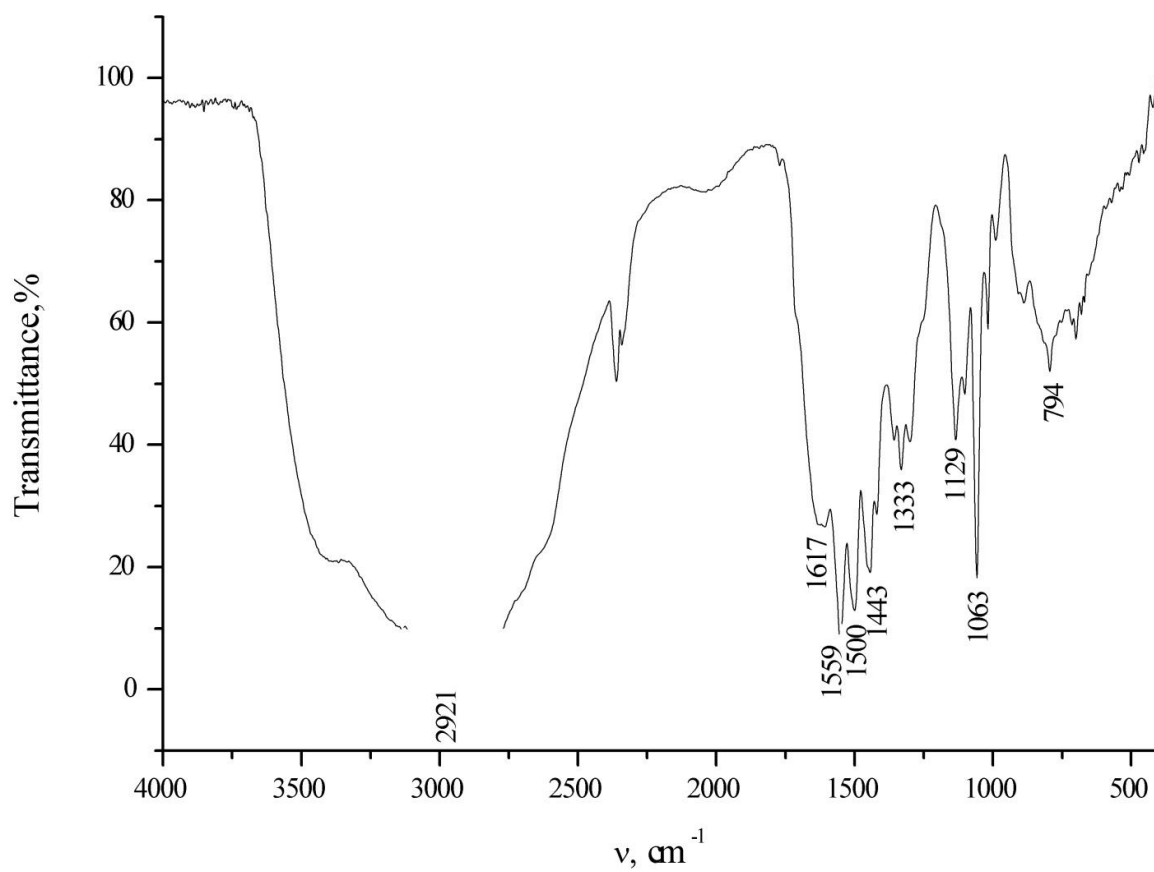
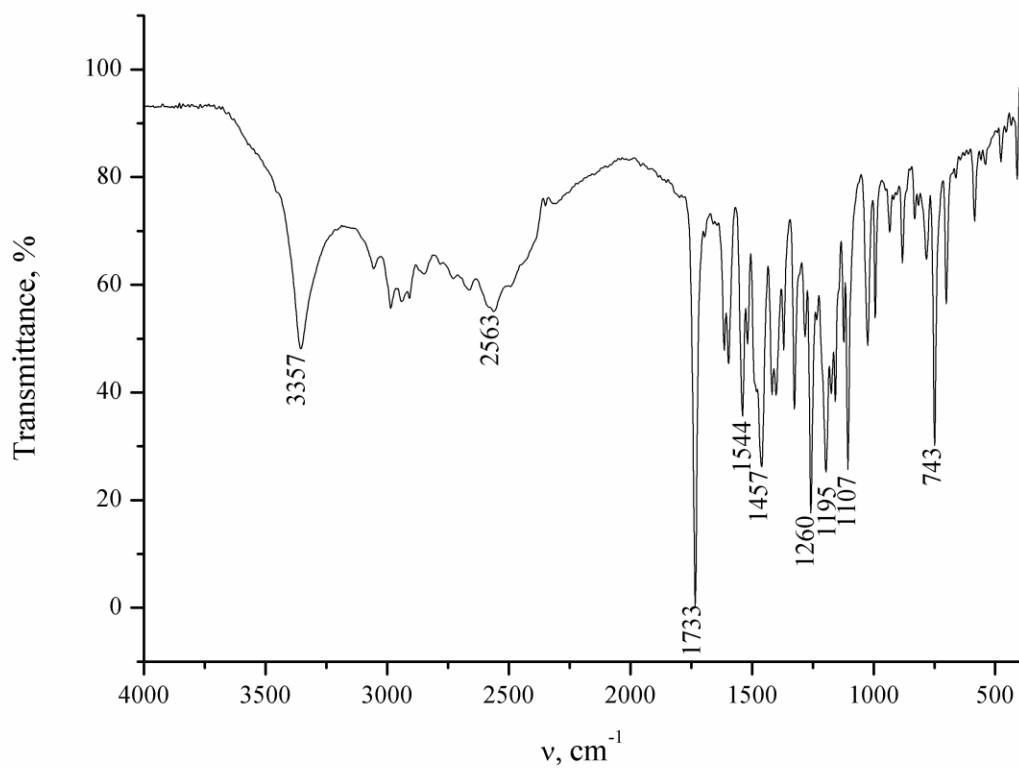
Рис. Д87. ІЧ спектр **L**<sup>5</sup>.Рис. Д88. ІЧ спектр **H**<sub>2</sub>**L**<sup>6</sup>.

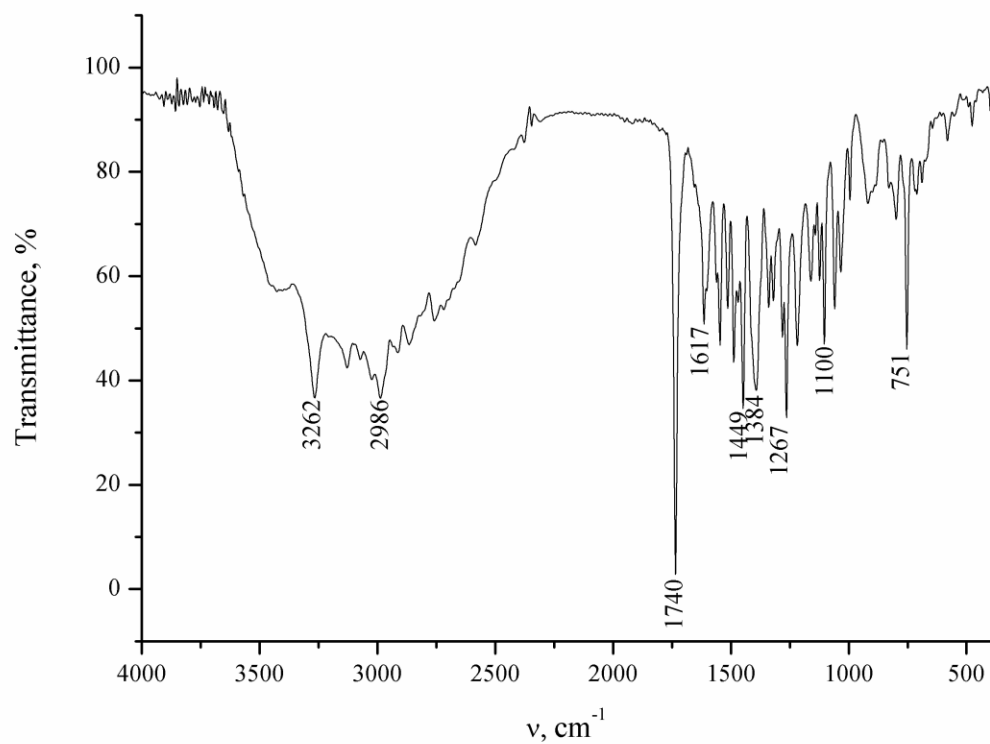
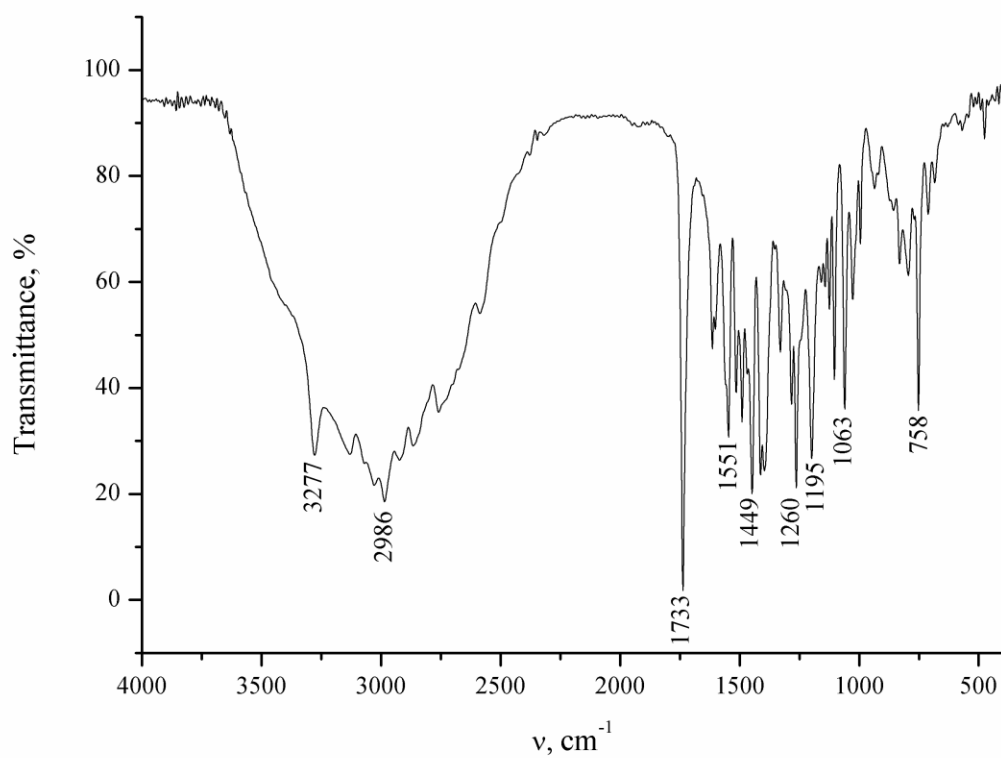
Рис. Д89. ІЧ спектр  $H_3L^7$ .Рис. Д90. ІЧ спектр  $H_4L^8$ .

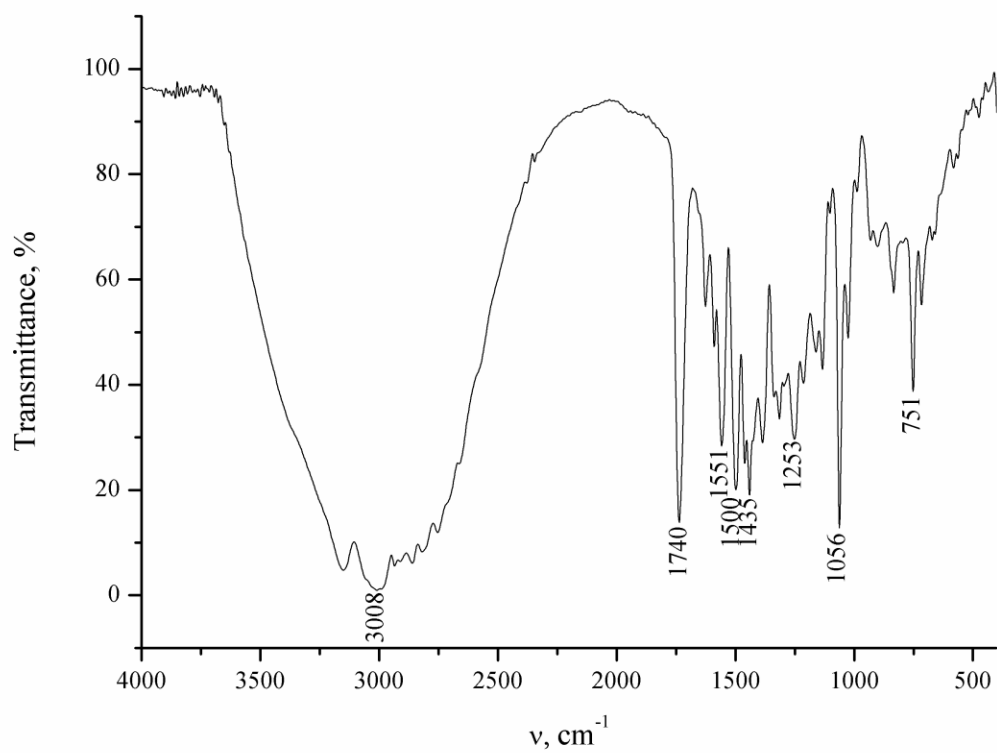
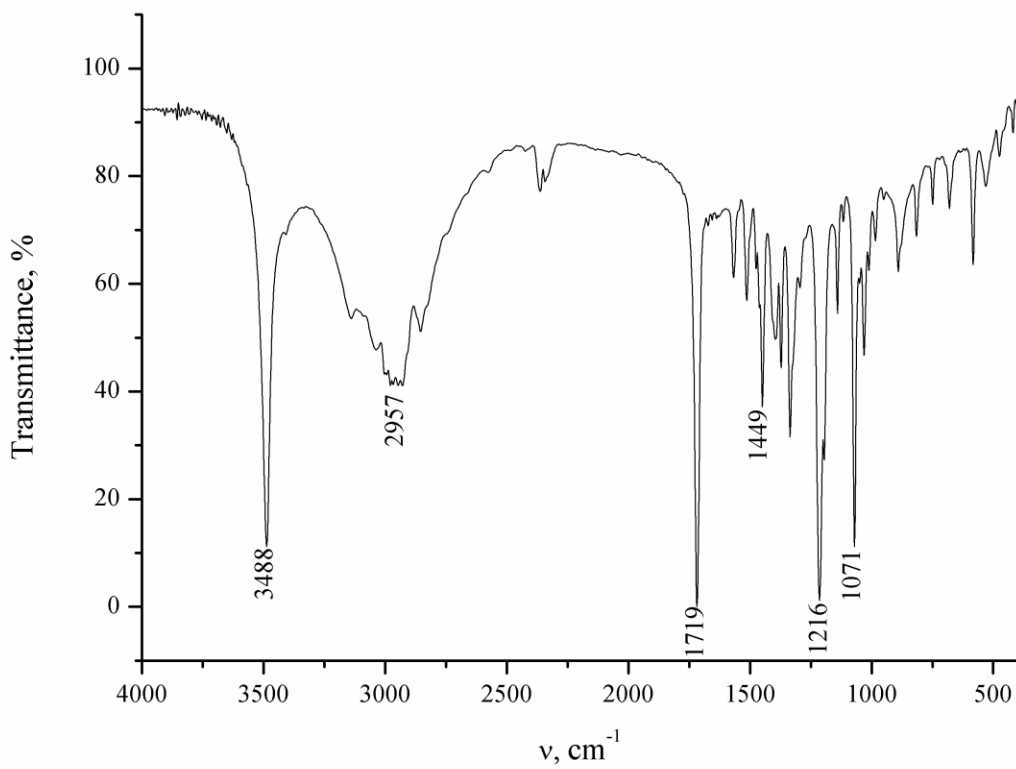
Рис. Д91. ІЧ спектр  $H_4L^9$ .Рис. Д92. ІЧ спектр  $H_5L^{10}$ .

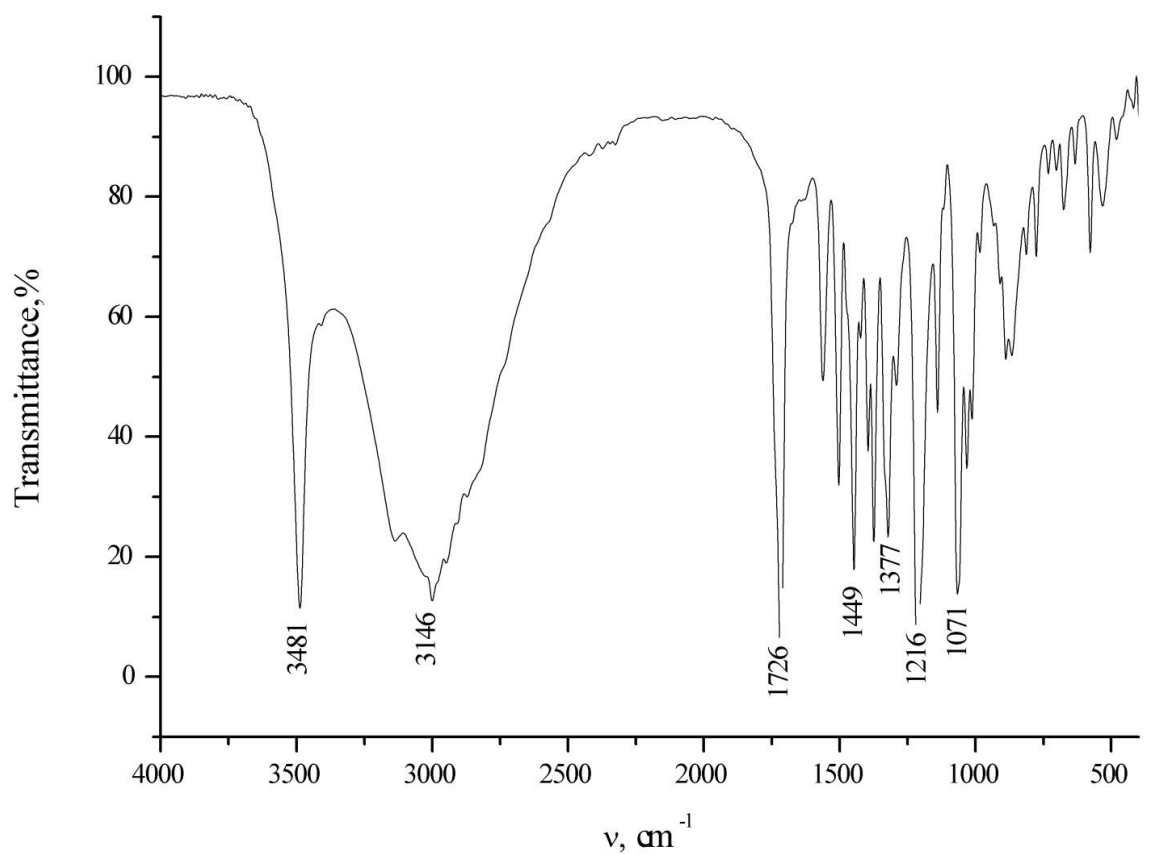
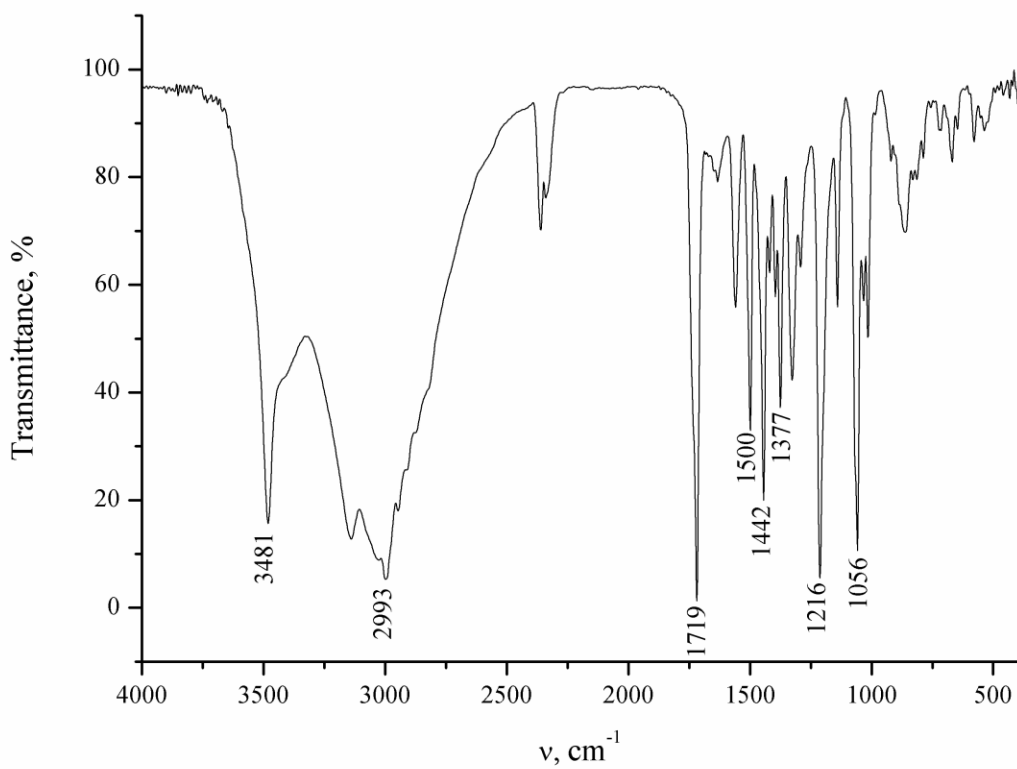
Рис. Д93. ІЧ спектр  $H_6L^{11}$ .Рис. Д94. ІЧ спектр  $HL^{12}$ .

