

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

ВАЩЕНКО ОЛЕКСАНДР ВІТАЛІЙОВИЧ

УДК 541.49+546.791.6-381+547.792

**КООРДИНАЦІЙНІ СПЛУКИ
УРАНІЛ-ІОНУ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Лампека Ростислав Дмитрович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
професор кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
Штеменко Олександр Васильович
Український державний
хіміко-технологічний університет,
завідувач кафедри неорганічної хімії

доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Орисик Світлана Іванівна
Інститут загальної та неорганічної хімії
НАН України ім. В.І. Вернадського,
старший науковий співробітник
відділу хімії комплексних сполук

Захист відбудеться “28” лютого 2018 року о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий “26” січня 2018 р.

В.О. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03
доктор хімічних наук, професор



С. А. Неділько

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 β -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, N₂, CO₂.

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 UO₂²⁺-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-спектрофотометрії, 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 трибензилтриазолілдіоцтової 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 триазольмісних 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. Дорошука 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); 8th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (ІСТК-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), IXth International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse (ІСКТ-9), (Kyiv, 4–9 June 2017).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 9 статей у фахових журналах та 12 тез доповідей на національних та міжнародних конференціях.

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність дослідження, сформульовані його мета і завдання, наукова новизна і практичне значення результатів, що виносяться на захист.

У **першому розділі** розглянуто основні аспекти координаційної хімії урану в водних та неводних розчинах, систематизовано органічні ліганди, що утворюють комплекси з ураніл іоном, та встановлено основні закономірності будови його комплексних сполук. 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 MO_n^{m+} , дозволило зробити припущення щодо стійкості комплексних сполук ураніл-іону з похідними 1,2,4-триазолу, які на сьогоднішній день майже не вивчені.

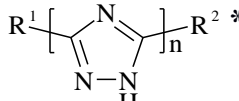
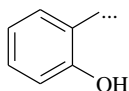
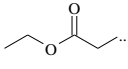
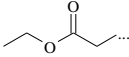
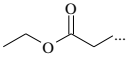
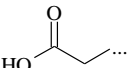
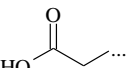
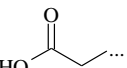
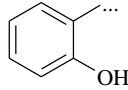
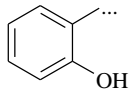
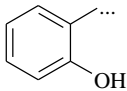
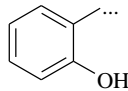

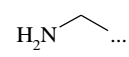
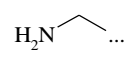

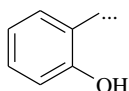
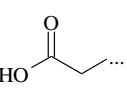
У **другому розділі** наведено вихідні реагенти та фізико-хімічні методи досліджень, що використовувались у роботі. Описано основні підходи до синтезу органічних лігандів. Наведено методики синтезу 3,5-дизаміщених похідних 1,2,4-триазолів з N- (амінометил, піридил) або O-донорними (карбоксил, гідроксифеніл, гідроксиметил) замісниками.

Отримані ліганди містять у своїй будові від одного до чотирьох триазольних гетероцикли, розділених метиленовою групою та замісники різної будови в 3-му та 5-му положеннях термінальних триазольних гетероциклів (табл. 1). Для синтезу триазольного гетероциклу було обрано метод ацилювання гідразидів карбонових кислот іміноестерами з подальшою внутрішньо-молекулярною циклізацією отриманих амідразонів в 1,2,4-триазоли.

Для лігандів $H_nL^{1-21,24-32}$ ($n=0-6$) наведено методики синтезу координаційних сполук ураніл-іону. Комплексні сполуки було отримано шляхом взаємодії отриманих лігандів з нітратом або ацетатом уранілу з подальшою кристалізацією КС уранілу з реакційної суміші.

Координаційно-хімічні властивості отриманих триазольних лігандів розглянуті у **третьому розділі**. Аналіз 1H ЯМР спектрів отриманих органічних сполук дозволяє стверджувати, що протон триазольного гетероциклу здатен утворювати внутрішньо-молекулярні водневі зв'язки з функціональними групами замісників у 3-му або 5-му положенні. За рахунок цього молекула ліганду існує в декількох таутомерних формах, що відображається в подвоєнні або значному уширенні сигналів протонів що знаходяться на відстані 2-4 зв'язків від триазолу в ЯМР спектрах виміряних в $DMSO-d_6$. Стабілізація таутомерних форм характерна переважно для O-донорних лігандів, оскільки атоми нітрогену менш схильні до утворення водневих зв'язків.