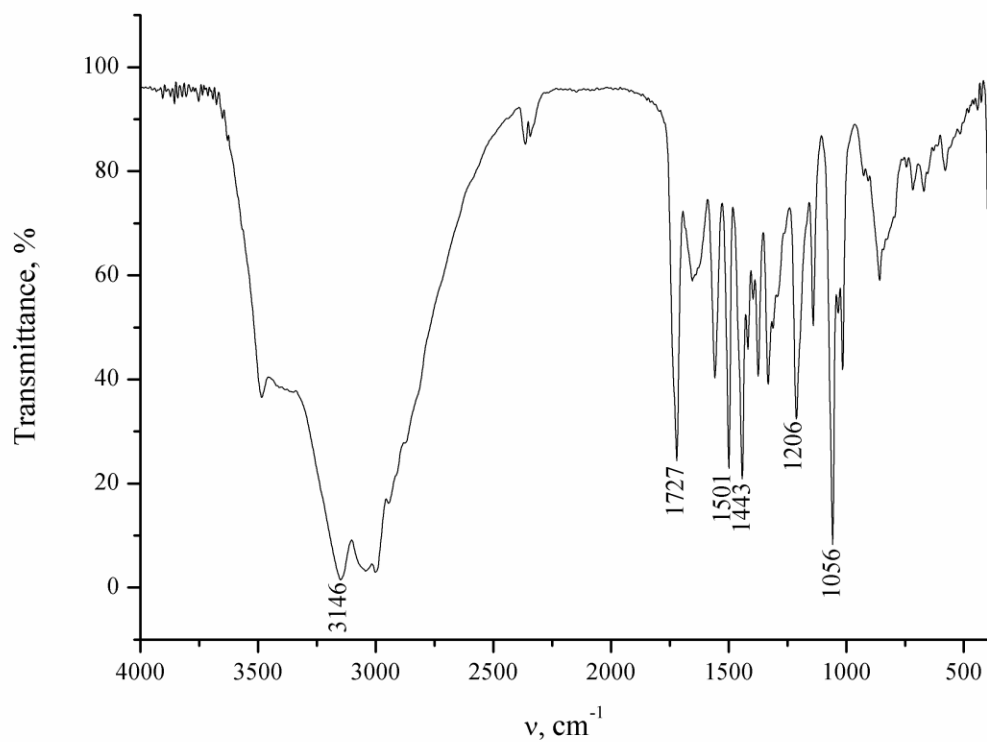
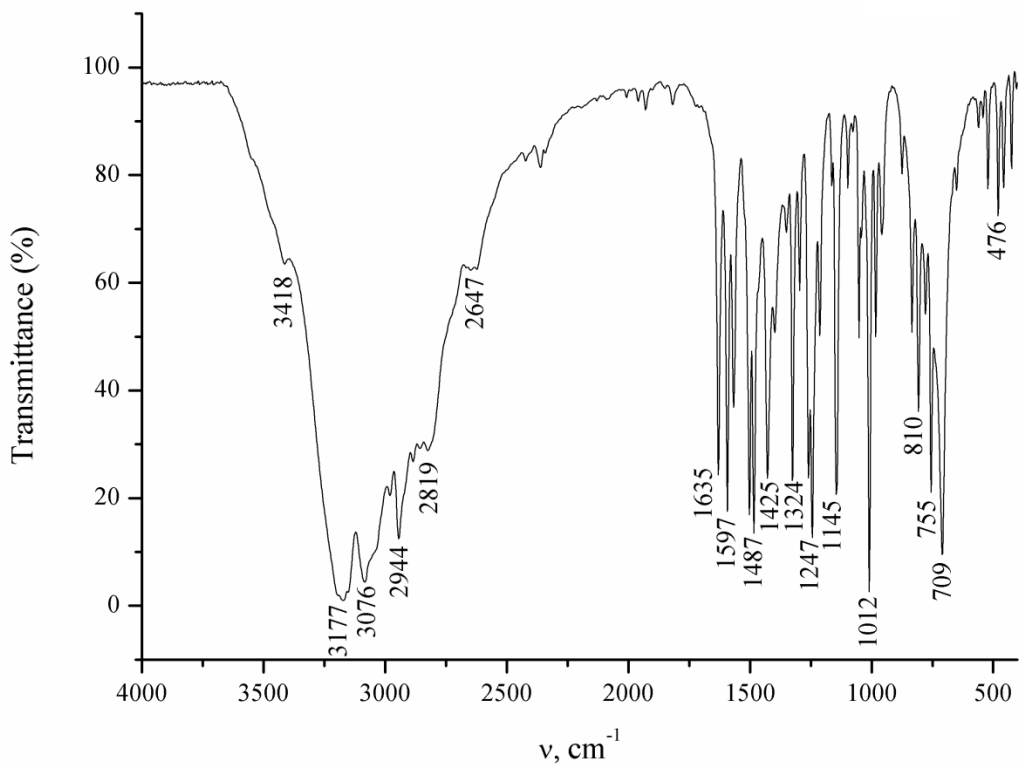
Рис. Д95. ІЧ спектр  $H_2L^{13}$ .Рис. Д96. ІЧ спектр  $H_3L^{14}$ .

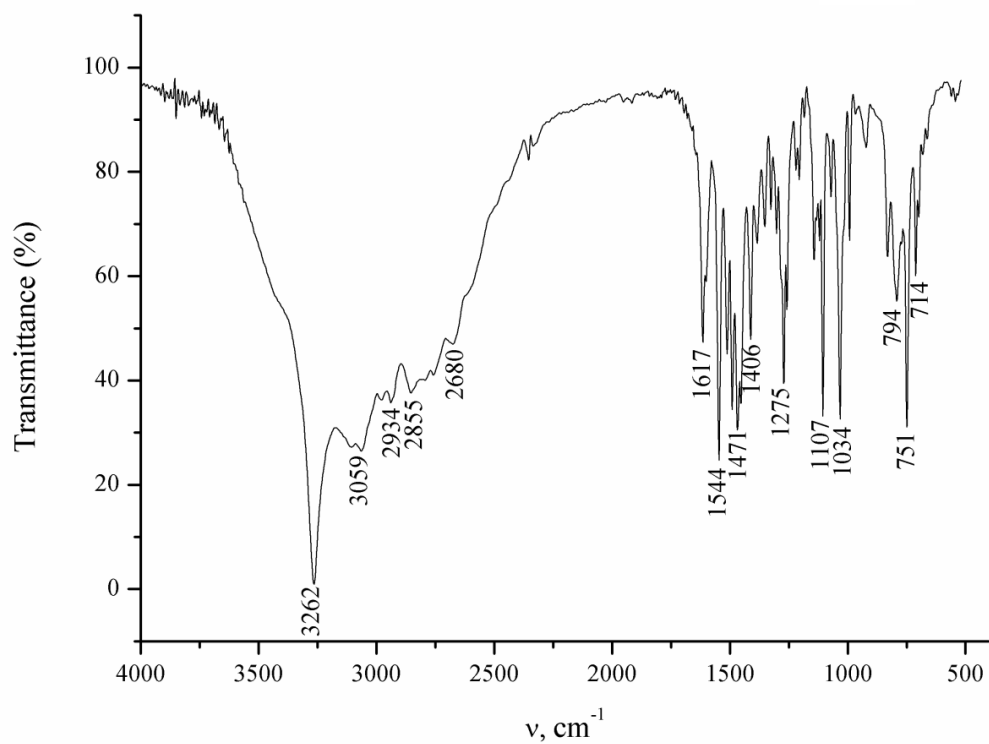
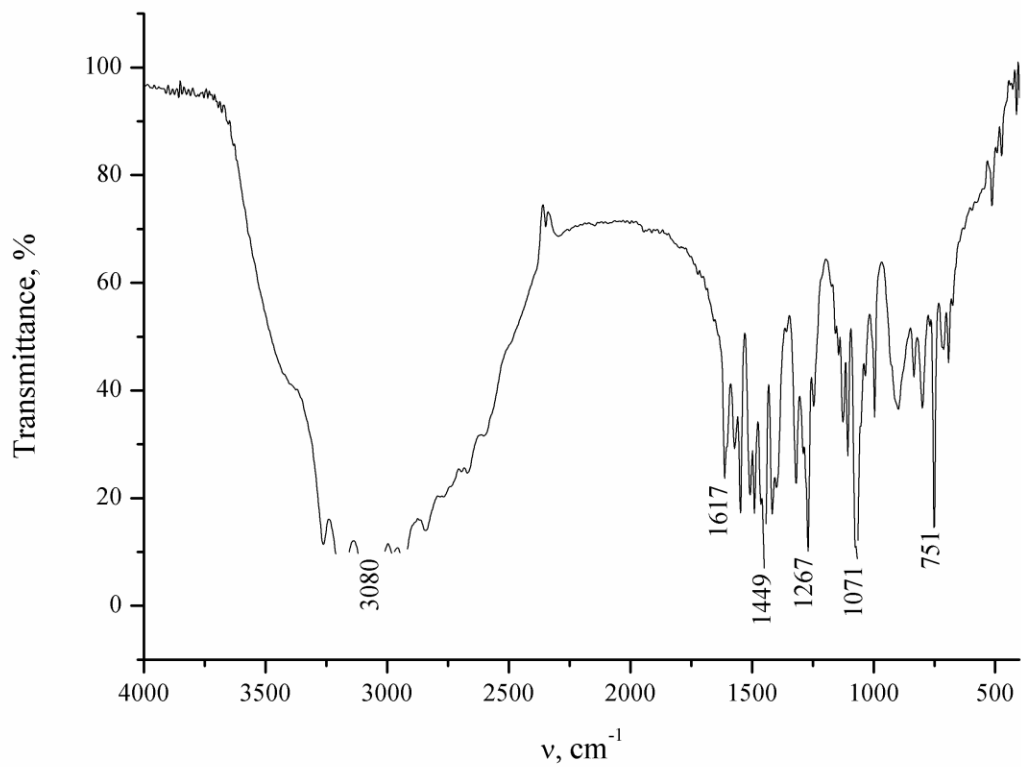
Рис. Д97. ІЧ спектр  $H_4L^{15}$ .Рис. Д98. ІЧ спектр  $H_2L^{16}$ .

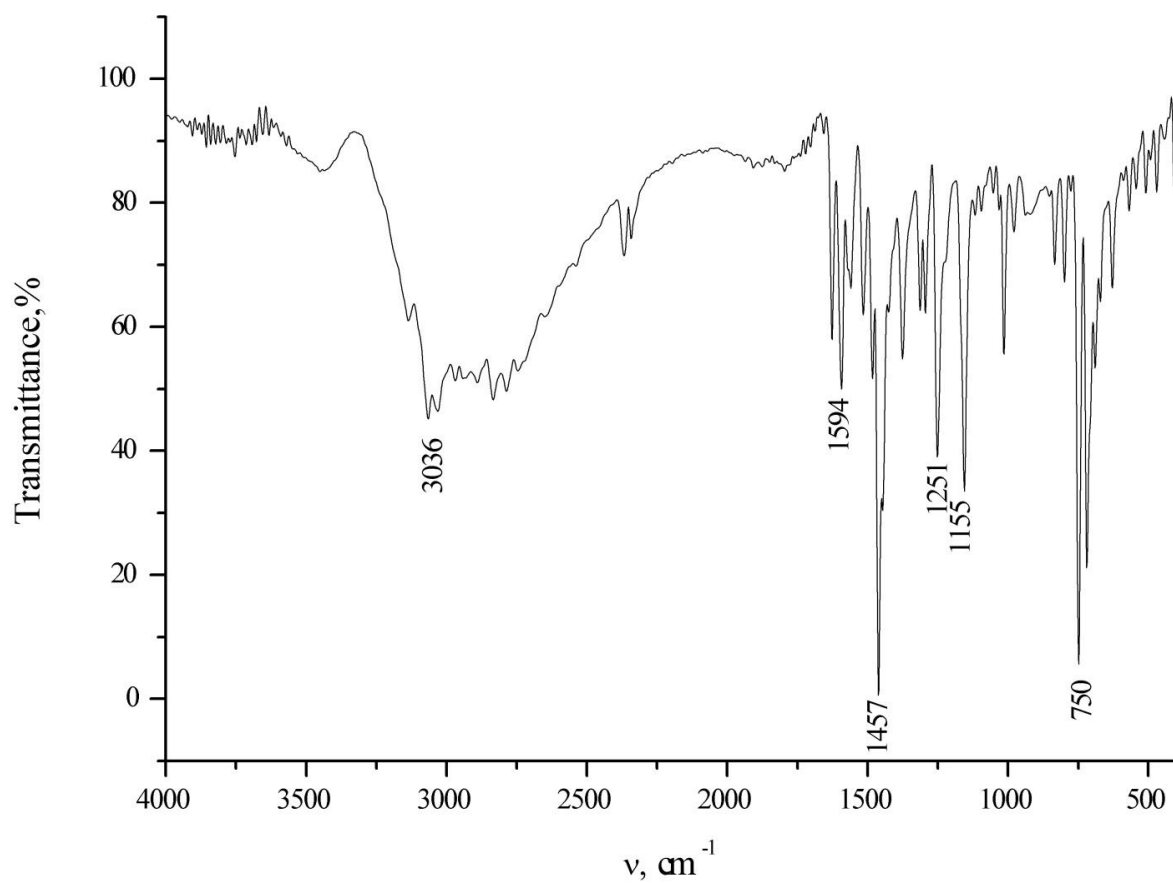
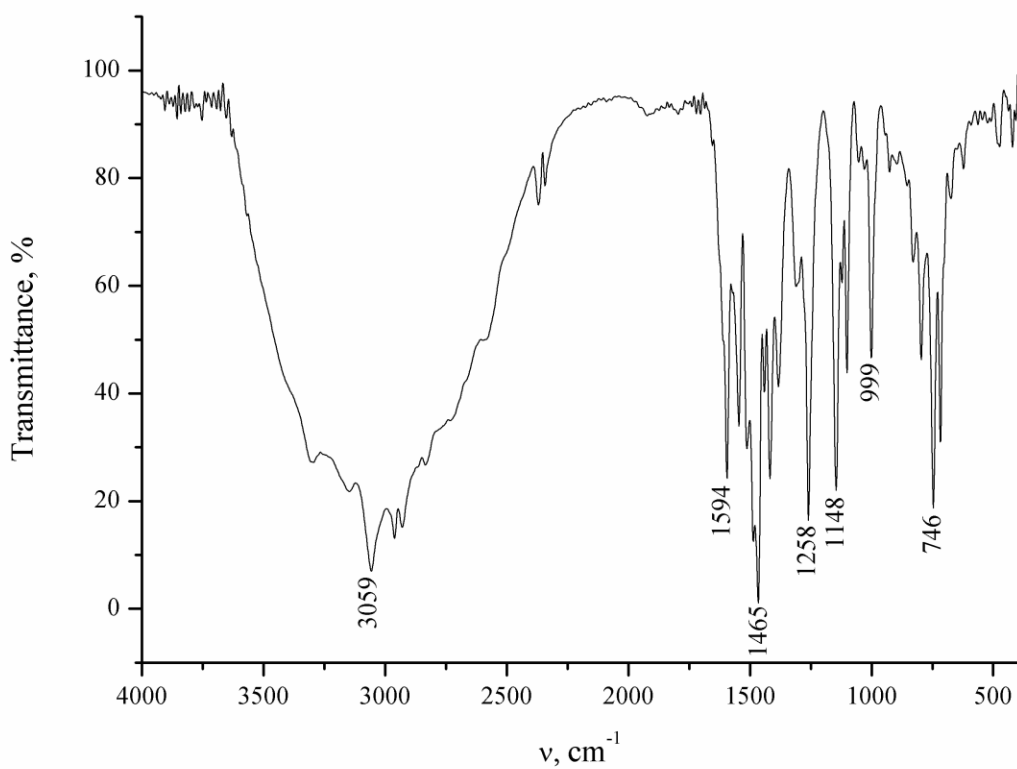
Рис. Д99. ІЧ спектр  $H_3L^{17}$ .Рис. Д100. ІЧ спектр  $H_4L^{18}$ .

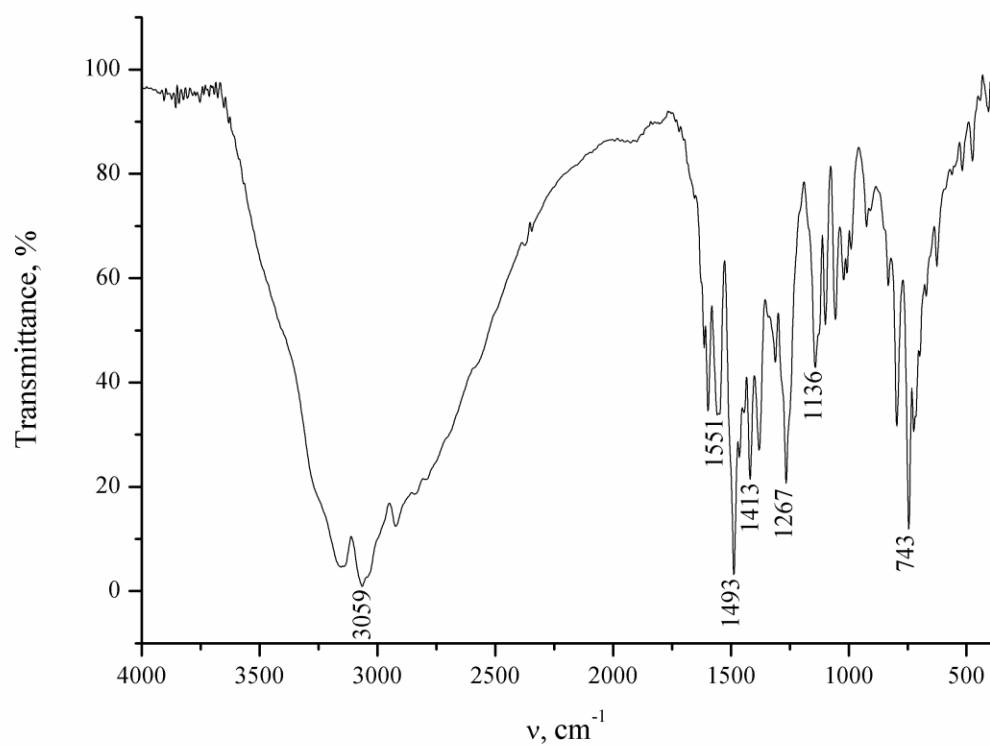
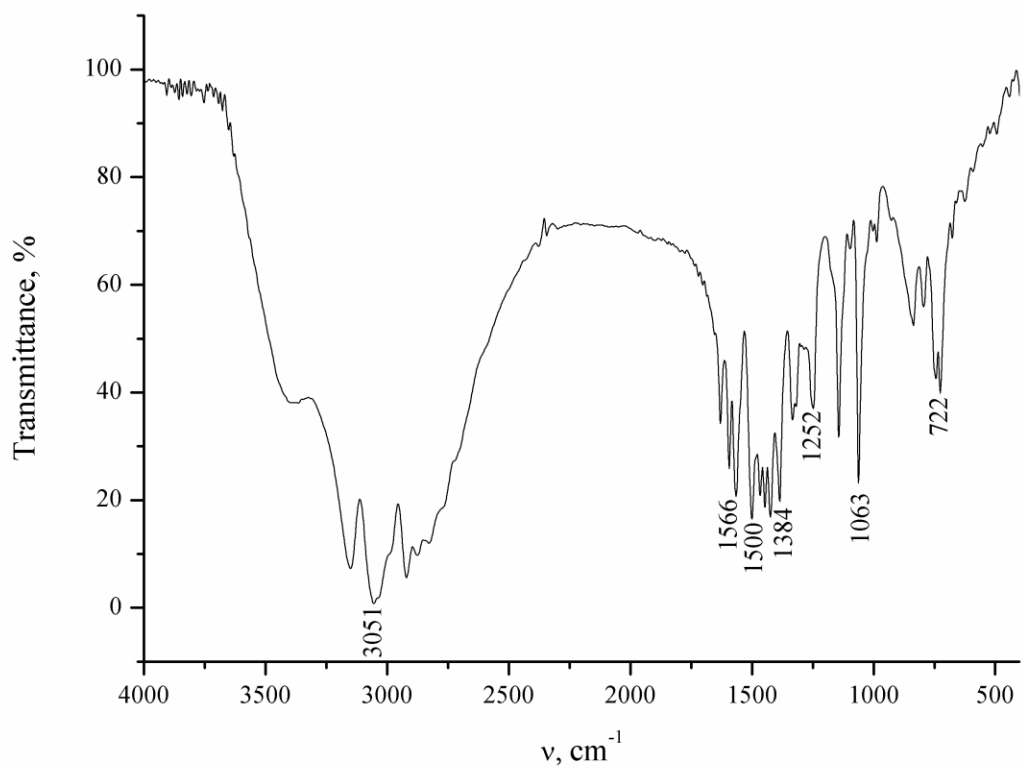
Рис. Д101. ІЧ спектр  $H_5L^{19}$ .Рис. Д102. ІЧ спектр  $H_2L^{20}$ .

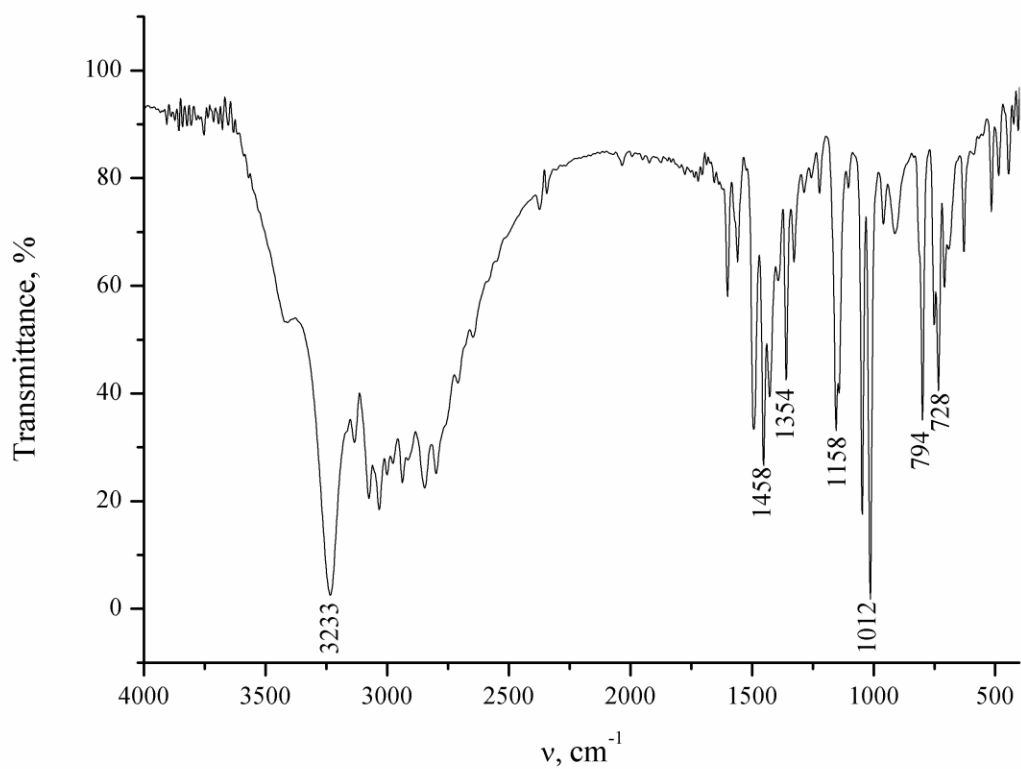
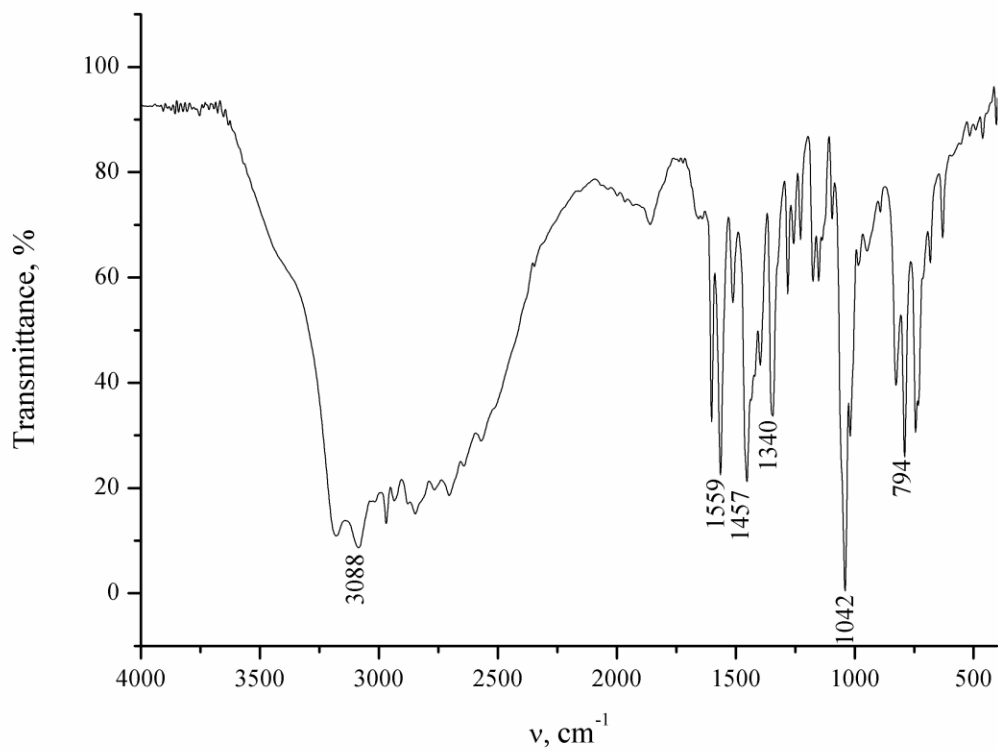
Рис. Д103. ІЧ спектр  $\text{H}_3\text{L}^{21}$ .Рис. Д104. ІЧ спектр  $\text{H}_4\text{L}^{22}$ .

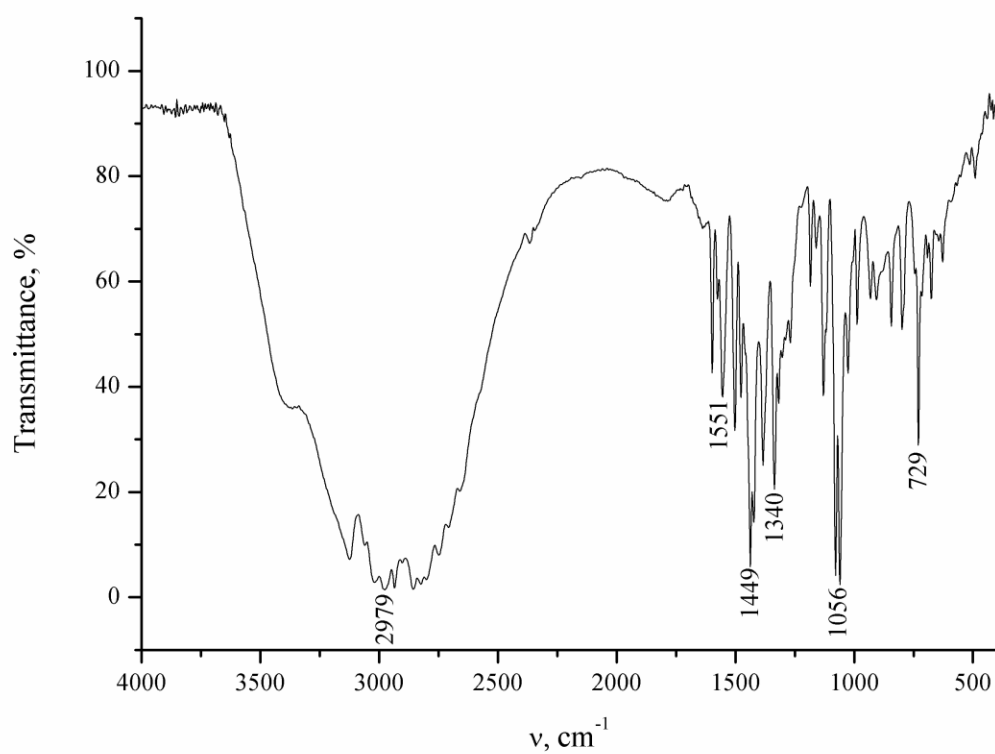
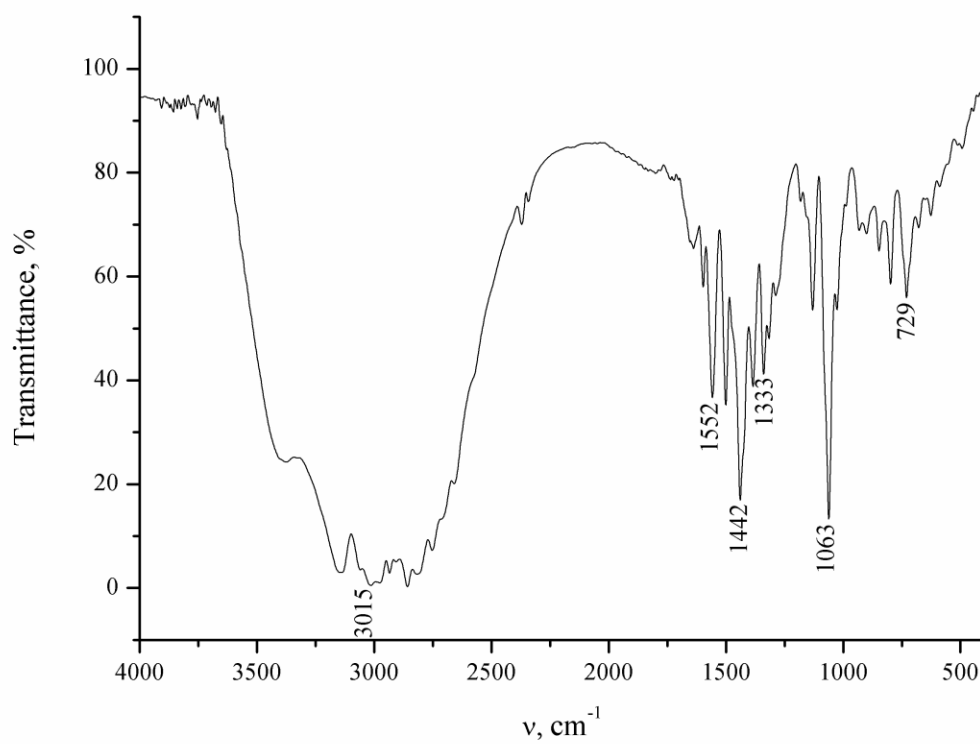
Рис. Д105. ІЧ спектр  $H_5L^{23}$ .Рис. Д106. ІЧ спектр  $H_3L^{24}$ .

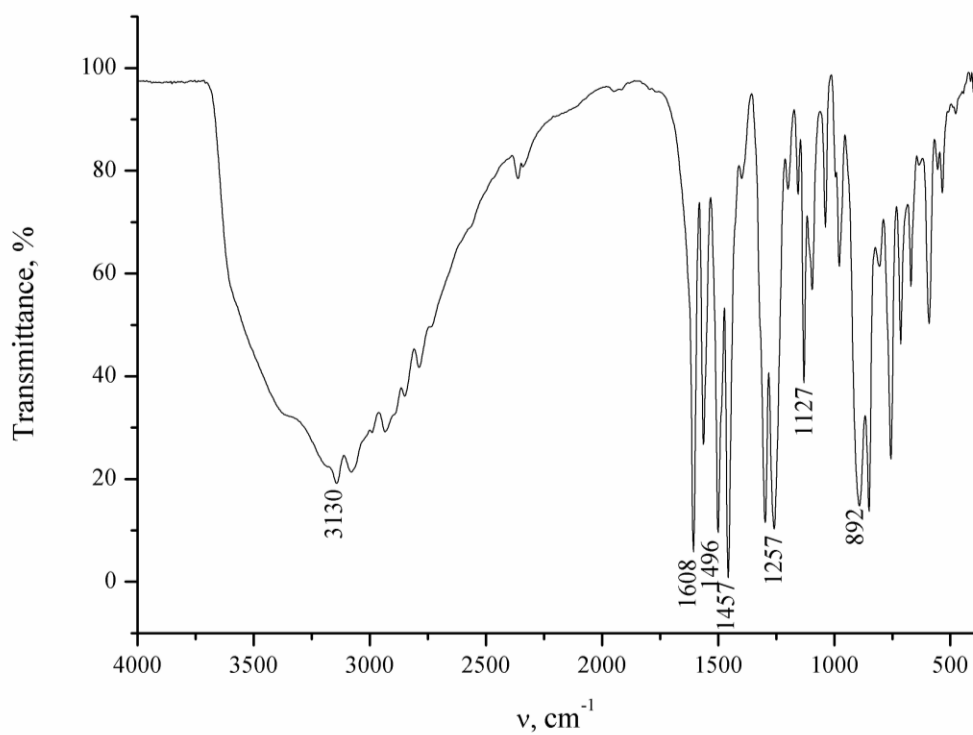
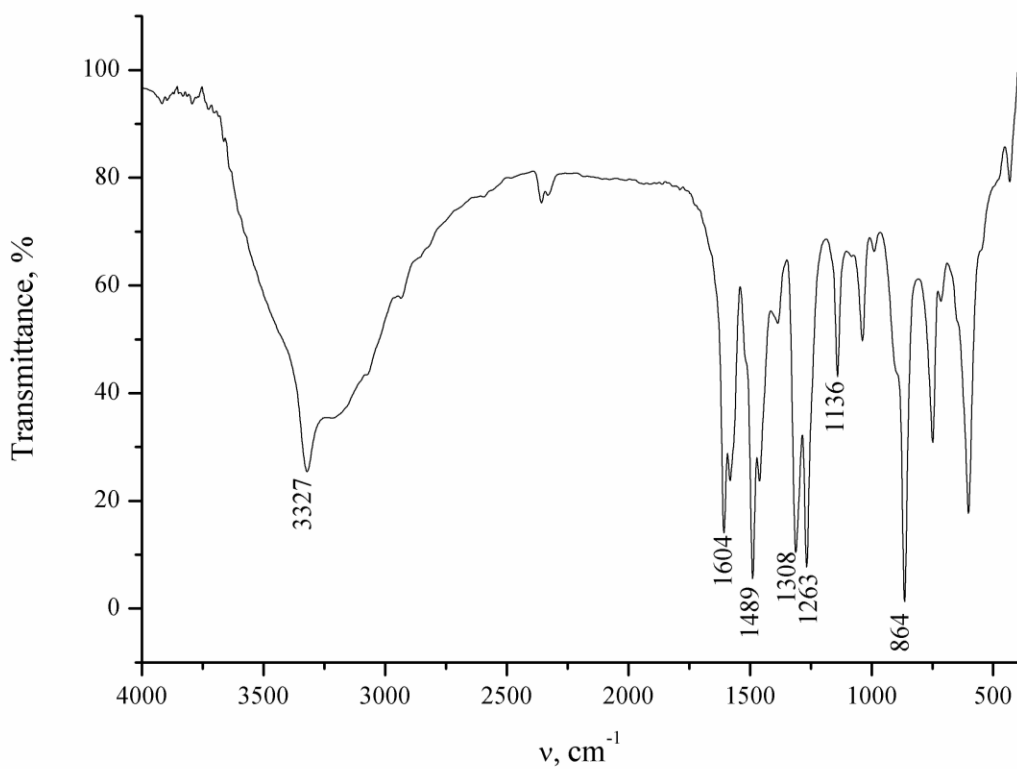
Рис. Д107. ІЧ спектр  $H_4L^{25}$ .Рис. Д108. ІЧ спектр  $H_5L^{26}$ .

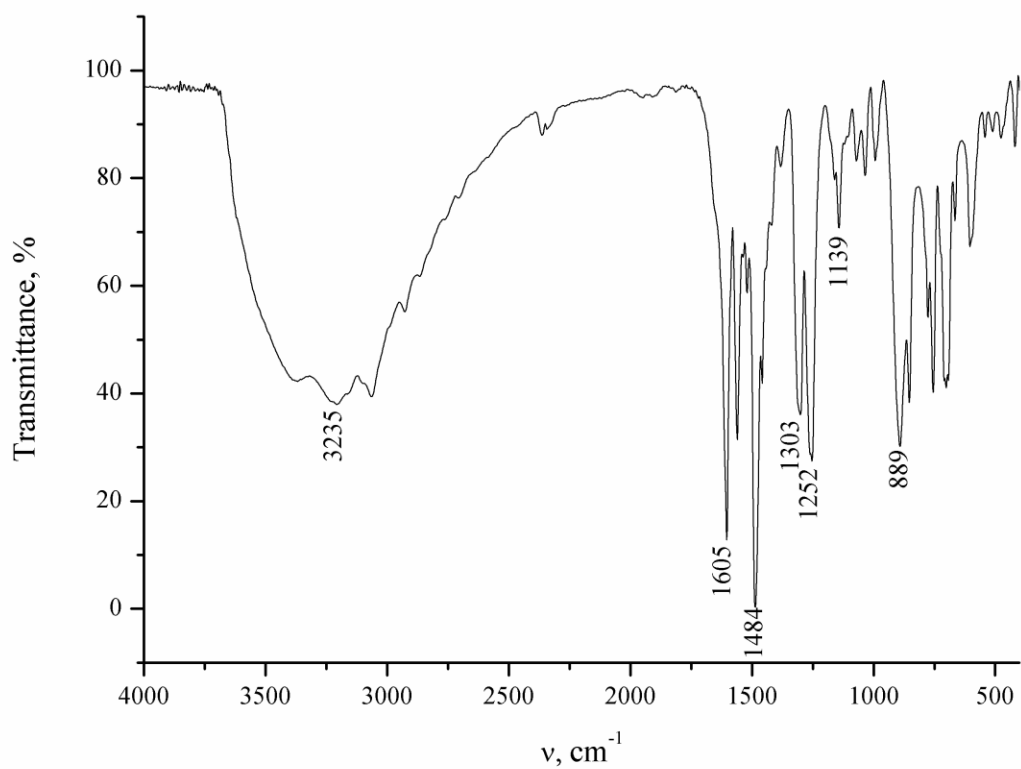
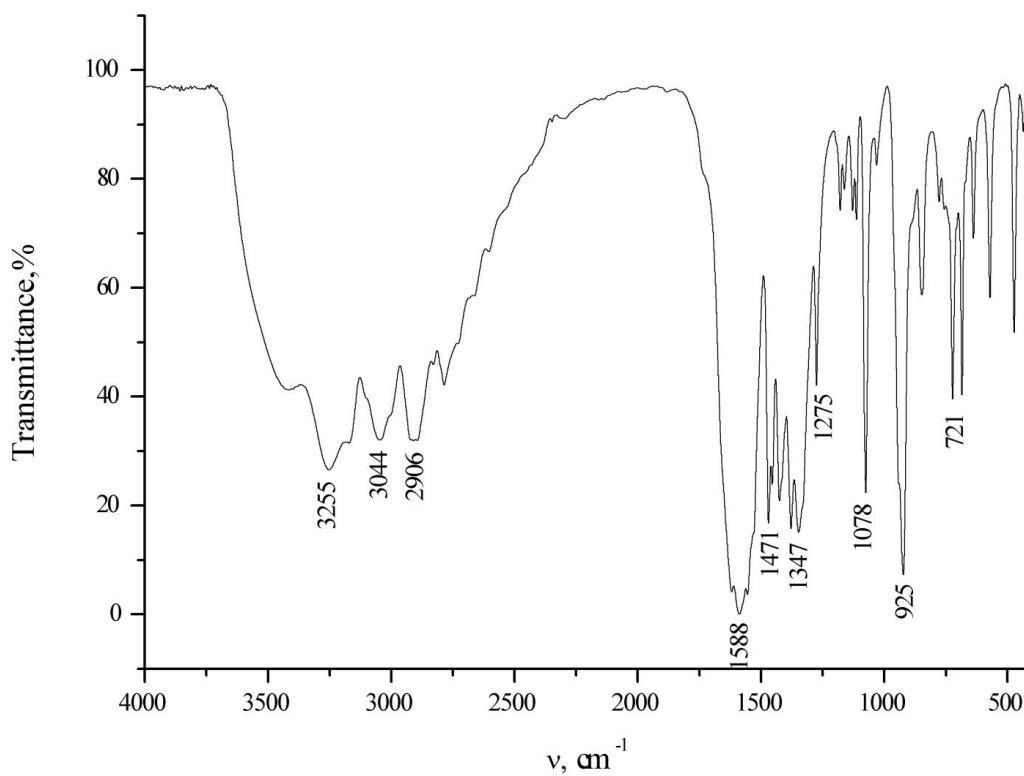
Рис. Д109. ІЧ спектр  $\text{H}_2\text{L}^{27}$ .Рис. Д110. ІЧ спектр  $\text{H}_3\text{L}^{28}$ .

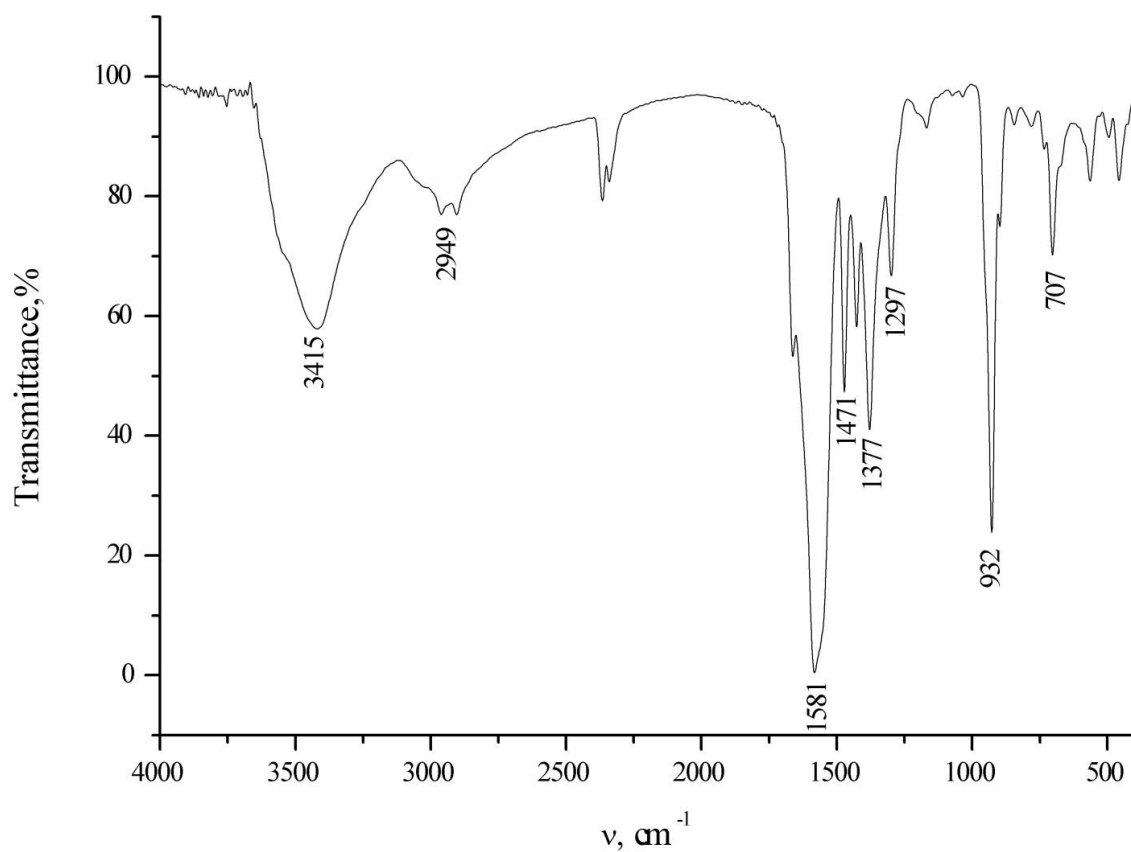
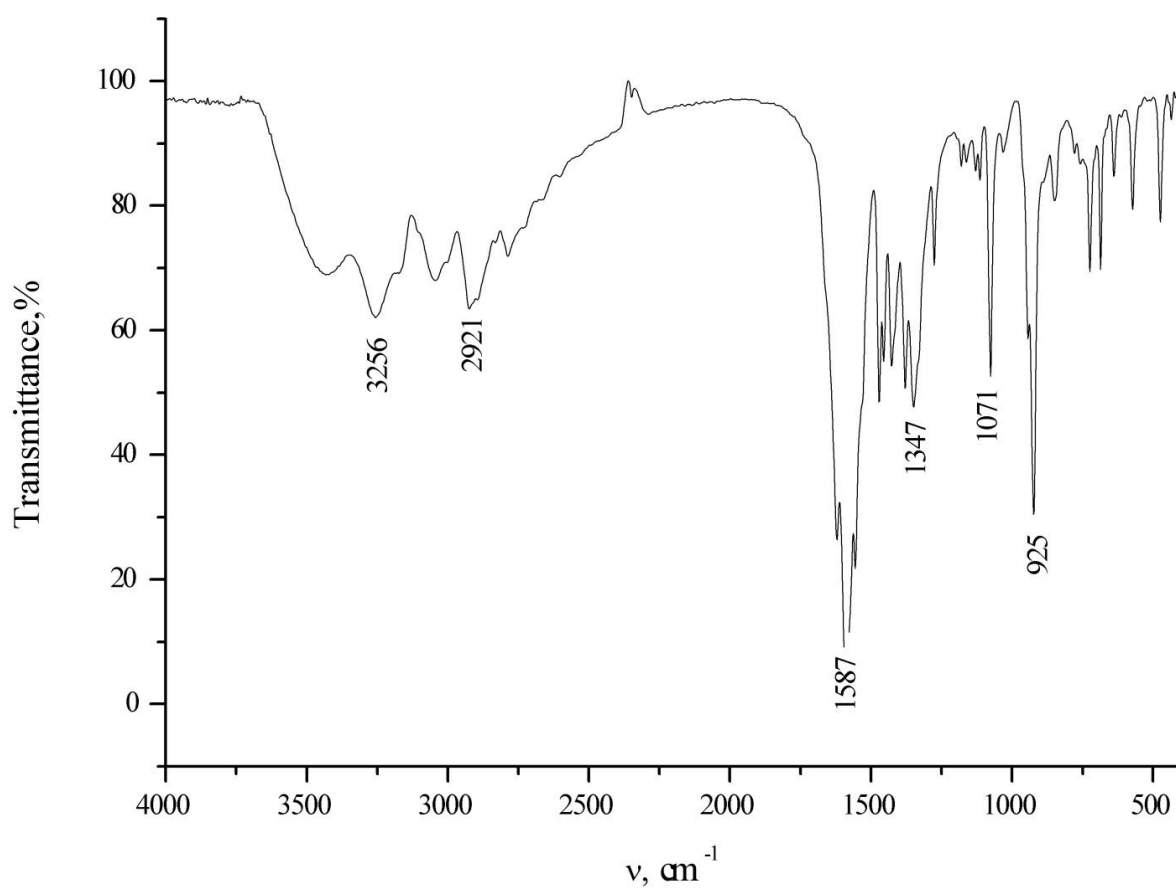
Рис. Д111. ІЧ спектр  $H_4L^{29}$ .Рис. Д112. ІЧ спектр  $H_5L^{30}$ .