Таблиця 1. Отримані ліганди, згруповані по замісникам у 3-му та 5-му положеннях

					
R ¹	R ²	Група лігандів(n)	R ¹	R ²	Група лігандів(n)
	-H, -CH ₃ , -C ₆ H ₅	H₂L¹⁻³ (n=1)		HO-CH ₂ -...	H₂L²⁰-H₅L²³ (n=1-4)
		HL⁴-H₄L⁸ (n=1-4)		HO-CH ₂ -...	H₃L^{20'}-H₄L^{21'} (n=1-2) **
		H₃L^{4'}-H₅L^{8'} (n=1-4)**		HO-CH ₂ -...	H₃L²⁴-H₅L²⁶ (n=1-3)
		H₄L⁹-H₆L¹¹ (n=2-4)			H₂L²⁷-H₅L³⁰ (n=1-4)
		HL¹²-H₄L¹⁵ (n=1-4)	HO-CH ₂ -...		H₂L³¹-H₅L³⁴ (n=1-4)
		H₂L¹⁶-H₅L¹⁹ (n=1-4) **	* триазольні цикли розділені СН ₂ -групами; ** отримані лише у складі комплексів уранілу, для n=4 R ² = СН ₂ COOСН ₃ .		

У випадку молекул, що містять більше одного 1,2,4-триазольного гетероциклу, можливе існування більш складних таутомерних форм, що ускладнює віднесення сигналів в ЯМР спектрах. Частіше за все, в ¹H ЯМР спектрах сигнали NH протонів триазолів (і OH протонів у випадку спиртів та фенолів) зливаються в широкі сигнали, які є суперпозиціями сигналів всіх таутомерних форм. Також, таутомерні переходи сильно впливають на форму сигналів метиленових груп в політриазольних лігандах; дуже часто вони дають ряд уширених сигналів (у випадку естерів триазоліоцтових кислот або похідних спиртів). Навпаки, у випадку дифенолтриазолів **H₄L⁹-H₆L¹¹** та піридилфенолтриазолів **H₂L²⁷-H₅L³⁰** вони зливаються в один вузький сигнал, який є суперпозицією сигналів метиленових груп від всіх можливих таутомерних форм.

В спектрах ¹³C ЯМР положення сигналів карбонів замісників у 3-му і 5-му положеннях триазольного гетероциклу наближені до положень сигналів карбонів у некоординуваних лігандів, та рідко зміщуються більше ніж на 1-2 м.ч. Сигнали карбонів замісників у 3,5-положеннях триазолу, що задіяні в утворенні зв'язку замісник-гетероцикл, дуже часто мають низьку інтенсивність і є уширеними, як власне і сигнали карбонів триазольного гетероциклу. Часто сигнали триазольних карбонів взагалі не вдається спостерігати в ¹³C ЯМР-спектрах внаслідок їх сильного уширення. Ймовірно це пов'язано з швидкістю таутомерних переходів у молекулі за участю протонів триазолу. На користь цієї гіпотези свідчить те, що присутність сірчаної кислоти у розчині зразка прискорює обмінні процеси за участю протонів та призводить до чіткого прояву сигналів карбонів триазолу.

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.

Стабілізація такої структури буде сприяти координації через N4 атом триазольного гетероциклу (рис. 2). У випадку політриазольних лігандів, кожен наступний триазольний гетероцикл також координується через N4 атом, оскільки у такий спосіб можливе утворення хелатного комплексу.

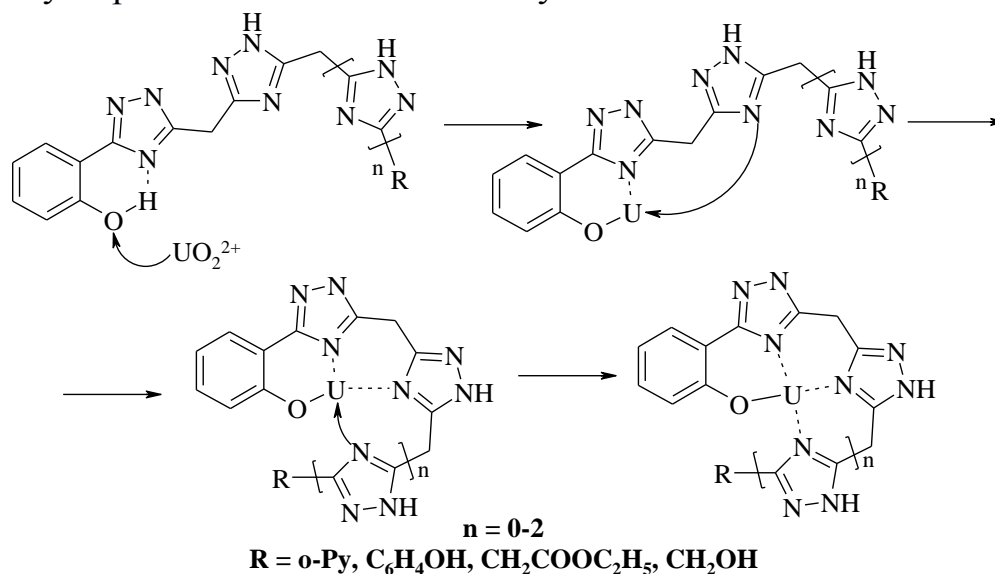


Рис. 2. Схематичне зображення процесу координації політриазольних фенолів ураніл-іоном. Для спрощення аксіальна площина ураніл-іону не показана.

У випадку лігандів що заповнюють координаційну сферу лише частково, (для H_2L^{27} та H_3L^{28}) ураніл-іоном також координуються ацетат- або нітрат-аніони (в залежності від вихідної солі уранілу). У випадку три- та тетраденатних лігандів з групами, що містять кислі протони, координаційна сфера уранілу доповнюється молекулами розчинника, які, як свідчать дані рентгеноструктурного аналізу комплексів уранілу з лігандами $H_nL^{4,9,24,25,27}$, приймають участь в побудові кристалічної ґратки за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків. Основні способи координації лігандів на основі 1,2,4-триазолів показані на рис. 3.

Виділити в індивідуальному вигляді та встановити склад комплексів уранілу вдалося для лігандів, що містять одну або дві кислі групи (фенольну або карбоксиметильну). Для гідроксиметил-1,2,4-триазолів $H_nL^{20-21,31-34}$ індивідуальні комплекси були виділені лише для три- та тетраденатних лігандів (для $H_3L^{20'}$ і $H_4L^{21'}$ в кристалічному стані та в розчині ДМСО; для H_2L^{31} і H_3L^{32} в кристалічному стані). Це можна пояснити утворенням стабільної біядерної структури, що характерна для комплексів уранілу зі спиртами та фенолами.

Взаємодія гідрохлоридів діамінів з HL^{12} - H_4L^{15} з ацетатом уранілу у присутності триетиламіну (як основа для зв'язування хлорид-іонів) призводить до утворення дрібнокристалічних порошків, практично нерозчинних в органічних розчинниках та воді, які було досліджено лише методом ІЧ спектроскопії. Аналіз ІЧ спектрів не дозволяє запропонувати будову цих комплексів. Можна лише зазначити, що зміщенням смуг $\nu_{(C=N)}$ на $10-20\text{ см}^{-1}$ в високочастотну область може свідчити про координований стан триазольного ядра.

Особливості будови та фізико-хімічні властивості комплексів ураніл-іону з лігандами, що містять у 3-му положенні 1,2,4-триазолу фенольні замісники розглянуто у **четвертому розділі**.