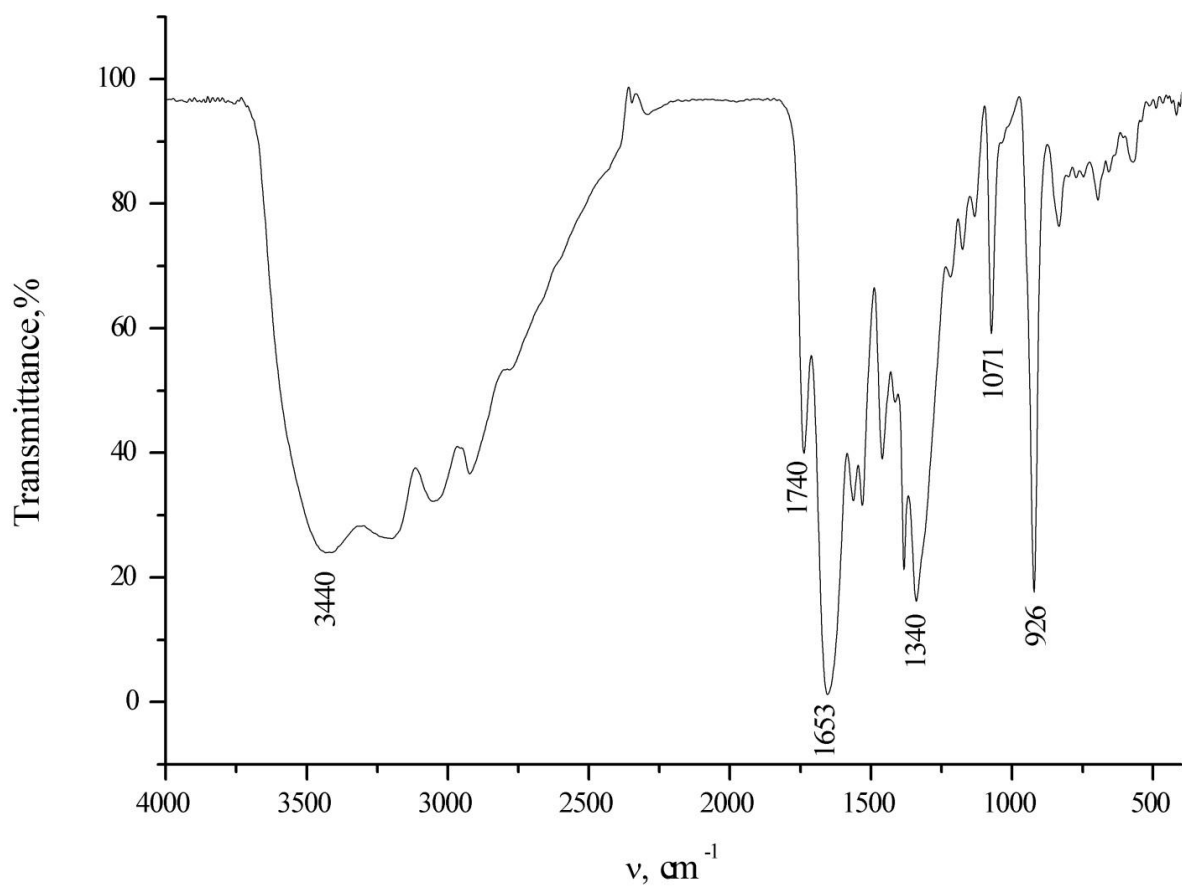
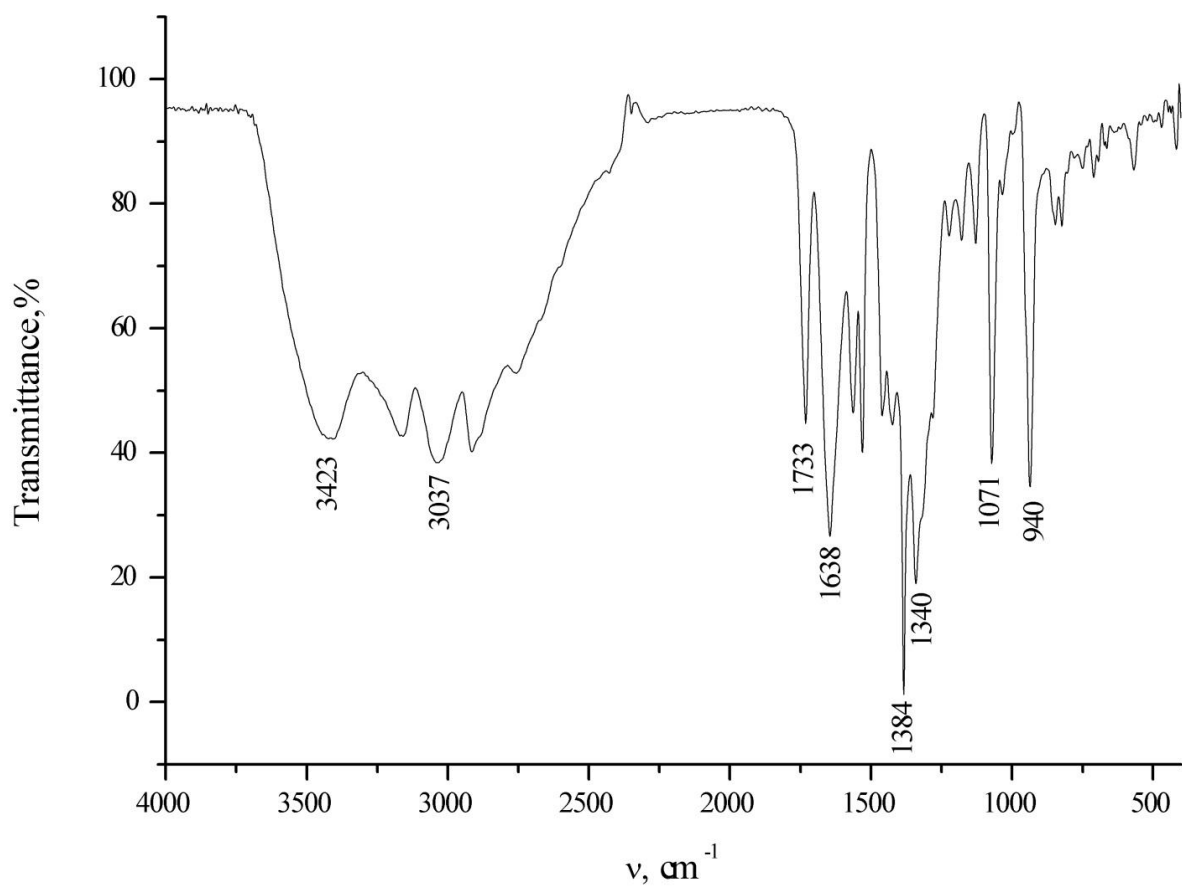
Рис. Д113. ІЧ спектр  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{31}$ .Рис. Д114. ІЧ спектр  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{32}$ .

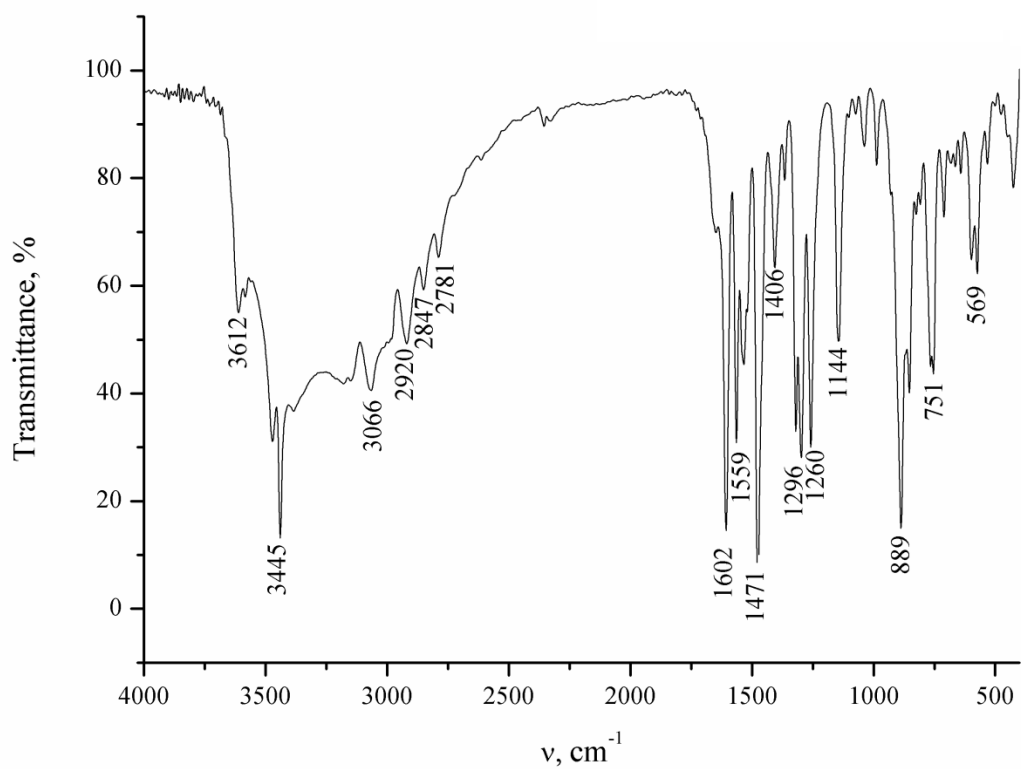
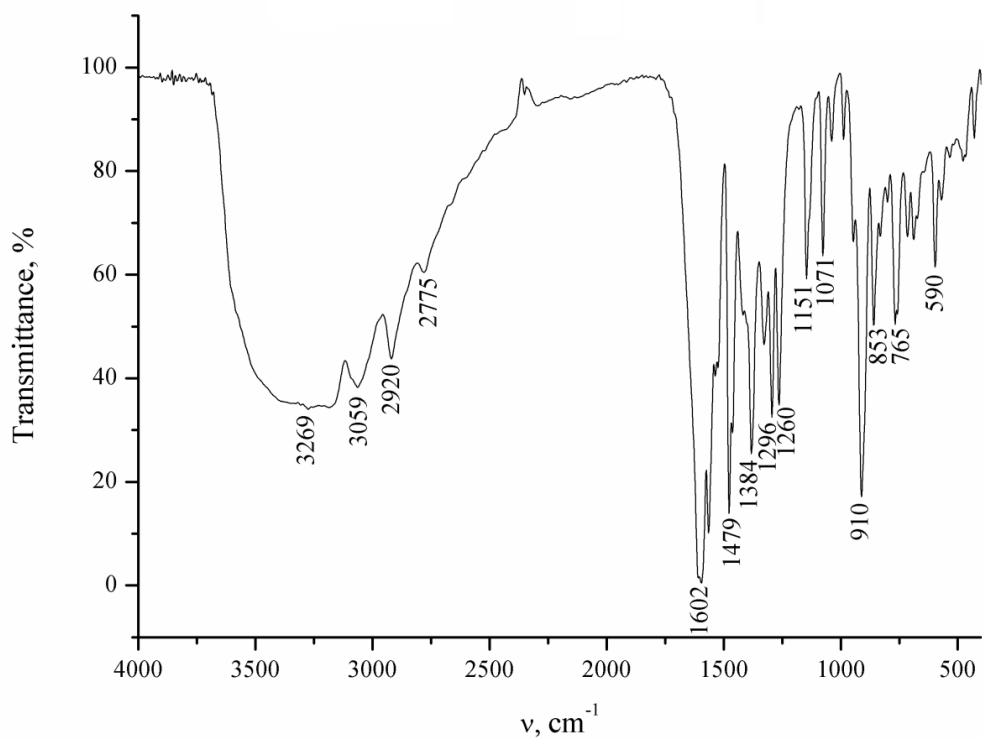
Рис. Д115. ІЧ спектр  $\text{H}_4\text{L}^{33}$ .Рис. Д116. ІЧ спектр  $\text{H}_5\text{L}^{34}$ .

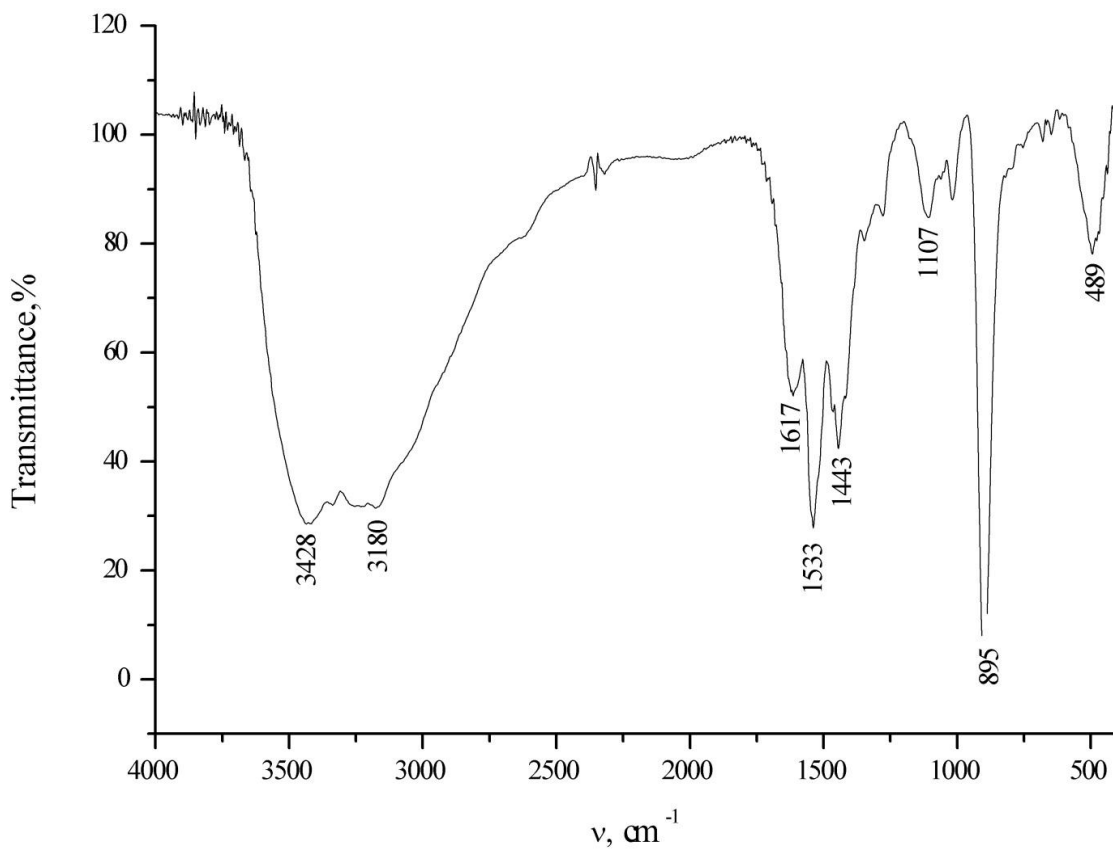
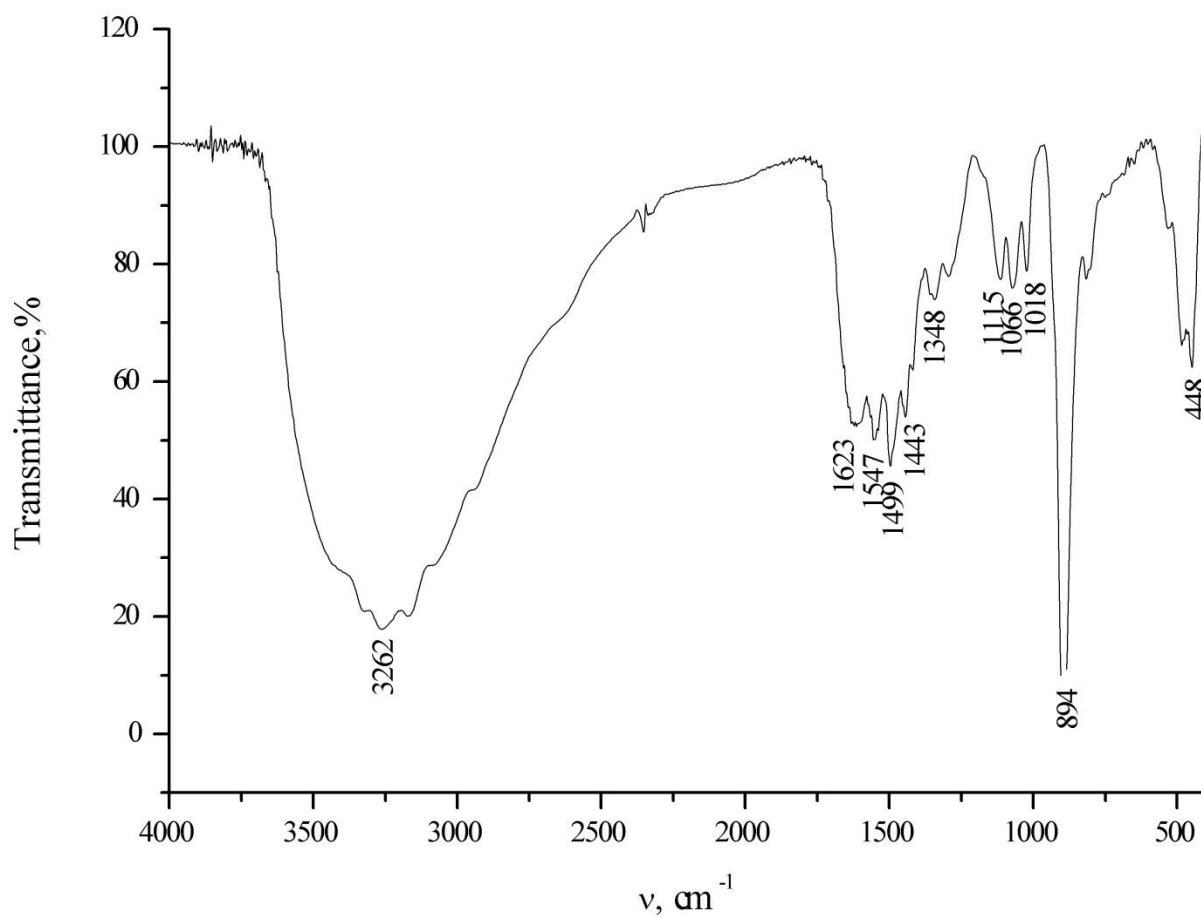
Рис. Д117. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ .Рис. Д118. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

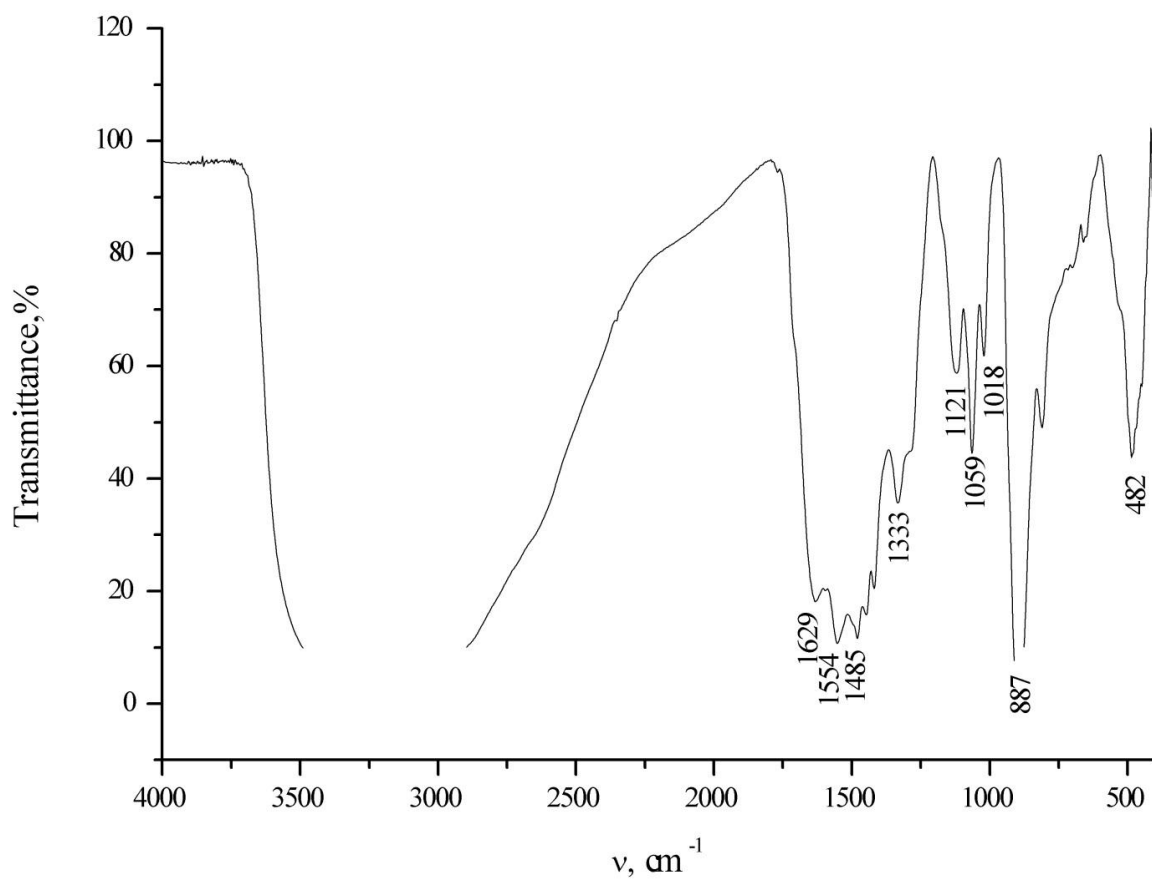
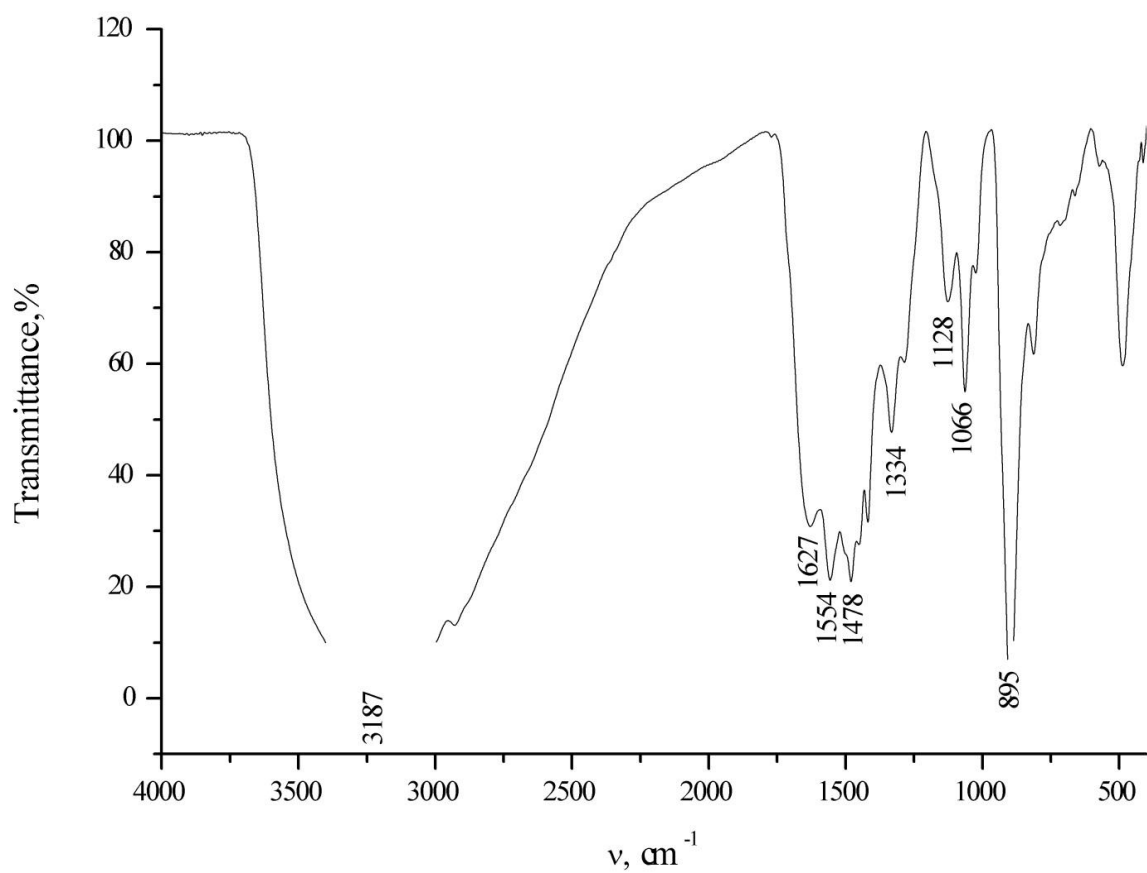
Рис. Д119. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^3)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ .Рис. Д120. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ .

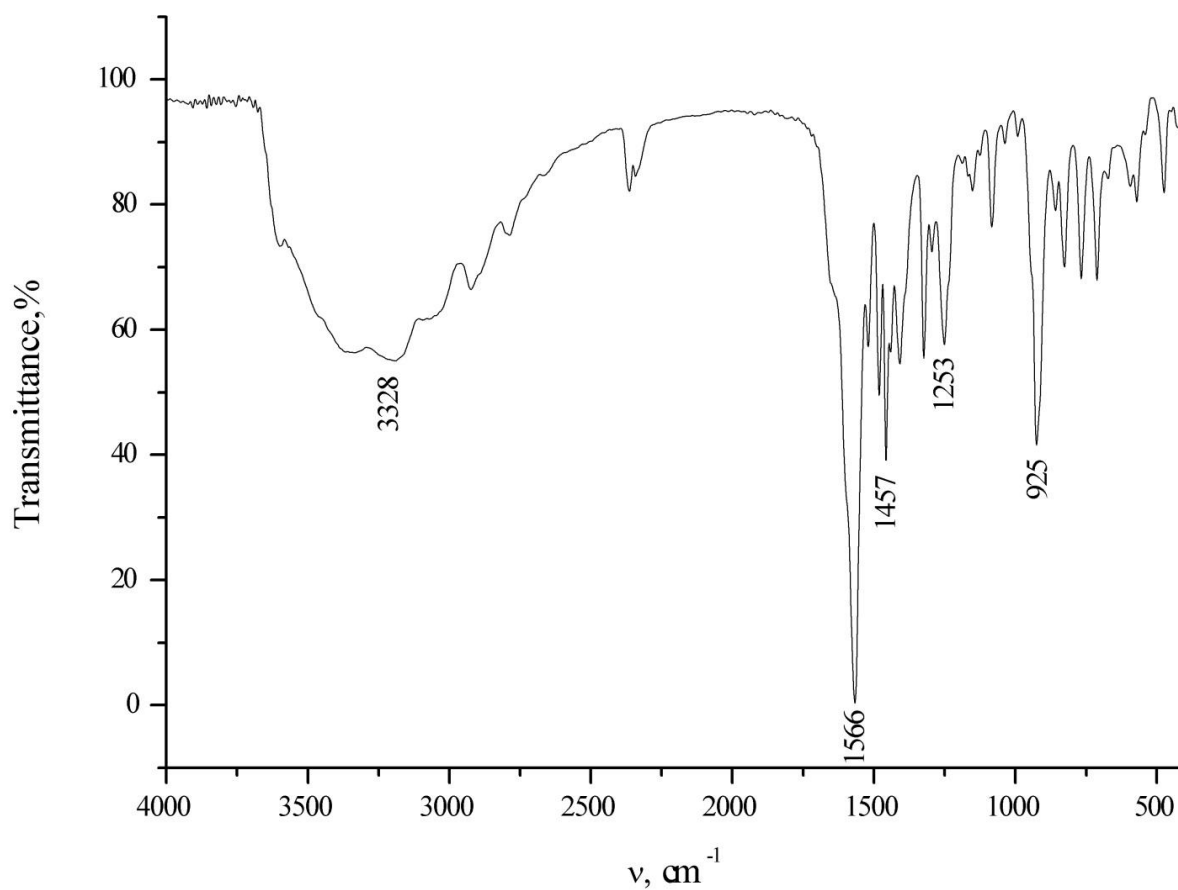
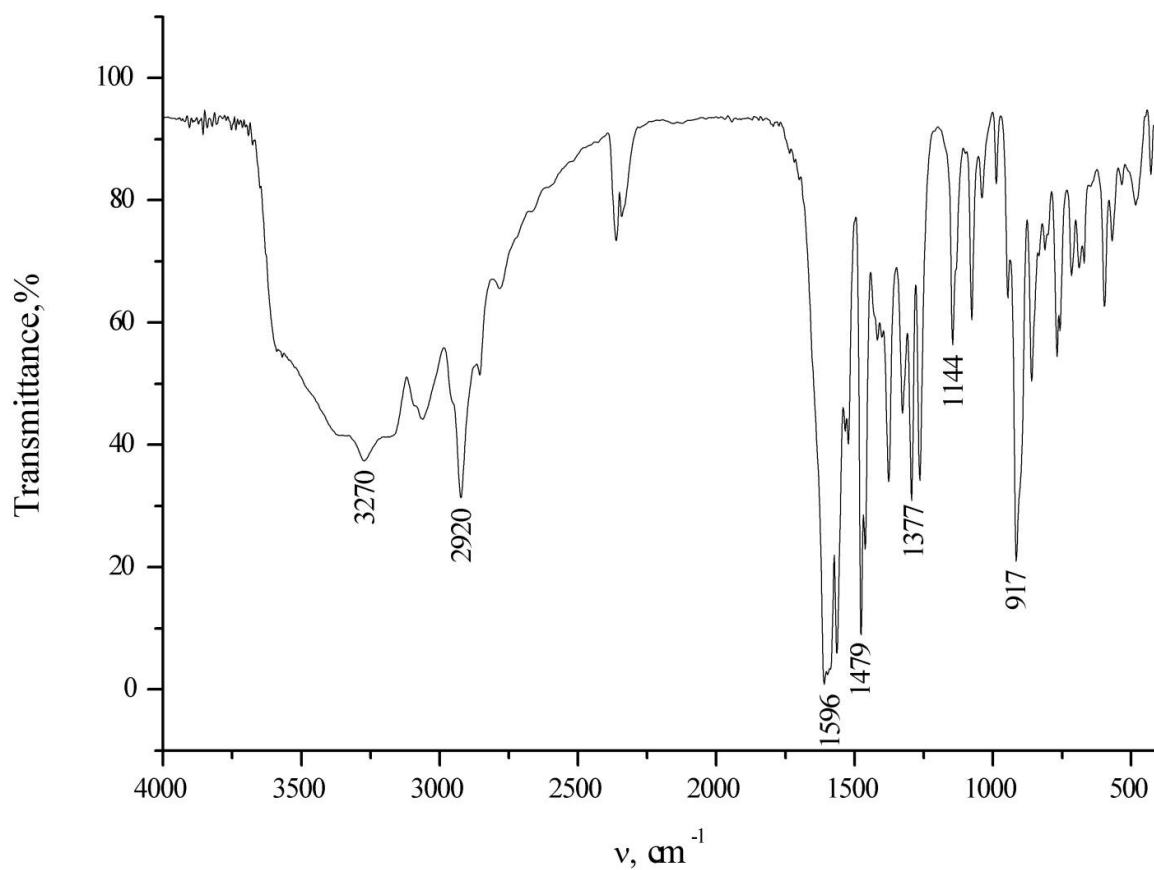
Рис. Д121. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{L}^{5'}) (\text{H}_2\text{O})]$ .Рис. Д122. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{6'})]_2$ .

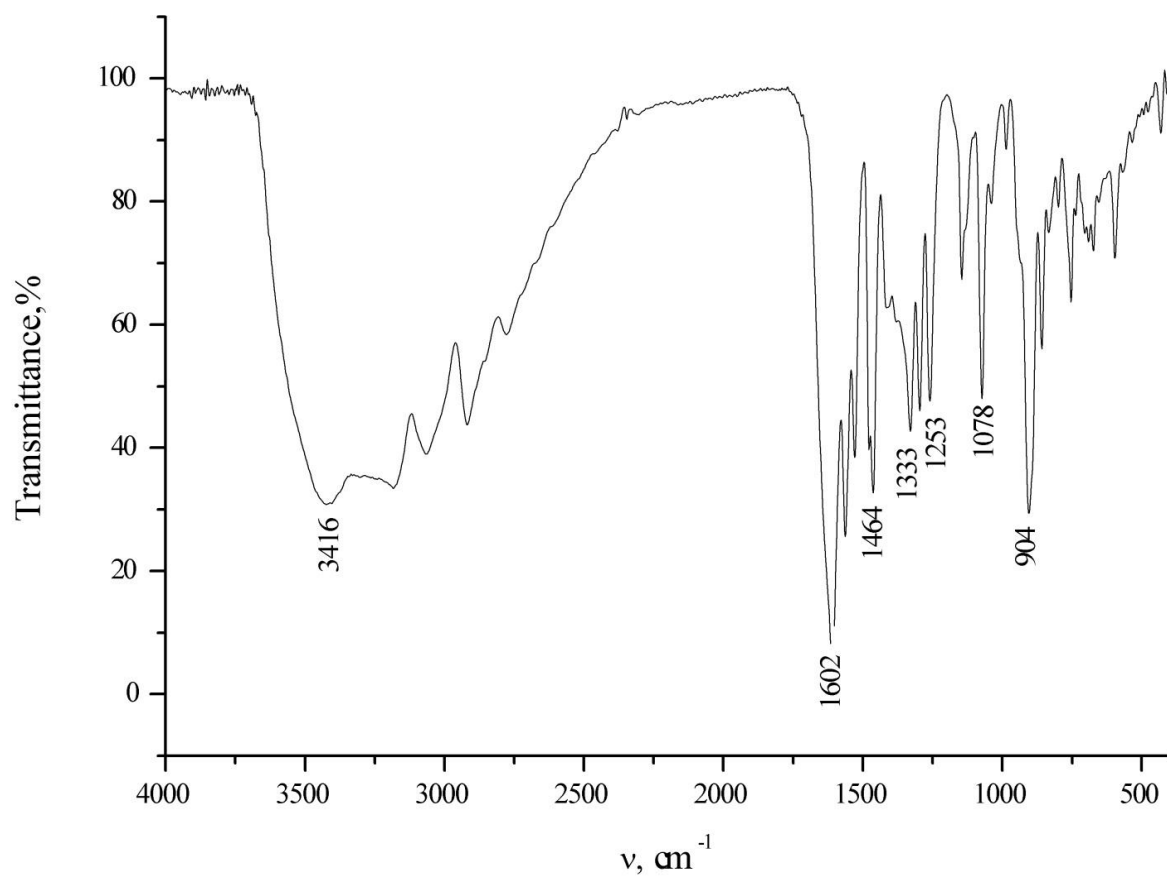
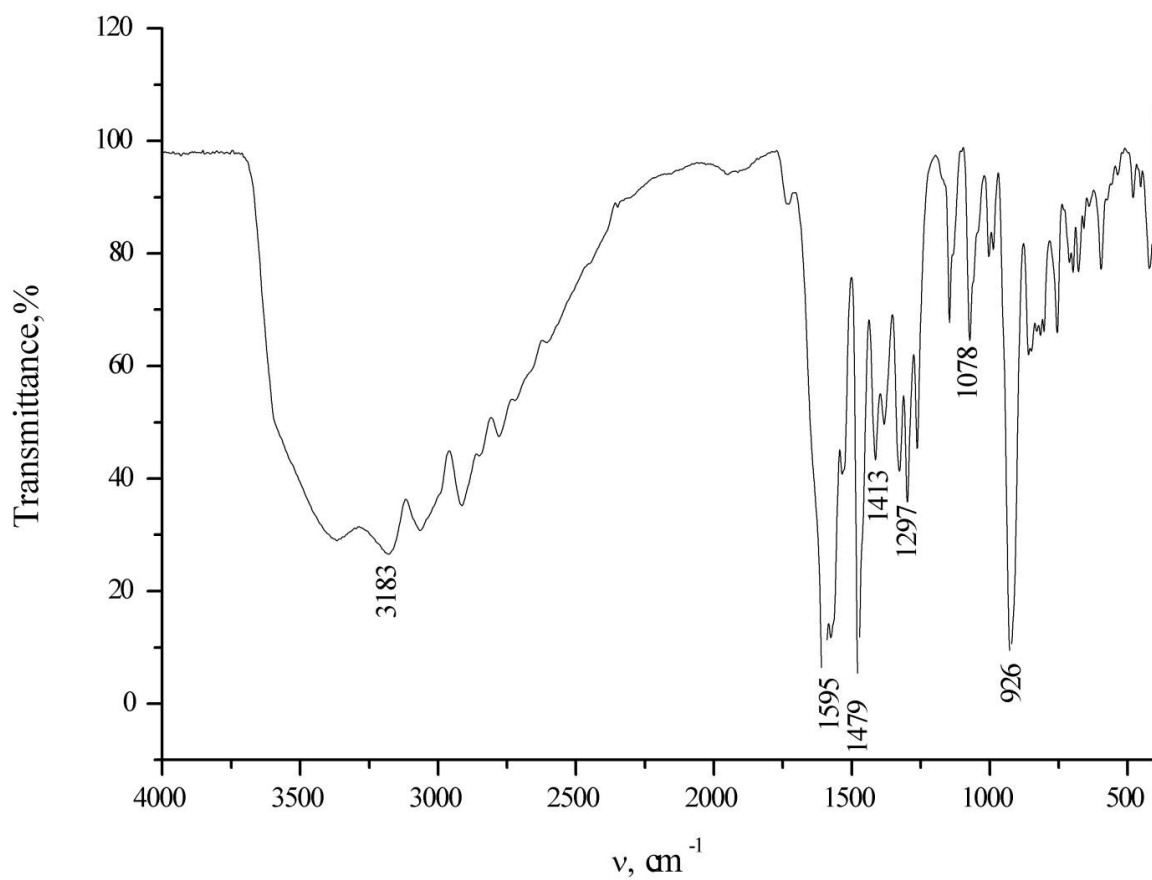
Рис. Д123. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^7)](\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д124. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{8'})]$ .

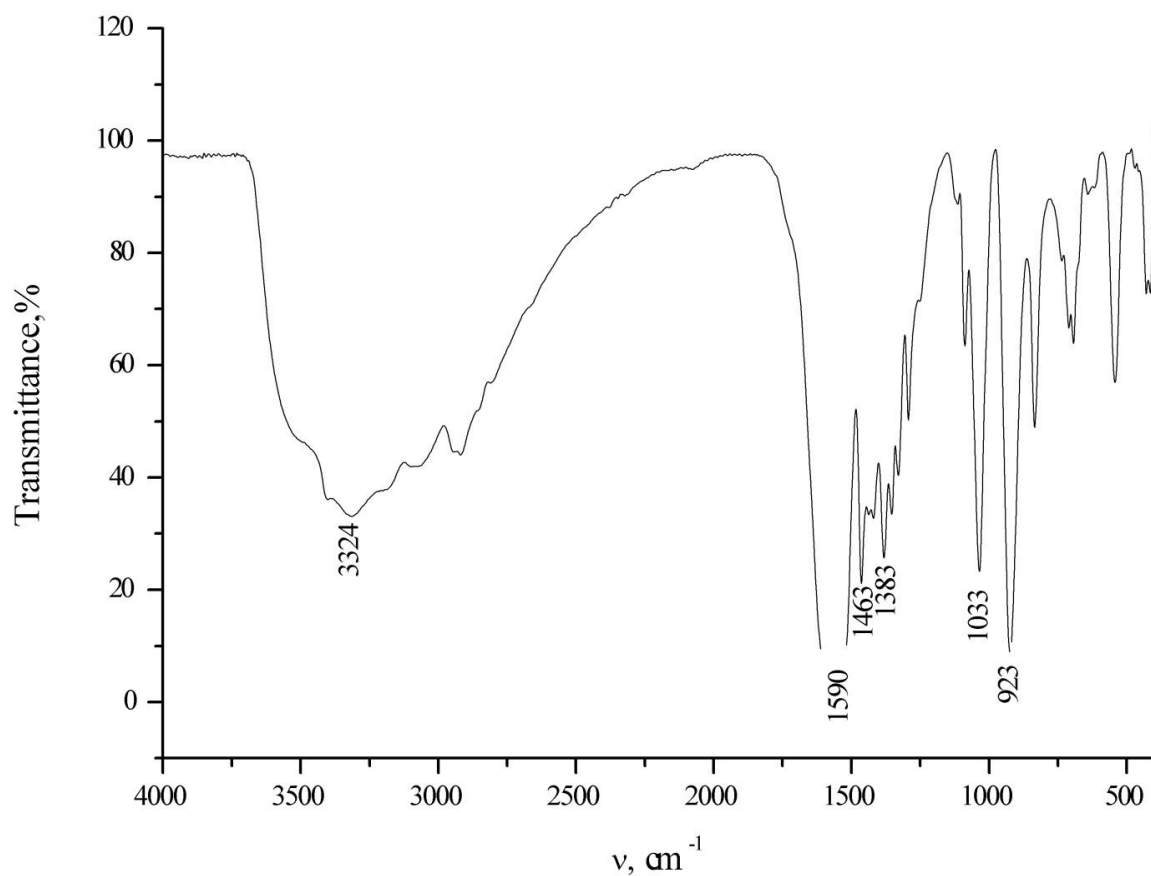
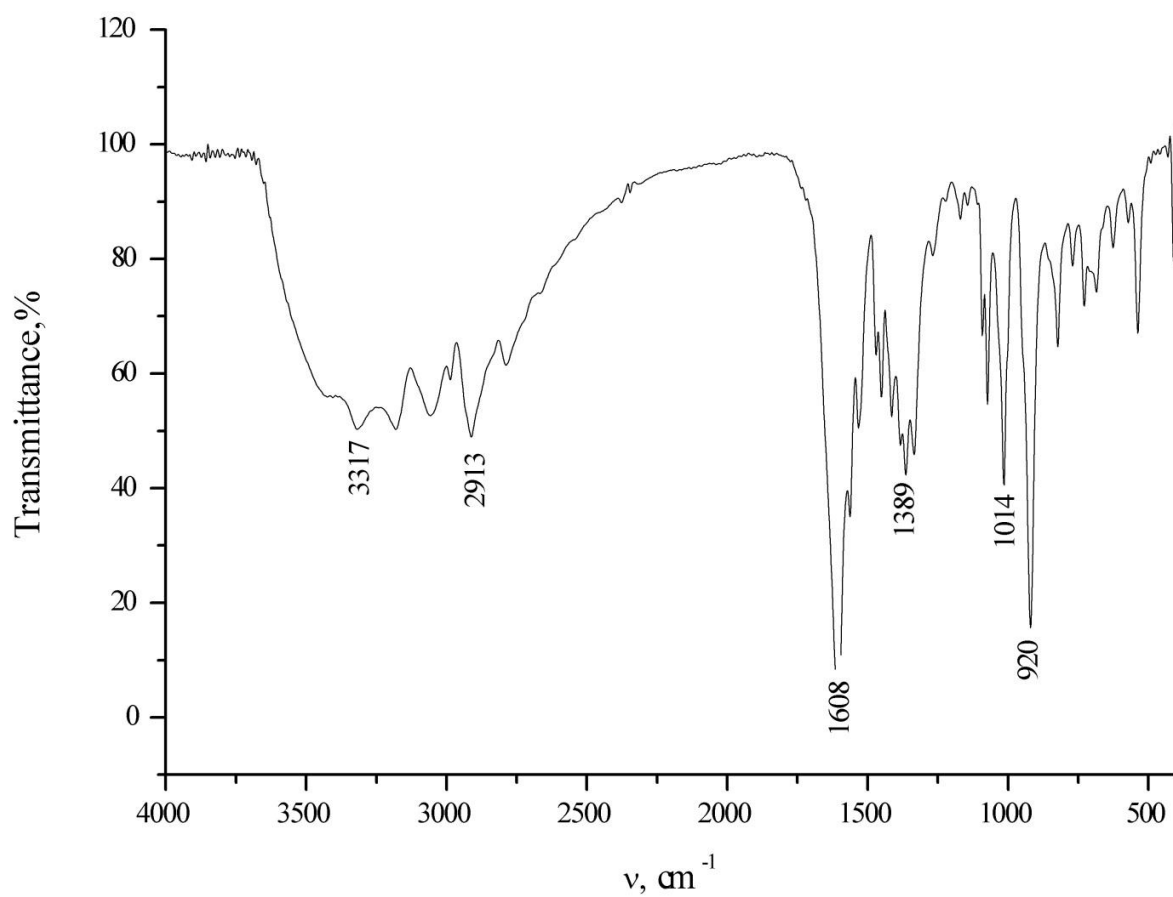
Рис. Д125. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)](\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д126. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{10})](\text{CH}_3\text{OH})$ .