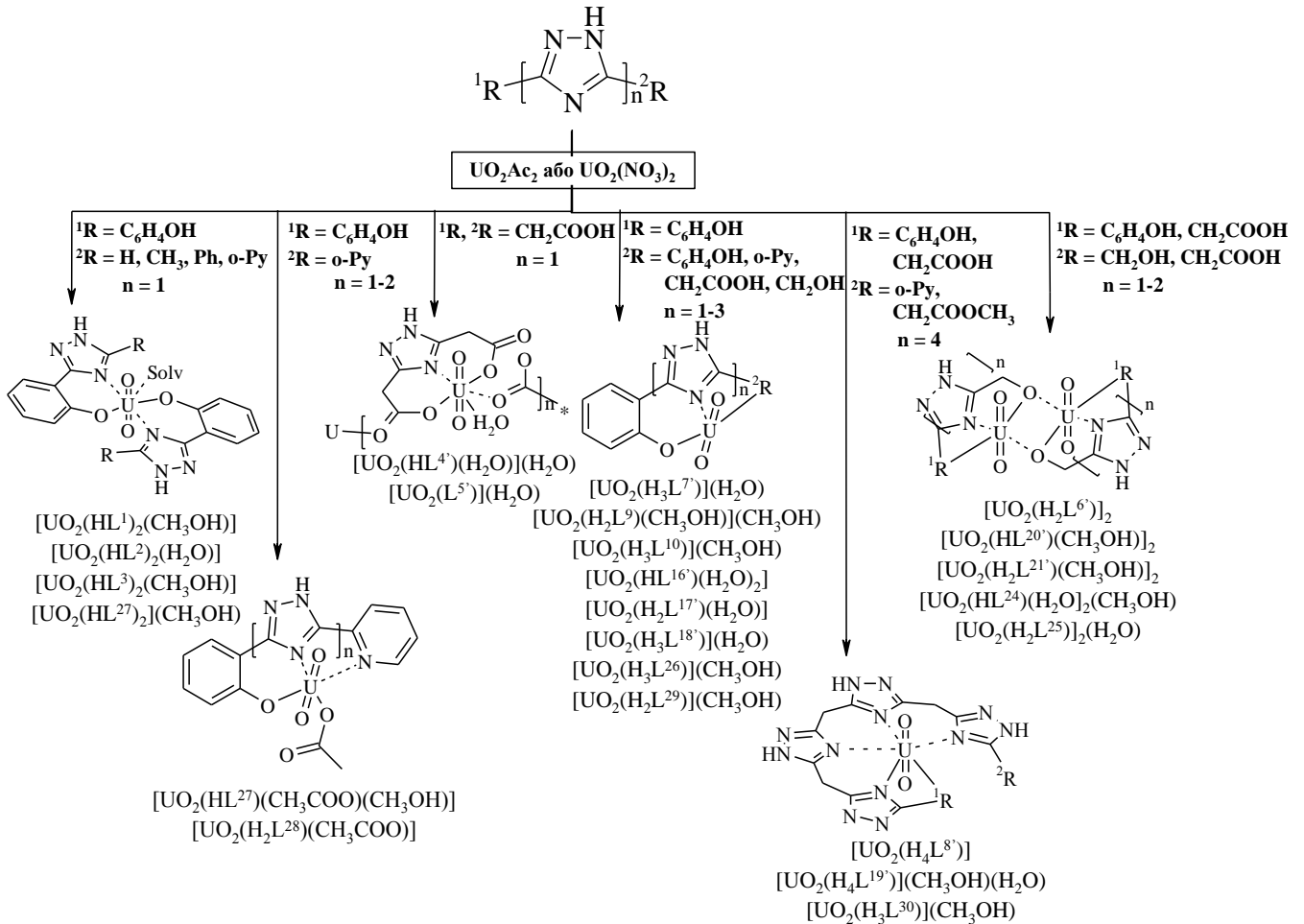


Рис. 3. Основні типи будови отриманих уранільних комплексів на основі похідних 1,2,4-триазолів

Отримані комплекси уранілу з 5-Н-, 5-метил-, 5-феніл-2-гідроксифеніл-1,2,4-триазолами мають співвідношення М:Л = 1:2. Дані сполуки є нейтральними комплексними частками – молекули лігандів координуються уранілом як аніони. В ^1H ЯМР-спектрі $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ спостерігається слабкопольний зсув сигналів протонів H^1 , H^2 та H^4 по відношенню до спектру вихідного ліганду, що пов'язано з

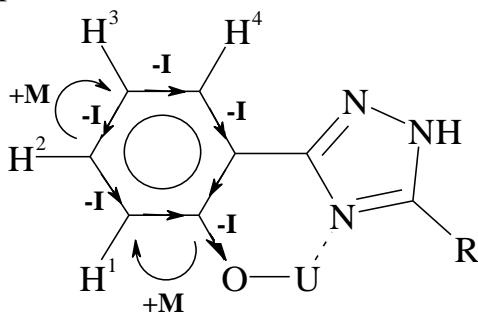


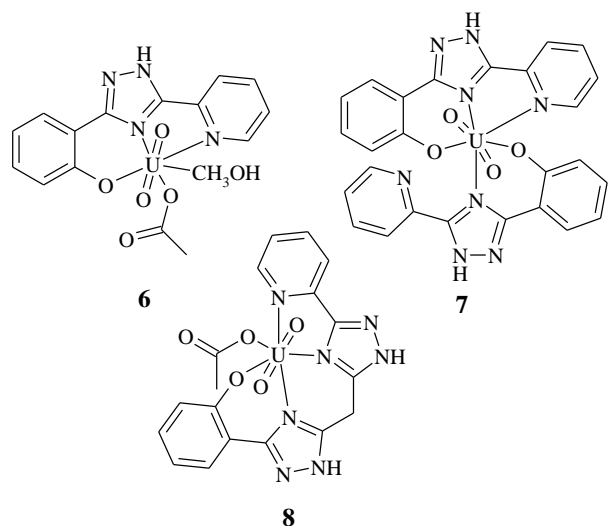
Рис. 4. Перерозподіл електронної густини координованої 2-оксифенільної групи під впливом координованого уранілу-іону