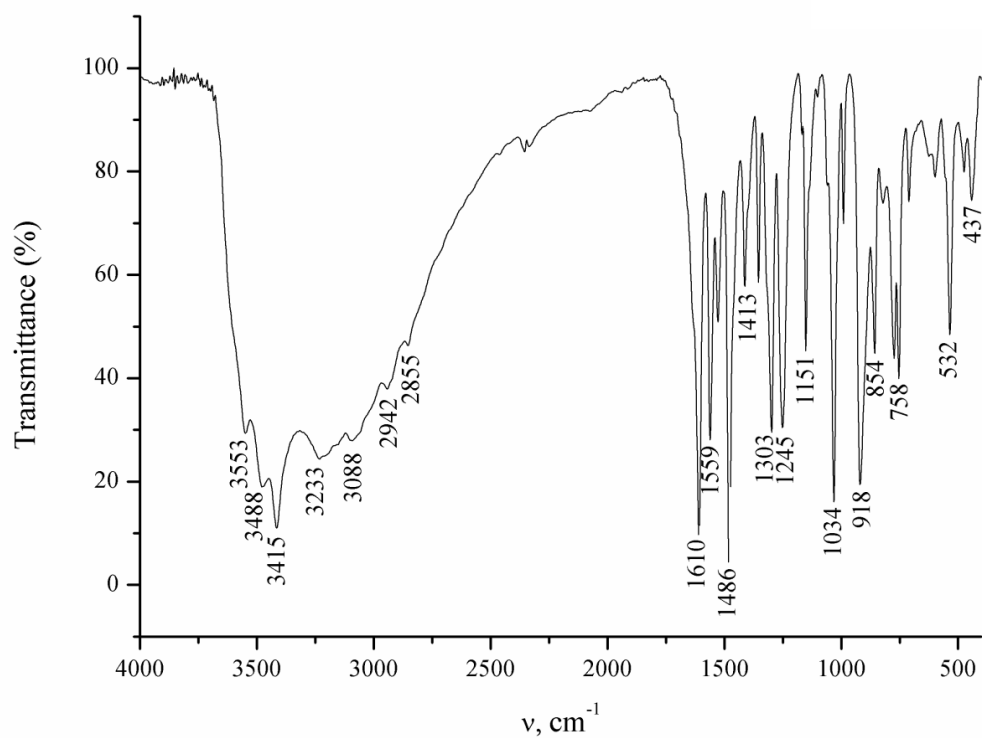
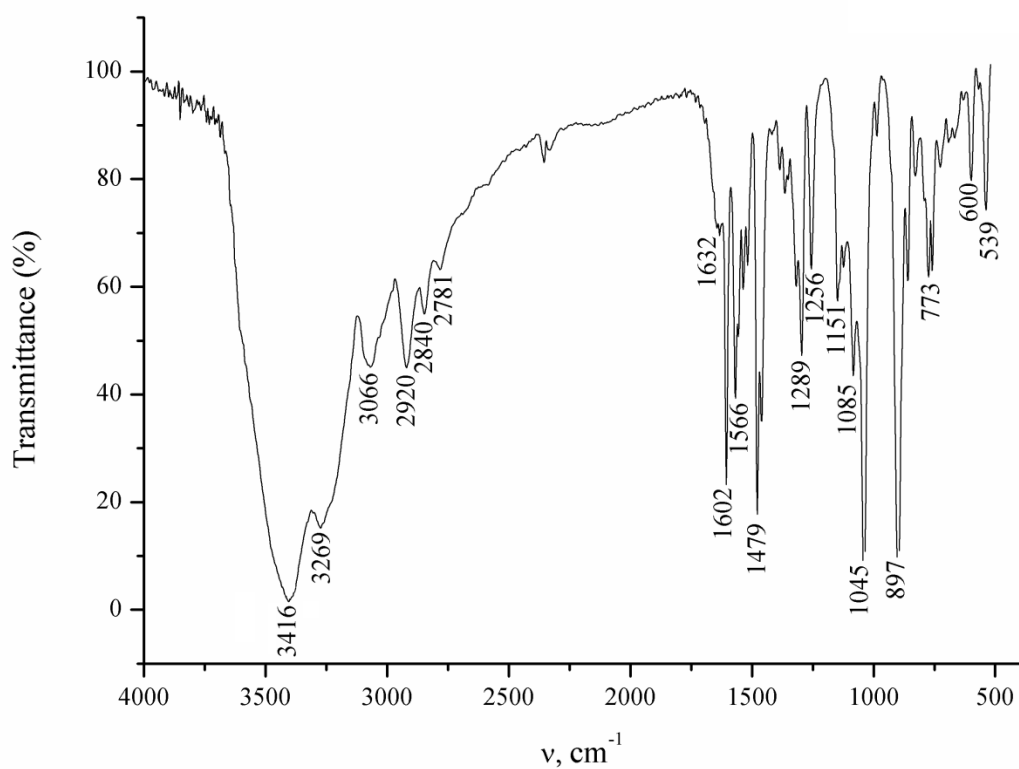
Рис. Д127. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{12})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ .Рис. Д128. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{13})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ .

Рис. Д129. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{14})](\text{CH}_3\text{COO})_2$ .Рис. Д130. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{15})](\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Рис. Д131. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{16'})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .Рис. Д132. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{17'})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

Рис. Д133. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{18'})](\text{H}_2\text{O})$ .Рис. Д134. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19'})](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ .

Рис. Д135. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{20'})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ .Рис. Д136. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{21'})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ .

Рис. Д137. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{24})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д138. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{25})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ .

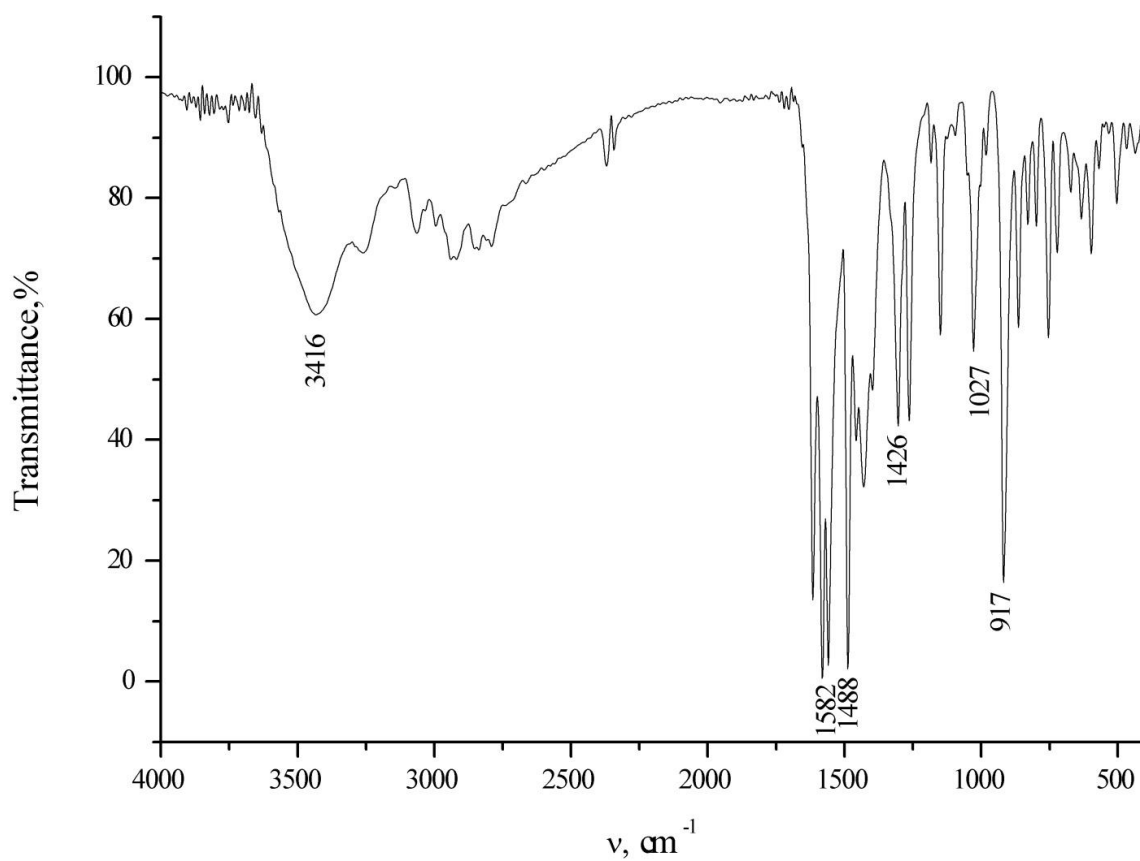


Рис. Д139. ІЧ спектр  $[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HL}^{27})(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{OH})$ .

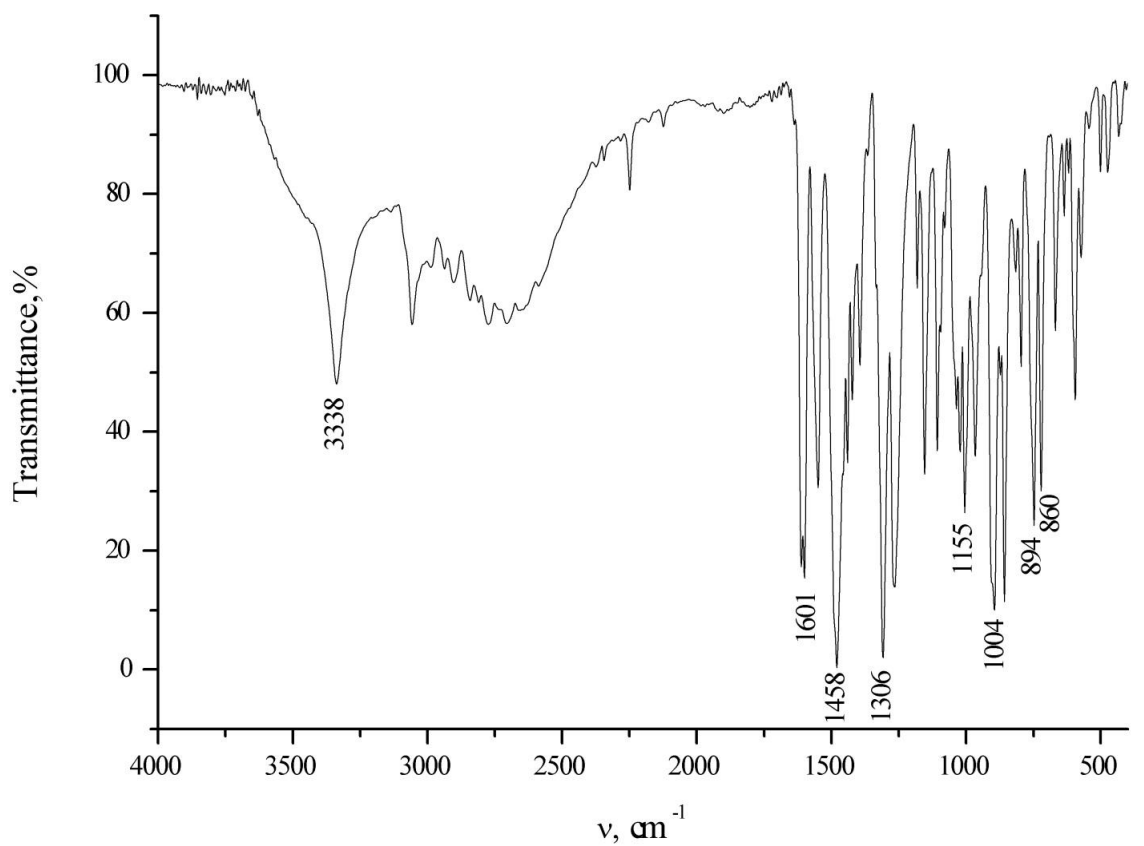
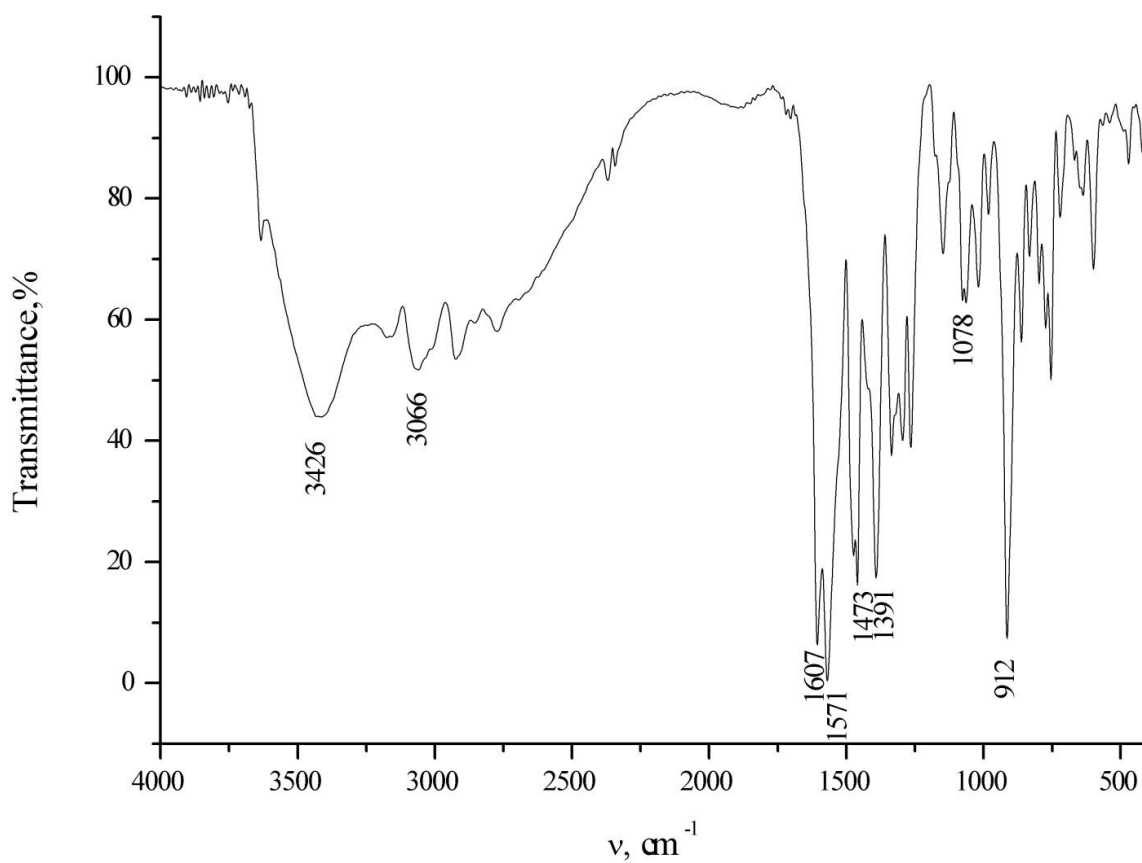
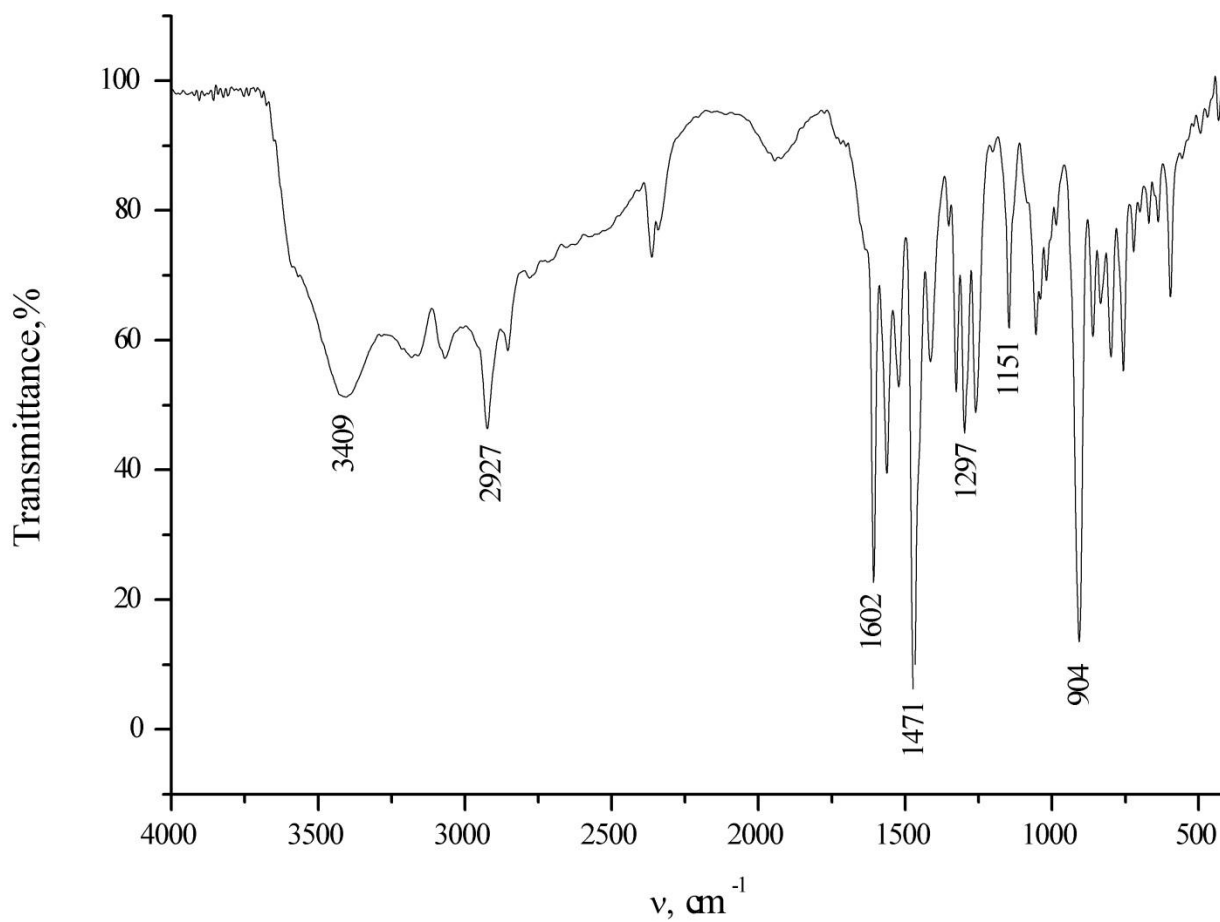
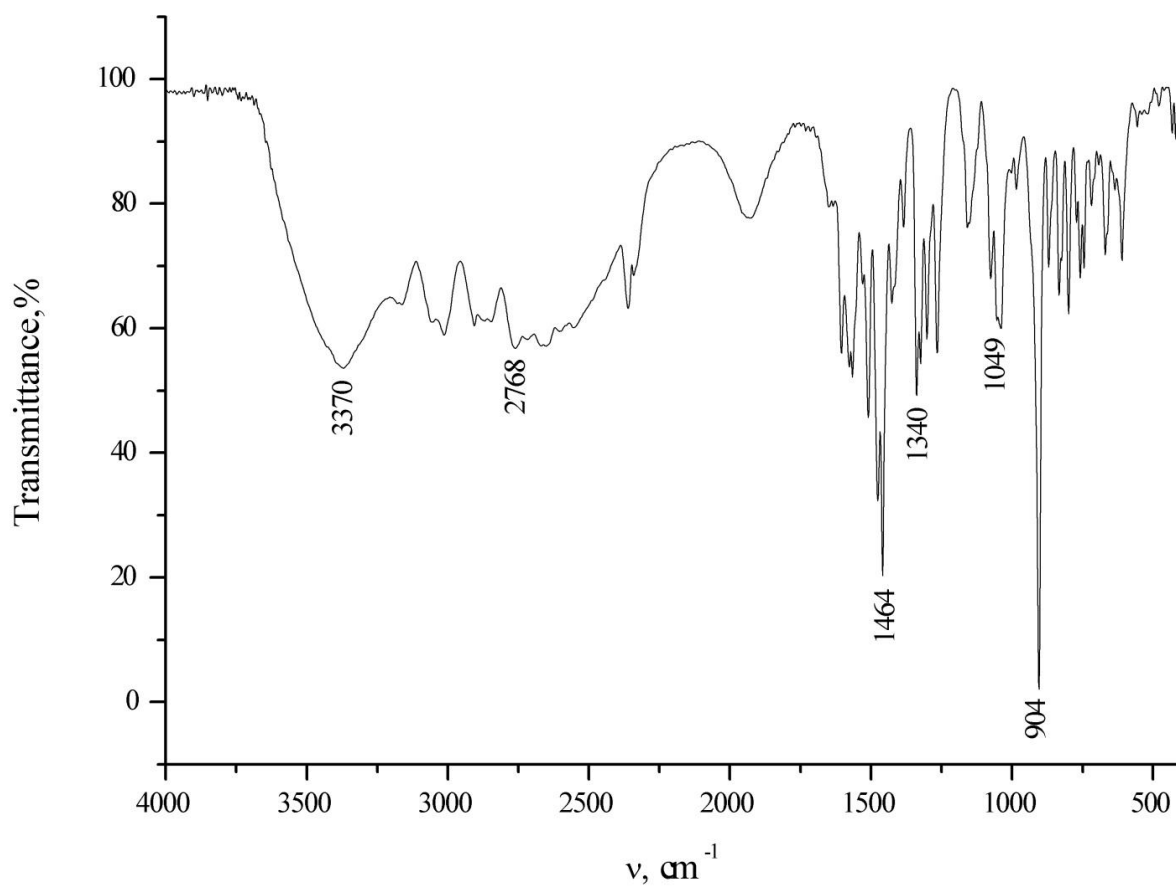
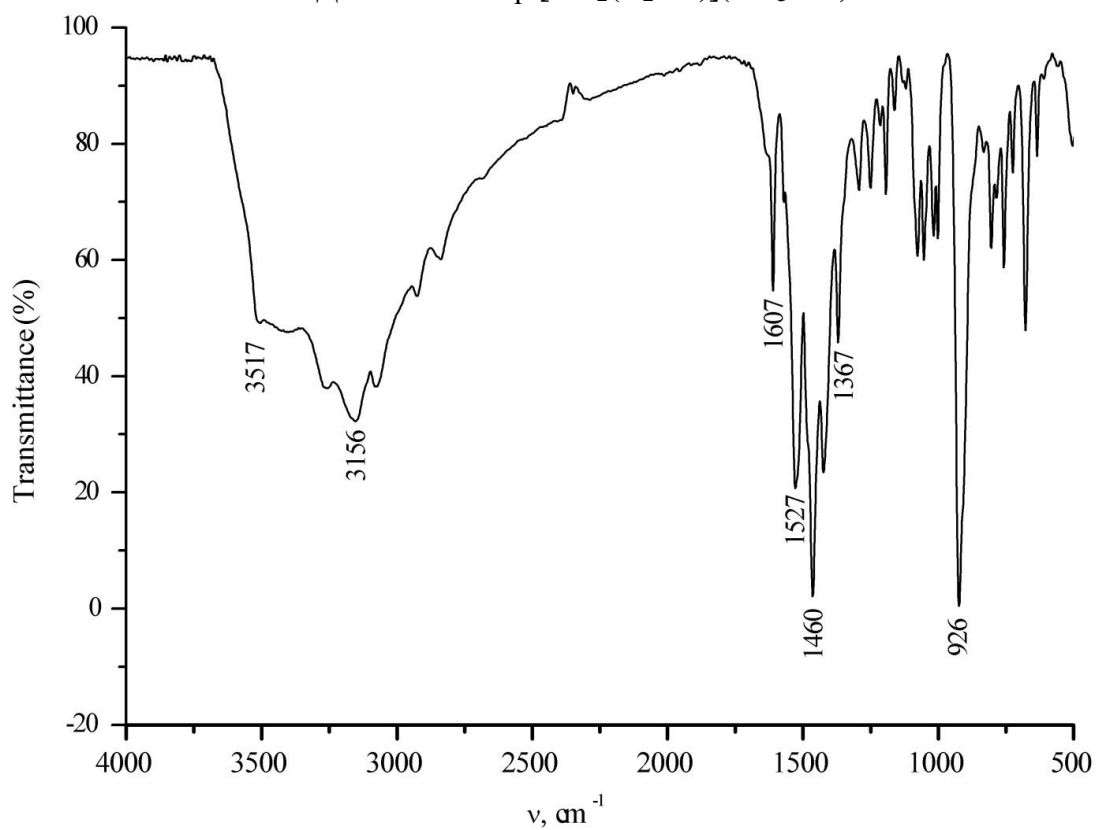


Рис. Д140. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_5\text{L}^{27})_2](\text{CH}_3\text{OH})$ .