перерозподілом електронної густини з ароматичного кільця на іон уранілу за рахунок сильного $-I$ -ефекту останнього (рис. 4). Сильнопольний зсув протону H^3 в спектрі комплексу пов'язаний з $+M$ -ефектом на ароматичний цикл депротонованої гідроксильної групи. Така поведінка сигналів протонів в ^1H ЯМР спектрах є характерною і для інших комплексів уранілу з лігандами, які містять фрагменти 2-гідроксифенілу.

Вивчення спектрів ЯМР синтезованих комплексів у розчині надає можливість робити певні висновки стосовно їх стійкості. 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 H_2L^1 . 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, а у випадку $[\text{UO}_2(\text{HL}^3)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$, де замісник – феніл, вже спостерігаються сигнали протонів некоординованого ліганду. Це може свідчити про те, що отримані комплекси на основі лігандів з $\text{R} = \text{CH}_3$ та Ph у триазольному гетероциклі частково дисоціюють у розчині ДМСО і ступінь дисоціації залежить від об'єму замісника в 5-му положенні триазолу.

Введення в 5-е положення триазолу 2-піридилного 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-піридилним та 2-гідроксифенільними залишками до двох, трьох, або, навіть,



чотирьох робить такі лігандні системи надзвичайно цікавими. Похідні 3-(2-гідроксифеніл)-5-(2-піридил)-1,2,4-триазолу можуть утворювати координаційні зв'язки через фенольний оксиген, нітрогени триазолів (N^4) та піридину. В результаті проведених експериментальних досліджень нами було встановлено, що H_2L^{27} в залежності від співвідношення вихідних компонентів здатен утворювати комплекси $\text{M:L} = 1:1$ (**6**) та $1:2$ (**7**), а H_3L^{28} утворює лише комплекси складу $1:1$ (**8**).

У випадку комплексів **4** та **6**, окрім ліганду до ураніл-іону координуються ацетат-іони, оскільки ліганди H_2L^{27} та H_3L^{28} не можуть повністю заповнити координаційну сферу наявними донорними центрами. Про входження ацетат-іонів до складу комплексів свідчать смуги поглинання при 1581 та 1427 cm^{-1} в комплексі **6**, та смуги поглинання при 1604 та 1388 cm^{-1} в комплексі **8**, що відповідає координованим ацетат-іонам.

Як вже зазначалось, тридентатний ліганд H_2L^{27} здатен координуватись ураніл-іоном у співвідношенні $\text{M:L} = 1:2$. Проте ^1H ЯМР спектр комплексу **7** у розчині ДМСО характеризується подвійним набором сигналів протонів, що можуть бути віднесені до комплексної частки $[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2(\text{DMF})_x]^+$ та некоординованого H_2L^{27} . Ці часточки утворюються в процесі розчинення комплексу **7** внаслідок його дисоціації, оскільки про те, що комплекс **7** є індивідуальною сполукою, а не еквімолярною сумішшю комплексу складу $\text{M:L} = 1:1$ та некоординованого ліганду, свідчать дані елементного аналізу, ІЧ спектроскопії та мас-спектрометрії.

При дослідженні флуоресцентних властивостей лігандів H_2L^{27} і H_3L^{28} (рис. 5) 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 $\geq 10^{-5}$ М (рис. 5 а), а для навіть при $\text{C}_{\text{H}_3\text{L}^{28}} \geq 10^{-7}$ М.