Рис. Д141. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]$ .Рис. Д142. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{29})(\text{CH}_3\text{OH})]$ .

Рис. Д143. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{30})](\text{CH}_3\text{OH})$ .Рис. Д144. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{HL}^{31})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{CH}_3\text{OH})$ .

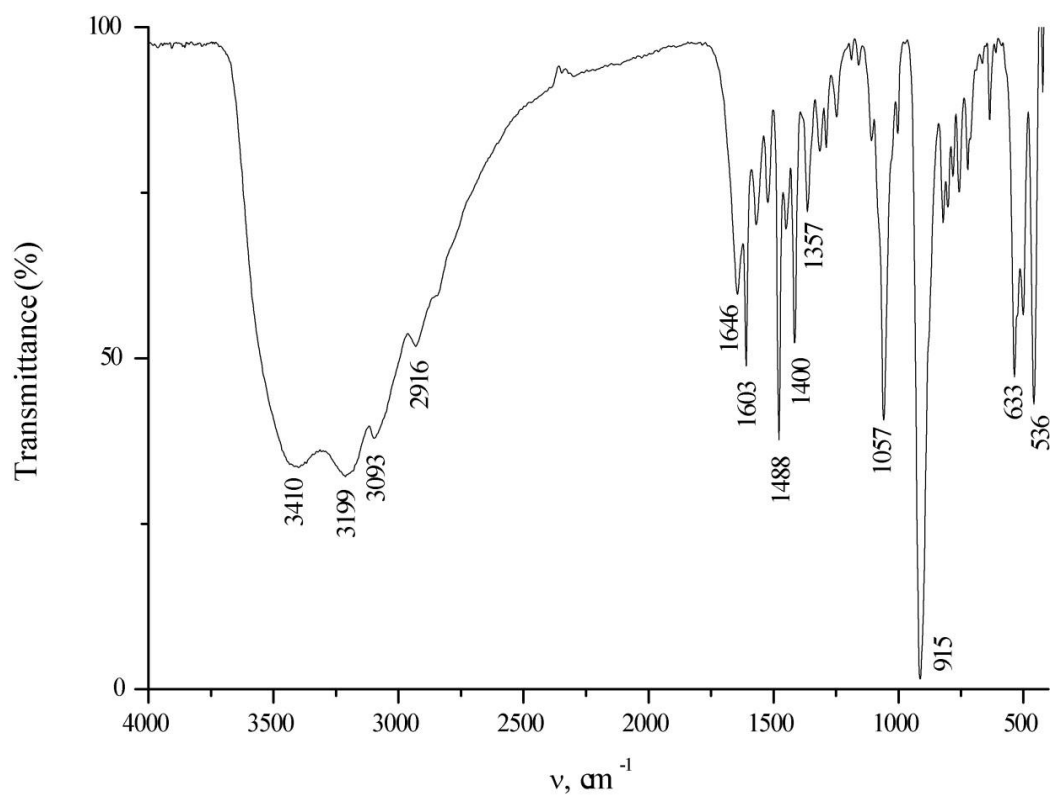


Рис. Д145. ІЧ спектр  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{32})]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})$ .

## ДОДАТОК В

Деталі збору кристалографічних даних та обрані геометричні параметри (Å, °) в структурах HL<sup>4</sup>, [UO<sub>2</sub>(HL<sup>4</sup>)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, [UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>9</sup>)(DMF)](DMF)<sub>3</sub>, [UO<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>L<sup>10</sup>)](DMF)(H<sub>2</sub>O), [UO<sub>2</sub>(H<sub>4</sub>L<sup>19</sup>)](CH<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O), [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HL<sup>24</sup>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>, [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>25</sup>)<sub>2</sub>](DMF)<sub>4</sub>, [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(HL<sup>27</sup>)(H<sub>2</sub>O)](CH<sub>3</sub>CN)(H<sub>2</sub>O)

Таблиця Д1. Обрані геометричні параметри (Å, °) в структурі HL<sup>4</sup>.

O1-C2	1.453(3)	C4-C5	1.490(3)	O1-C2-C1	111.0(3)
O1-C3	1.332(3)	C6-C7	1.496(3)	O1-C3-C4	110.4(2)
O2-C3	1.200(3)	C7-C8	1.503(3)	C5-C4-C3	114.0(2)
O3-C8	1.202(3)	C9-C10	1.503(4)	N1-C5-N2	109.5(2)
O4-C8	1.343(3)	C3-O1-C2	117.4(2)	N1-C5-C4	125.7(2)
O4-C9	1.453(3)	C8-O4-C9	116.1(2)	N2-C5-C4	124.8(2)
N1-C5	1.331(3)	C5-N1-C6	103.41(19)	N1-C6-C7	124.5(2)
N1-C6	1.363(3)	N3-N2-H2	124.8	N3-C6-N1	114.2(2)
N2-H2	0.88	C5-N2-H2	124.8	N3-C6-C7	121.3(2)
N2-N3	1.365(3)	C5-N2-N3	110.38(19)	C6-C7-C8	113.1(2)
N2-C5	1.332(3)	C6-N3-N2	102.50(19)	O3-C8-O4	124.0(2)
N3-C6	1.318(3)	C2-C1-H1A	109.5	O3-C8-C7	125.2(2)
C1-C2	1.457(4)	C2-C1-H1B	109.5	O4-C8-C7	110.8(2)
C3-C4	1.504(4)	C2-C1-H1C	109.5	O4-C9-C10	107.8(2)

Таблиця Д2. Обрані геометричні параметри (Å, °) в структурі



U1-O0AA	2.362(6)	O0AA-U1-N16	70.04(22)	N16-C13-N15	110.26(83)
U1-O9	1.755(7)	O0AA-U1-O1AA	145.96(23)	N16-C13-C5	127.53(77)
U1-N16	2.526(7)	O9-U1-O0AA	89.78(27)	C13-N15-N1	108.19(60)
U1-O3	2.315(6)	O9-U1-N16	86.91(28)	C13-N16-U1	127.41(61)
U1-O5	1.775(8)	O9-U1-O3	88.58(27)	C13-N16-C11	104.98(69)
U1-O1AA	2.417(8)	O9-U1-O5	178.84(33)	C11-N16-U1	126.21(54)
N1-N15	1.374(10)	O9-U1-O1AA	88.10(29)	C2-O3-U1	139.03(57)
N1-C11	1.341(18)	O3-U1-O0AA	139.71(22)	N1-C11-N16	112.34(70)
O2AA-C3	1.258(10)	O3-U1-N16	69.67(22)	N1-C11-C7	120.43(84)
O0AA-C3	1.273(13)	O3-U1-O1AA	74.20(23)	N16-C11-C7	126.96(76)
C13-N15	1.348(12)	O5-U1-O0AA	89.34(27)	C13-C5-C3	114.05(62)
C13-N16	1.326(12)	O5-U1-N16	92.07(28)	O3-C2-C7	119.49(96)
C13-C5	1.490(11)	O5-U1-O3	91.59(27)	O3AA-C2-O3	124.19(80)
N16-C11	1.351(11)	O5-U1-O1AA	93.06(30)	O3AA-C2-C7	116.18(109)
O3-C2	1.264(12)	O1AA-U1-N16	143.62(24)	C11-C7-C2	117.39(88)
C11-C7	1.486(14)	C11-N1-N15	104.20(75)	O2AA-C3-O0AA	123.72(83)
C5-C3	1.507(14)	C3-O0AA-U1	140.46(60)	O2AA-C3-C5	116.81(70)
C2-C7	1.52(2)	N15-C13-C5	122.13(71)	O0AA-C3-C5	119.44(92)
C2-O3AA	1.242(13)				

Таблиця Д3. Обрані геометричні параметри (Å, °) в структурі



U1-O1	1.787(3)	C1-C6	1.509(13)	O2-U1-N1	124.5(4)
U1-O2	1.775(3)	O1-U1-O3	86.42(12)	O2-U1-N2	113.5(4)
U1-O3	2.292(3)	O1-U1-O4	89.52(13)	O3-U1-O5	122.0(4)
U1-O4	2.229(3)	O1-U1-O5	91.29(12)	O3-U1-N1	113.6(4)
U1-O5	2.426(3)	O1-U1-N1	91.92(12)	O3-U1-N2	123.6(4)
U1-N1	2.559(3)	O1-U1-N2	93.65(13)	O4-U1-O3	114.0(4)
U1-N2	2.562(3)	O2-U1-O1	178.83(13)	O4-U1-O5	122.4(4)
O3-C1	1.315(5)	O2-U1-O3	92.98(12)	O4-U1-N1	127.7(4)
O4-C17	1.322(5)	O2-U1-O4	91.50(13)	O4-U1-N2	108.0(4)
O5-C18	1.245(5)	O2-U1-O5	89.50(12)	O5-U1-N1	124.2(4)
N1-C7	1.348(6)	O2-U1-N1	86.93(12)	O5-U1-N2	120.3(4)
N1-C8	1.369(5)	O2-U1-N2	86.16(12)	N1-U1-N2	119.5(4)
N2-C10	1.372(5)	O3-U1-O5	74.02(10)	C1-O3-U1	120.1(4)
N2-C11	1.355(5)	O3-U1-N1	69.70(11)	C17-O4-U1	120.9(5)
N3-N4	1.371(5)	O3-U1-N2	140.05(10)	C18-O5-U1	119.5(4)
N3-C7	1.336(5)	O4-U1-O3	149.56(10)	C7-N1-U1	121.0(4)
N4-C8	1.320(6)	O4-U1-O5	75.94(10)	C7-N1-C8	120.9(4)
N5-N6	1.363(5)	O4-U1-N1	140.65(11)	C8-N1-U1	122.0(4)
N5-C10	1.313(5)	N6-C11	1.454(6)	O3-C1-C6	121.4(4)
N6-C11	1.332(5)	N7-C18	1.438(7)	C2-C1-C6	117.9(4)
N7-C18	1.311(5)	N7-C19	1.214(14)	C3-C2-C1	121.3(5)
N7-C19	1.445(6)	N7-C20	1.356(13)	O1-U1-O3	120.6(5)
N7-C20	1.456(5)	C1-C2	1.379(11)	O1-U1-O4	119.5(5)
C1-C2	1.407(6)	O4-U1-N2	70.29(11)	O1-U1-O5	121.2(5)
C1-C6	1.413(6)	O5-U1-N1	143.28(11)	O1-U1-N1	119.9(4)
U1-O1	1.381(7)	O5-U1-N2	145.80(11)	O1-U1-N2	119.6(4)
U1-O2	1.381(6)	N1-U1-N2	70.37(11)	O2-U1-O1	120.5(4)
U1-O3	1.398(6)	C1-O3-U1	128.6(3)	O2-U1-O3	127.9(4)
U1-O4	1.462(6)	C17-O4-U1	133.2(3)	C10-N2-U1	119.8(4)
U1-O5	1.492(6)	C18-O5-U1	126.7(3)	C11-N2-U1	118.1(4)
U1-N1	1.481(6)	C7-N1-U1	123.7(3)	C11-N2-C10	124.1(4)
U1-N2	1.455(6)	C7-N1-C8	104.6(4)	C7-N3-N4	119.3(5)
O3-C1	1.402(6)	C8-N1-U1	131.6(3)	C8-N4-N3	122.5(5)
O4-C17	1.409(6)	C10-N2-U1	132.4(3)	C10-N5-N6	118.2(5)
O5-C18	1.368(6)	C11-N2-U1	123.9(3)	C11-N6-N5	125.6(6)
N1-C7	1.377(6)	C11-N2-C10	103.6(4)	C18-N7-C19	121.3(5)
N1-C8	1.371(6)	C7-N3-N4	111.4(4)	C18-N7-C20	121.9(5)
N2-C10	1.398(6)	C8-N4-N3	102.7(4)	C19-N7-C20	116.5(5)
N2-C11	1.231(6)	C10-N5-N6	102.8(3)	O3-C1-C2	126.1(5)
N3-N4	1.324(6)	C11-N6-N5	111.5(3)	O3-C1-C6	122.1(7)
N3-C7	1.446(6)	C18-N7-C19	121.6(4)	C2-C1-C6	116.1(7)
N4-C8	1.450(6)	C18-N7-C20	121.8(4)	C3-C2-C1	121.8(7)
N5-N6	1.217(6)	C19-N7-C20	116.6(4)	O2-U1-O4	107.8(4)
N5-C10	1.317(7)	O3-C1-C2	120.7(4)	O2-U1-O5	124.3(5)

Таблиця Д4. Обрані геометричні параметри (Å, °) в структурі



U1-O1	1.790(6)	N8-N9	1.393(10)	C2-C1-C6	119.8(9)
U1-O2	1.772(6)	N8-C13	1.407(10)	O1-U1-O3	119.4(9)
U1-O3	2.270(6)	O1-U1-O3	89.8(2)	O1-U1-O4	121.1(10)
U1-O4	2.238(6)	O1-U1-O4	93.1(3)	O1-U1-N1	118.6(10)
U1-N1	2.591(7)	O1-U1-N1	90.5(3)	O1-U1-N2	122.1(10)

U1-N2	2.617(7)	O1-U1-N2	86.0(3)	O1-U1-N3	120.5(8)
U1-N3	2.559(7)	O1-U1-N3	88.9(2)	O2-U1-O1	118.9(9)
O3-C1	1.348(10)	O2-U1-O1	175.3(3)	O2-U1-O3	120.6(8)
O4-C20	1.302(10)	O2-U1-O3	93.6(3)	O2-U1-O4	129.1(9)
N1-C7	1.359(11)	O2-U1-O4	90.7(3)	O2-U1-N1	106.2(8)
N1-C8	1.336(11)	O2-U1-N1	87.8(3)	O2-U1-N2	124.5(8)
N2-C10	1.349(11)	O2-U1-N2	89.3(3)	O2-U1-N3	123.7(8)
N2-C11	1.316(10)	O2-U1-N3	89.6(3)	O3-U1-N1	115.1(8)
N3-C13	1.363(11)	O3-U1-N1	68.5(2)	O3-U1-N2	121.2(9)
N3-C14	1.344(10)	O3-U1-N2	139.3(2)	O3-U1-N3	113.0(8)
N4-N5	1.364(11)	O3-U1-N3	150.6(2)	O4-U1-O3	124.3(9)
N4-C7	1.347(11)	O4-U1-O3	81.8(2)	O4-U1-N1	114.1(8)
N5-C8	1.329(11)	O4-U1-N1	150.1(2)	O4-U1-N2	121.6(9)
N6-N7	1.357(11)	O4-U1-N2	138.8(2)	O4-U1-N3	109.7(8)
N6-C10	1.320(11)	O4-U1-N3	69.0(2)	N1-U1-N2	126.6(8)
N7-C11	1.325(11)	N1-U1-N2	71.1(2)	N3-U1-N1	123.8(8)
N8-N9	1.367(10)	N3-U1-N1	140.9(2)	N3-U1-N2	112.6(7)
U1-O1	1.347(11)	N3-U1-N2	69.9(2)	C1-O3-U1	123.1(8)
U1-O2	1.376(13)	C1-O3-U1	137.2(5)	C20-O4-U1	114.6(8)
U1-O3	1.401(12)	C20-O4-U1	134.9(6)	C7-N1-U1	122.3(9)
U1-O4	1.397(12)	C7-N1-U1	125.1(6)	C8-N1-U1	105.7(8)
U1-N1	1.379(14)	C8-N1-U1	129.5(6)	C8-N1-C7	128.4(8)
U1-N2	1.361(13)	C8-N1-C7	105.0(8)	C10-N2-U1	125.7(8)
U1-N3	1.383(12)	C10-N2-U1	128.1(6)	C11-N2-U1	119.8(8)
O3-C1	1.462(13)	C11-N2-U1	128.2(6)	C11-N2-C10	119.8(9)
O4-C20	1.485(13)	C11-N2-C10	103.7(7)	C13-N3-U1	120.2(8)
N1-C7	1.477(13)	C13-N3-U1	130.7(6)	C14-N3-U1	121.1(10)
N1-C8	1.466(12)	C14-N3-U1	123.8(6)	C14-N3-C13	121.7(11)
N2-C10	1.478(12)	C14-N3-C13	105.3(7)	C7-N4-N5	117.2(10)
N2-C11	1.421(12)	C7-N4-N5	112.5(8)	C8-N5-N4	124.0(10)
N3-C13	1.402(11)	C8-N5-N4	101.1(8)	C10-N6-N7	121.4(8)
N3-C14	1.419(12)	C10-N6-N7	102.2(8)	C11-N7-N6	122.4(9)
N4-N5	1.348(14)	C11-N7-N6	110.3(8)	C13-N8-N9	116.2(9)
N4-C7	1.387(14)	C13-N8-N9	101.2(7)	C14-N9-N8	115(3)
N5-C8	1.392(14)	C14-N9-N8	113.2(7)	O3-C1-C2	113(3)
N6-N7	1.395(13)	O3-C1-C2	119.4(9)	O3-C1-C6	109.5(10)
N6-C10	1.256(10)	O3-C1-C6	120.7(9)	C2-C1-C6	128(3)
N7-C11	1.365(10)				

Таблиця Д6. Обрані геометричні параметри (Å, °) в структурі



U001-O002	2.220(5)	O00U-C00Y	1.474(12)	C00E-N00C-U001	129.4(5)
U001-N004	2.539(6)	C00V-C9	1.390(15)	C00I-N00C-U001	126.4(5)
U001-O005	1.740(6)	C00V-C10	1.364(15)	C00I-N00C-C00E	104.2(6)
U001-N008	2.550(6)	C00Z-C011	1.515(11)	N00C-C00E-C00Q	121.4(6)
U001-N00A	2.618(6)	C6-C8	1.499(12)	N00D-C00E-N00C	113.1(7)
U001-N00C	2.569(6)	O1-C0AA	1.60(3)	N00D-C00E-C00Q	125.4(7)
U001-O0AA	1.740(6)	O002-U001-N004	137.2(2)	C00L-N00F-N00J	102.8(6)
O002-C5	1.350(10)	O002-U001-N008	69.3(2)	C7-N00G-N003	110.4(7)
N003-H003	0.86	O002-U001-N00A	86.82(19)	N00B-C00I-N00C	109.9(7)
N003-N00G	1.360(10)	O002-U001-N00C	153.7(2)	N00B-C00I-C00N	125.1(7)
N003-C00Z	1.300(10)	N004-U001-N008	68.8(2)	N00C-C00I-C00N	125.0(6)
N004-C009	1.365(10)	N004-U001-N00A	135.64(19)	C6-N00J-N00F	110.3(7)
N004-C00P	1.359(9)	N004-U001-N00C	68.16(19)	N00A-C00L-C00Q	123.1(7)

N006-H006	0.86	O005-U001-O002	96.7(2)	N00F-C00L-N00A	113.8(7)
N006-N007	1.386(10)	O005-U001-N004	89.8(2)	N00F-C00L-C00Q	123.1(7)
N006-C009	1.305(10)	O005-U001-N008	87.2(2)	C10-C00M-C5	120.7(9)
N007-C00P	1.317(10)	O005-U001-N00A	90.0(2)	N004-C00P-C00N	122.3(7)
N008-C00Z	1.365(10)	O005-U001-N00C	89.1(2)	N007-C00P-N004	113.1(7)
N008-C7	1.349(10)	O005-U001-O0AA	175.1(2)	N007-C00P-C00N	124.6(7)
C009-C011	1.481(12)	N008-U001-N00A	155.4(2)	C00E-C00Q-C00L	109.4(7)
N00A-C00L	1.381(9)	N008-U001-N00C	136.8(2)	O00U-C00R-C8	111.5(8)
N00A-C6	1.331(10)	N00C-U001-N00A	67.49(19)	O4-C00R-O00U	123.8(9)
N00B-N00D	1.382(10)	O0AA-U001-O002	88.1(2)	O4-C00R-C8	124.5(10)
N00B-C00I	1.328(9)	O0AA-U001-N004	86.0(2)	C5-C00T-C7	120.0(7)
N00C-C00E	1.360(10)	O0AA-U001-N008	93.6(2)	C9-C00T-C5	120.2(9)
N00C-C00I	1.337(9)	O0AA-U001-N00A	91.2(2)	C9-C00T-C7	119.8(9)
N00D-C00E	1.308(10)	O0AA-U001-N00C	87.0(2)	C00R-O00U-C00Y	114.2(9)
C00E-C00Q	1.483(11)	C5-O002-U001	132.0(5)	C10-C00V-C9	118.7(10)
N00F-N00J	1.385(9)	C00Z-N003-N00G	103.2(7)	N003-C00Z-N008	114.7(7)
N00F-C00L	1.296(10)	C009-N004-U001	130.0(5)	N003-C00Z-C011	124.5(8)
N00G-C7	1.344(11)	C00P-N004-U001	128.5(5)	N008-C00Z-C011	120.6(7)
C00I-C00N	1.495(11)	C00P-N004-C009	101.3(6)	C009-C011-C00Z	109.8(7)
N00J-C6	1.311(10)	C009-N006-N007	105.8(7)	O002-C5-C00M	120.8(8)
C00L-C00Q	1.500(10)	C00P-N007-N006	106.2(6)	O002-C5-C00T	121.1(8)
C00M-C5	1.389(12)	C00Z-N008-U001	131.2(5)	C00M-C5-C00T	118.2(8)
C00M-C10	1.381(13)	C7-N008-U001	125.6(6)	N00A-C6-C8	123.1(7)
C00N-C00P	1.488(11)	C7-N008-C00Z	103.2(7)	N00J-C6-N00A	109.8(7)
C00R-O00U	1.323(12)	N004-C009-C011	122.8(7)	N00J-C6-C8	127.0(8)
C00R-O4	1.202(11)	N006-C009-N004	113.7(7)	N008-C7-C00T	126.3(7)
C00R-C8	1.507(12)	N006-C009-C011	123.5(8)	N00G-C7-N008	108.4(7)
O00S-C1	1.324(14)	C00L-N00A-U001	125.9(5)	N00G-C7-C00T	125.3(7)
C00T-C5	1.395(12)	C6-N00A-U001	130.8(5)	C6-C8-C00R	117.6(8)
C00T-C7	1.466(12)	C6-N00A-C00L	103.3(7)	C00V-C9-C00T	120.7(10)
C00T-C9	1.391(13)	C00I-N00B-N00D	108.6(6)	C00V-C10-C00M	121.5(10)

Таблиця Д7. Обрані геометричні параметри (Å, °) в структурі



U1-O2	1.691(28)	O2-U1-O1	175.23(129)	C17-O5-U1	140.10(109)
U1-O1	1.698(27)	O2-U1-O5	93.81(124)	C7-N8-N1	108.30(194)
U1-O5	2.312(18)	O1-U1-O5	88.59(106)	C1i-C5-N2	128.05(242)
U1-O3i	2.340(19)	O2-U1-O3i	95.05(125)	C1i-C5-N1	125.84(200)
U1-O3	2.410(19)	O1-U1-O3i	86.36(107)	N2-C5-N1	106.10(197)
U1-N2	2.415(17)	O5-U1-O3i	132.08(62)	N8-N1-C5	101.83(207)
U1-O4	2.431(18)	O2-U1-O3	87.30(114)	C5i-C1-O3	105.12(169)
O3-C1	1.439(24)	O1-U1-O3	89.09(105)	C4-C12-C6	119.99(124)
O3-U1i	2.340(19)	O5-U1-O3	161.04(56)	C12-C4-C3	120.02(125)
O5-C17	1.345(19)	O3i-U1-O3	66.48(61)	C4-C3-C10	120.01(117)
N8-C7	1.355(24)	O2-U1-N2	91.65(107)	C17-C10-C3	119.97(128)
N8-N1	1.532(45)	O1-U1-N2	93.08(106)	O5-C17-C6	122.85(115)
C5-C1i	1.305(38)	O5-U1-N2	67.64(56)	O5-C17-C10	116.89(131)
C5-N2	1.394(34)	O3i-U1-N2	65.12(62)	C6-C17-C10	120.05(125)
C5-N1	1.578(32)	O3-U1-N2	131.29(58)	C17-C6-C12	119.96(116)

C1-C5i	1.305(38)	O2-U1-O4	88.02(116)	C17-C6-C7	117.44(143)
C12-C4	1.390(24)	O1-U1-O4	88.36(109)	C12-C6-C7	122.11(139)
C12-C6	1.391(19)	O5-U1-O4	79.56(61)	C5-N2-C7	110.96(179)
C4-C3	1.390(16)	O3i-U1-O4	147.67(64)	C5-N2-U1	114.41(134)
C3-C10	1.390(19)	O3-U1-O4	81.57(61)	C7-N2-U1	134.19(135)
C10-C17	1.390(24)	N2-U1-O4	147.10(64)	N8-C7-N2	112.60(171)
C17-C6	1.390(16)	C1-O3-U1i	126.99(138)	N8-C7-C6	119.00(175)
C6-C7	1.413(27)	C1-O3-U1	119.47(121)	N2-C7-C6	128.28(173)
N2-C7	1.392(29)	U1i-O3-U1			

Таблиця Д8. Обрані геометричні параметри (Å, °) в структурі  
 $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{L}^{25})_2](\text{DMF})_4$ .

U001-O003	1.790(7)	C2AA-C6	1.394(18)	C15-N00F-U001	118.18(50)
U001-O004	2.220(8)	N1B-C4B	1.479(36)	C3CA-C00I-C0CA	113.78(71)
U001-O00A	1.784(7)	N1B-C5B	1.484(29)	C12-N00K-C5AA	120.27(84)
U001-O00C	2.332(8)	N1B-C3A	1.445(28)	C12-N00K-C6AA	122.12(85)
U001-N00F	2.492(7)	O2B-C3B	1.206(27)	C5AA-N00K-C6AA	117.60(85)
U001-N1BA	2.593(9)	C3B-N1A	1.458(34)	N007-C00N-C1CA	123.71(73)
U002-O005	2.318(8)	C4A-N1A	1.487(36)	N1AA-C00N-N007	113.55(76)
U002-O006	2.237(8)	N1A-C5A	1.479(24)	N1AA-C00N-C1CA	122.73(83)
U002-N007	2.564(8)	C3A-O2A	1.213(26)	C0CA-N00R-N0AA	112.5(7)
U002-O009	1.781(7)	N0BA-C16B	1.455(22)	C3CA-N1BA-U001	132.63(53)
U002-O00Q	1.769(7)	N0BA-C20	1.287(14)	C10-N1BA-U001	122.59(52)
U002-N2AA	2.505(7)	N0BA-C8B	1.457(17)	C10-N1BA-C3CA	104.51(65)
O004-C9AA	1.314(11)	N0BA-C16A	1.458(26)	C4CA-N4BA-N1AA	111.04(75)
O005-C00D	1.416(12)	N0BA-C8A	1.462(18)	O006-C5BA-C7BA	121.40(87)
O006-C5BA	1.335(12)	N0AA-C15	1.328(13)	O006-C5BA-C7AA	121.63(92)
N007-C00N	1.373(11)	C1CA-C0BA	1.484(12)	C7AA-C5BA-C7BA	116.97(89)
N007-C4CA	1.346(11)	O7-C20	1.244(14)	C14-N6BA-C18	120.68(80)
O00C-C9BA	1.415(12)	C9-H9	0.930(9)	C14-N6BA-C0AA	121.26(85)
N00F-C0CA	1.340(12)	C9-C13	1.359(14)	C0AA-N6BA-C18	118.02(84)
N00F-C15	1.363(10)	O003-U001-O004	90.26(26)	C5BA-C7BA-C4CA	120.9(8)
C00I-C3CA	1.484(12)	O003-U001-O00C	90.16(25)	C8AA-C7BA-C5BA	119.58(92)
C00I-C0CA	1.495(12)	O003-U001-N00F	89.03(25)	C8AA-C7BA-C4CA	119.17(82)
N00K-C12	1.314(13)	O003-U001-N1BA	90.82(25)	C0BA-N8BA-N11	102.67(66)
N00K-C5AA	1.451(14)	O004-U001-O00C	87.83(22)	C00N-N1AA-N4BA	103.13(77)
N00K-C6AA	1.461(15)	O004-U001-N00F	139.30(22)	C1AA-N2AA-U002	116.39(51)
C00N-N1AA	1.313(13)	O004-U001-N1BA	70.41(22)	C1AA-N2AA-C0BA	104.05(69)
C00N-C1CA	1.478(12)	O00A-U001-O003	176.94(29)	C0BA-N2AA-U002	138.41(53)
N00R-N0AA	1.35(1)	O00A-U001-O004	90.27(26)	C9AA-C3AA-C10	120.93(75)
N00R-C0CA	1.299(10)	O00A-U001-O00C	92.87(25)	C9AA-C3AA-C13	119.28(82)
O00U-C12	1.213(13)	O00A-U001-N00F	88.61(25)	C13-C3AA-C10	119.61(76)
N1BA-C3CA	1.377(12)	O00A-U001-N1BA	86.52(25)	C2BA-C4AA-C9	119.92(93)
N1BA-C10	1.347(10)	O00C-U001-N00F	132.86(21)	C10-N5AA-N6AA	111.59(72)
O3BA-C14	1.242(12)	O00C-U001-N1BA	158.22(21)	C3CA-N6AA-N5AA	102.38(72)
N4BA-N1AA	1.372(11)	N00F-U001-N1BA	68.91(21)	C2AA-C7AA-C5BA	122.93(99)
N4BA-C4CA	1.357(13)	O005-U002-N007	161.38(21)	C4B-N1B-C5B	121.14(197)
C5BA-C7BA	1.417(15)	O005-U002-N2AA	131.15(21)	C3A-N1B-C4B	122.94(201)
C5BA-C7AA	1.391(14)	O006-U002-O005	89.32(22)	C3A-N1B-C5B	115.36(170)
N6BA-C14	1.320(13)	O006-U002-N007	72.20(22)	O2B-C3B-N1A	119.94(195)
N6BA-C18	1.469(14)	O006-U002-N2AA	139.52(22)	N00F-C0CA-C00I	123.02(78)
N6BA-C0AA	1.445(15)	O009-U002-O005	91.92(24)	N00R-C0CA-N00F	109.00(72)
C7BA-C8AA	1.393(14)	O009-U002-O006	89.70(25)	N00R-C0CA-C00I	127.89(76)
C7BA-C4CA	1.457(11)	O009-U002-N007	85.81(24)	C13-C9-C4AA	120.30(94)
N8BA-N11	1.379(10)	O009-U002-N2AA	89.90(26)	N1BA-C10-C3AA	130.04(75)
N8BA-C0BA	1.313(12)	O00Q-U002-O005	88.88(24)	N5AA-C10-N1BA	107.40(74)

N2AA-C1AA	1.322(12)	O00Q-U002-O006	91.36(25)	N5AA-C10-C3AA	122.55(75)
N2AA-C0BA	1.360(11)	O00Q-U002-N007	93.76(24)	C1AA-N11-N8BA	110.01(71)
C3AA-C9AA	1.399(14)	O00Q-U002-O009	178.68(28)	O00U-C12-N00K	126.29(93)
C3AA-C10	1.458(12)	O00Q-U002-N2AA	88.78(26)	C9-C13-C3AA	120.32(82)
C3AA-C13	1.413(12)	N2AA-U002-N007	67.40(21)	O3BA-C14-N6BA	125.37(85)
C4AA-C2BA	1.381(12)	C9AA-O004-U001	138.54(56)	N0AA-C15-N00F	113.63(74)
C4AA-C9	1.383(16)	C00D-O005-U002	123.76(50)	O7-C20-N0BA	125.32(99)
N5AA-N6AA	1.378(12)	C5BA-O006-U002	131.52(58)	O7-C20-H20	117.28(103)
N5AA-C10	1.345(12)	C00N-N007-U002	133.53(53)	N11-C1AA-N2AA	110.15(74)
N6AA-C3CA	1.310(11)	C4CA-N007-U002	121.37(54)	C7AA-C2AA-C6	119.36(106)
C7AA-C2AA	1.372(15)	C4CA-N007-C00N	105.09(66)	N8BA-C0BA-N2AA	113.07(72)
C8AA-C6	1.364(16)	C9BA-O00C-U001	123.59(50)	N8BA-C0BA-C1CA	126.57(75)
C9AA-C2BA	1.378(12)	C0CA-N00F-U001	138.65(54)	N2AA-C0BA-C1CA	120.20(72)
N11-C1AA	1.302(12)	C0CA-N00F-C15	103.17(68)	C8AA-C6-C2AA	119.38(108)

Таблиця Д9. Обрані геометричні параметри (Å, °) в структурі  
 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{HL}^{27})(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})$ .

U1-O1	2.206(3)	C12-C13	1.391(6)	C9-N4-U1	118.9 (3)
U1-O2	1.776(3)	C14-C15	1.453(6)	C13-N4-U1	123.6 (3)
U1-O3	1.777(3)	O1-U1-O4	152.83 (11)	C13-N4-C9	117.5 (4)
U1-O4	2.390(3)	O1-U1-O5	77.17 (10)	O6-N5-O5	116.9 (4)
U1-O5	2.467(3)	O1-U1-N1	68.61 (11)	O7-N5-O5	118.6 (4)
U1-N1	2.489(4)	O1-U1-N4	132.17 (11)	O7-N5-O6	124.6 (4)
U1-N4	2.658(4)	O2-U1-O1	90.45 (12)	O1-C1-C2	119.5 (4)
O1-C1	1.319(5)	O2-U1-O3	175.36 (14)	O1-C1-C6	122.5 (4)
O5-N5	1.313(4)	O2-U1-O4	89.24 (12)	C6-C1-C2	118.0 (4)
O6-N5	1.226(5)	O2-U1-O5	100.84 (12)	C3-C2-C1	120.4 (4)
O7-N5	1.221(5)	O2-U1-N1	91.78 (13)	C2-C3-C4	121.5 (4)
N1-C7	1.336(5)	O2-U1-N4	90.02 (12)	C5-C4-C3	118.8 (4)
N1-C8	1.360(5)	O3-U1-O1	94.15 (13)	C4-C5-C6	121.3 (4)
N2-N3	1.357(5)	O3-U1-O4	86.96 (12)	C1-C6-C7	118.7 (4)
N2-C7	1.336(5)	O3-U1-O5	80.83 (12)	C5-C6-C1	120.1 (4)
N3-C8	1.314(5)	O3-U1-N1	89.32 (13)	C5-C6-C7	121.2 (4)
N4-C9	1.360(5)	O3-U1-N4	86.43 (13)	N1-C7-C6	126.9 (4)
N4-C13	1.347(5)	O4-U1-O5	76.21 (10)	N2-C7-N1	107.7 (4)
N6-C14	1.146(6)	O4-U1-N1	138.56 (11)	N2-C7-C6	125.3 (4)
C1-C2	1.413(6)	O4-U1-N4	75.00 (11)	N1-C8-C9	120.5 (4)
C1-C6	1.405(6)	O5-U1-N1	143.57 (10)	N3-C8-N1	113.7 (4)
C2-C3	1.376(6)	O5-U1-N4	149.01 (10)	N3-C8-C9	125.7 (4)
C3-C4	1.386(6)	N1-U1-N4	63.57 (10)	N4-C9-C8	114.9 (4)
C4-C5	1.378(6)	C1-O1-U1	149.5 (3)	N4-C9-C10	122.4 (4)
C5-C6	1.394(6)	N5-O5-U1	124.2 (2)	C10-C9-C8	122.7 (4)
C6-C7	1.461(5)	C7-N1-U1	133.5 (3)	C11-C10-C9	118.8 (4)
C8-C9	1.451(6)	C7-N1-C8	104.5 (4)	C12-C11-C10	119.6 (4)
C9-C10	1.385(6)	C8-N1-U1	122.0 (3)	C11-C12-C13	119.0 (4)
C10-C11	1.383(6)	C7-N2-N3	111.5 (3)	N4-C13-C12	122.7 (4)
C11-C12	1.368(6)	C8-N3-N2	102.6 (3)	N6-C14-C15	178.4 (5)

Таблиця Д10. Параметри кристалічних структур та деталі збору кристалографічних даних.

	HL <sup>4</sup>	[UO <sub>2</sub> (HL <sup>4</sup> )(H <sub>2</sub> O)] (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	[UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>9</sup> )(DMF)] (DMF) <sub>3</sub>	[UO <sub>2</sub> (H <sub>3</sub> L <sup>10</sup> )] (DMF)(H <sub>2</sub> O)	[UO <sub>2</sub> (H <sub>4</sub> L <sup>19</sup> )] (CH <sub>3</sub> OH)(H <sub>2</sub> O)	[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (HL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ] (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub>	[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> ] (DMF) <sub>4</sub>	[UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )(HL <sup>27</sup> )(H <sub>2</sub> O)] (CH <sub>3</sub> CN)(H <sub>2</sub> O)
Емпірична формула	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> UN <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>27.5</sub> H <sub>36.5</sub> N <sub>9.5</sub> O <sub>7.5</sub> U	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> U	C <sub>25</sub> H <sub>45</sub> N <sub>14</sub> O <sub>9</sub> U <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> U	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> U	
F <sub>w</sub>	241.25	507.21	858.19	774.55	1161.81	513.29	686.48	646.37
Просторова група	P2 <sub>1</sub> /n	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P - 1	P-1	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
a [Å]	5.0374(5)	9.6000(3)	12.7093(4)	11.2334(5)	8.7359(6)	9.0069(3)	8.7756(4)	12.0962(3)
b [Å]	19.404(2)	21.0236(5) Å	16.7157(5)	19.7328(6)	11.9517(5)	9.8218(4)	12.5270(7)	7.87839(17)
c [Å]	12.2055(12)	5.99584(18)	16.1993(6)	13.0178(5)	14.1331(6)	9.9264(4)	21.5024(10)	20.4041
α [°]	-	90.00	90	90	110.742(4)	97.79(0)	101.92(0)	-
β [°]	96.114(10)	90.00	111.861(4)	114.052(5)	98.368(5)	111.64(0)	98.11(0)	94.829(2)
γ [°]	-	90.00	90	90	90.810(4)	107.39(0)	93.75(0)	-
V [Å <sup>3</sup> ]	1186.3(2)	1210.12(6)	3193.98(19)	2635.06(17)	1361.84(13)	748.44(5)	2278.76(20)	1937.57(7)
Z	4	4	4	4	1	1	4	4
λ [⊕]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
ρ <sub>γ<sub>αλγδ</sub></sub> [χμ <sup>-3</sup> ]	1.351	2.784	1.785	1.952	1.417	1.139	7.175	2.216
T [K]	296	296	173	293	293	293	293	294
μ [μμ <sup>-1</sup> ]	0.106	13.462	5.14	6.219	5.983	0.612		8.44
Діапазон 2θ	1.979- 25.027	2.8740- 28.9090	3.506-50.054	4.12-50.06	1.561- 25.027	2.63-30.78	1.669-25.026	3.3-31.9
Reflections collected	4761	5214	12335	11547	8999	6823	15907	9385
Independent reflections	1682	1822	5630	4633	4280	3928	6339	4446
Data/restraints/parameters	2078/0/156	2075/1/175	5630/0/411	4633/31/364	4819/0/373	3928/0/70	8050/14/588	4446/4/284
R <sub>1</sub> <sup>[a]</sup>	0.1132	0.0345	0.0298	0.0508	0.0538	0.1345	0.0668	0.029
wR <sub>2</sub> <sup>[b]</sup>	0.1218	0.0596	0.0624	0.1138	0.1007	0.3700	0.1089	0.064
GOF <sup>[c]</sup>	1.107	1.020	1.018	1.034	1.020	1.227	1.023	1.05

## ДОДАТОК Д

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Хоменко Д.М. Синтез и исследование 5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолилацетата уранила / Д.М.Хоменко, Р.О. Дорошук, О.В. Ващенко, Р.Д. Лампека // Український Хімічний журнал. – 2014. – 80(12). – С. 83–86.
2. Ващенко О.В. Вивчення взаємодії ураніл-йону з етиловим естером 1,2,4-триазолілдіоцтової кислоти / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // Доповіді Національної академії наук України. – 2015. – 4. – С. 99–104.
3. Ващенко О. Синтез та дослідження уранільного комплексу з дианіоном 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазолу / О. Ващенко, Д. Хоменко, Р. Дорошук, Р. Лампека // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2015. – 1(51). – С. 11–13.
4. Vashchenko O.V. New coordination compounds of uranyl ion with 3-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole and its derivatives: synthesis and investigation of spectral properties / O.V. Vashchenko, D.M. Khomenko, R.O. Doroschuk, R.D. Lampeka // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2015. – 3(2). – P. 109–114.
5. Vashchenko O. Crystal structure of aqua-(nitrate- O)dioxido{2-[3-(pyridin-2-yl-N)-1H-1,2,4-triazol-5-yl-N4]phenolato-O}uranium(VI) acetonitrile monosolvate monohydrate / O. Vashchenko, I. Raspertova, V. Dyakonenko, S. Shishkina, D. Khomenko, R. Doroschuk, R. Lampeka // ActaCryst. - 2016. – E72. – P. 111–113.
6. Ващенко А.В. Строение и люминесцентные свойства комплексов уранил-иона с производными 3-(2-гидроксифенил)-5-(2-пиридил)-1,2,4-триазола / А.В. Ващенко, Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорошук, О.В. Севериновская, В.С. Старова, В.В. Трачевский, Р.Д. Лампека // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2016. – 52(1). – С. 34–39.
7. Хоменко Д.Н. Синтез и исследование новых производных 1,2,4-триазолилуксусных кислот / Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорошук, А.В. Ващенко,

- Р.Д. Лампека // Химия гетероциклических соединений. – 2016. – 52(6). – С. 402–408.
8. Ващенко О. Дослідження взаємодії ураніл-іону з естерами 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот / О. Ващенко, І. Росомаха, Д. Хоменко, Р. Дорошук, Р. Лампека // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2016. – 52. – С. 20–24.
  9. Ващенко О.В. Дослідження взаємодії естерів 5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-політриазолілоцтових кислот з ураніл-іоном / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, І.В. Распертова, Р.Д. Лампека // Доповіді Національної академії наук України. – 2017. – 3. – С. 56–62.
  10. Ващенко О.В. Синтез та дослідження координаційних сполук ураніл-іону з похідними 1,2,4-триазолу / О. В. Ващенко // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (ХКЧ'14), 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна. – Харків, Україна. – 2014. – С. 33.
  11. Павливская Ю.А. Флуоресцентные свойства комплексов уранила с производными 1,2,4-триазола / Ю.А. Павливская, А.В. Ващенко // Київська конференція з Аналітичної хімії: сучасні тенденції 2014, 9-12 червня 2014 року: тези доповідей – КНУ ім. Т. Шевченка. – Київ, Україна. – 2014 – С. 58.
  12. Ващенко О.В. Синтез та дослідження координаційних сполук ураніл-іону з похідними 1,2,4-триазолу / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // XIX Українська конференція неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня 2014 р.: збірник тез доповідей. – Одеса, Україна. – 2014. – С. 33.
  13. Ващенко О.В. Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей координаційних сполук ураніл-іону з похідними 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолів / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // VII всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2015” (ХКЧ'15), 20-22 квітня, тези доповідей. – Харків, Україна. – 2015. – С. 20.

14. Ващенко О.В. Синтез та дослідження нових сполук класу 1,2,4-триазолілоцтових кислот / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // Матеріали VI Української конференції “Домбровські хімічні читання-2015”, 22-25 вересня 2015 року, м.Чернівці, Україна. – 2015.–С. 106.
15. Ващенко О.В. Синтез нових координаційних сполук ураніл-іону на основі похідних 1,2,4-триазолу / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // Шістнадцята Міжнародна Конференція Студентів та Аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 20-22 травня 2015 року, Збірка тез доповідей. – Київ, Україна. – 2015. – С. 7.
16. Павлівська Ю.А. Комплекси уранілу з похідними 1,2,4-триазолу як люмінесцентні біомаркери / Ю.А. Павлівська, А.В. Ващенко, В.С. Старова // Шістнадцята Міжнародна Конференція Студентів та Аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 20-22 травня 2015 року, Збірка тез доповідей. – Київ, Україна. – 2015. – С. 60.
17. Ващенко О.В. Синтез та дослідження нових координаційних сполук ураніл-іону на основі похідних 2-дигідроксифеніл-1,2,4-триазолів / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека // XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання”, 24-27 травня 2015 р. – Львів, Україна. – 2015. – С. 78.
18. Vaschenko O.V. Synthesis and study of new coordination compounds of uranyl ion with 1,2,4-triazole derivatives / O.V. Vaschenko, D.M. Khomenko, R.O. Doroschuk, R.D. Lampeka // VIII<sup>th</sup> International chemistry conference “Kyiv-Toulouse”, 1-4 June 2015. – Toulouse, France. – 2015. – P. 120.
19. Vashchenko O.V. Synthesis and study of coordination compounds of uranyl ion with 1,2,4-triazole derivatives / O.V. Vaschenko // XVIII Наукова молодіжна конференція “Проблеми та досягнення сучасної хімії” ЗБІРНИК ТЕЗ ДОПОВІДЕЙ, Київ, ТОВ НВП “Інтерсервіс”, 17-20 травня 2016 р. – Одеса, Україна. – 2016. – С. 22.
20. Ващенко О.В. Координаційні сполуки ураніл-іону на основі похідних 1,2,4-триазолу / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека //

Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 18-20 травня 2016 року, збірка тез доповідей. – Київ, Україна. – С. 10.

21. Vaschenko O.V. Synthesis and study of new coordination compounds of uranyl ion with 1,2,4-triazole derivatives / O.V. Vaschenko, D.M. Khomenko, R.O. Doroschuk, R.D. Lampeka // IX<sup>th</sup> International Chemistry Conference “Kyiv-Toulouse” dedicated to the 100<sup>th</sup> anniversary of Fedir Babichev. Materials of reports and performances. 4-9 June 2017. – Kyiv, Ukraine. – 2017. – P. 116.