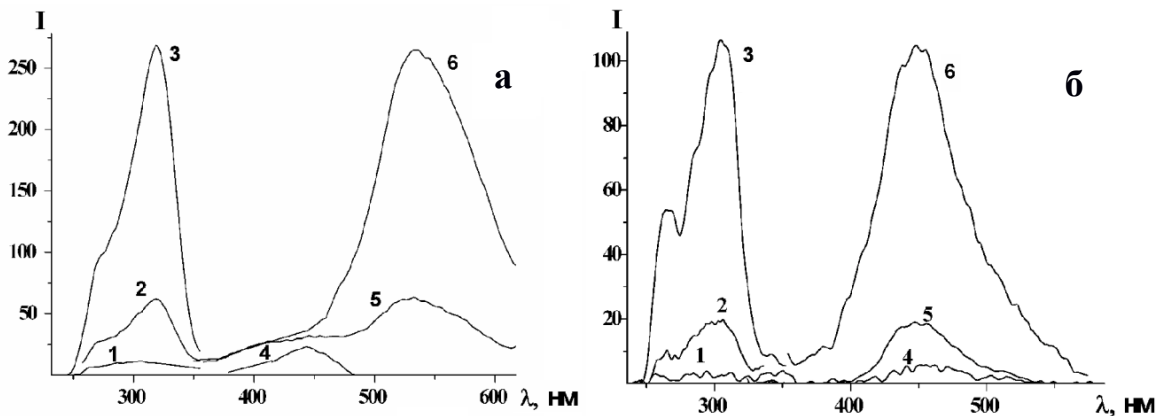
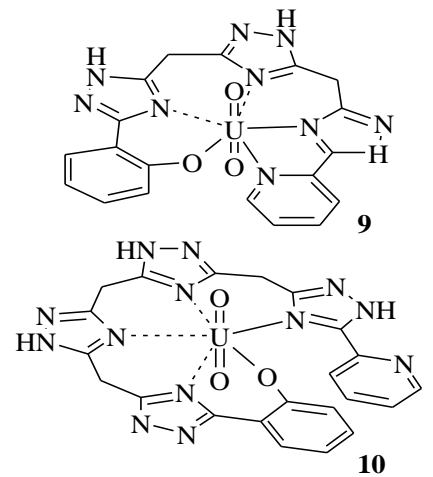


Рис. 5. Спектри збудження (1-3) і флуоресценції (4-6) розчинів лігандів та їх комплексів з ураніл-іоном в ДМСО. $\text{C}_{\text{H}_2\text{L}^{27}} = 10^{-5}$ М (3а, 6а), $\text{C}_{\text{H}_3\text{L}^{28}} = 10^{-7}$ М (3б, 6б), $\text{C}_{[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HL}^{27})]} = 10^{-5}$ М (1а, 4а), $\text{C}_{[\text{UO}_2(\text{HL}^{27})_2]} = 10^{-5}$ М (2а, 5а), $\text{C}_{[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]} = 10^{-7}$ М (1б, 4б), $\text{C}_{[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{28})(\text{CH}_3\text{COO})]} = 10^{-5}$ М (2б, 5б).

Утворення комплексів **6** та **8** призводить до значного гасіння флуоресценції ліганду (рис. 5 б) і, як наслідок, максимальна інтенсивність флуоресценції всіх уранільних розчинів спостерігається лише при концентрації $\gg 10^{-5}$ М. Гасіння інтенсивності флуоресценції можна пояснити високою ймовірністю переходу електрону зі збудженого стану в нижчий триплетний стан за рахунок інтеркомбінаційної конверсії. Також було встановлено, що H_2L^{27} і H_3L^{28} слабо сенсibiliзують флуоресценцію ураніл-іону.

Внаслідок комплексоутворення положення максимумів смуг збудження і флуоресценції ліганду в комплексі **8** практично не змінюється. В той же час, для комплексу **6** спостерігається гіпсохромний зсув максимумів відносно спектру некоординованого ліганду. Так, спектр комплексу **6** зміщений в короткохвильову область приблизно на 18 нм, а спектр емісії – на 91 нм, що є результатом значної зміни електронної структури H_2L^{27} в результаті комплексоутворення. Той факт, що зміщення смуг спостерігається лише у випадку комплексу **6** може бути пояснений наявністю спряження між ароматичними циклами, що входять до складу ліганду. У випадку H_3L^{28} спряження між гетероциклами не можливе, оскільки вони розділені метиленою групою.

П'яти- і шестидентатні H_4L^{30} та H_5L^{31} з ацетатом уранілу утворюють моноядерні нейтральні комплекси **9** та **10**. Електронейтральність комплексів забезпечується за рахунок депротонування гідроксифенілу та депротонуванням одного з триазольних гетероциклів. Виключення із внутрішньої координаційної сфери у комплексі **10** атома азоту піридинового циклу обумовлене більшою



спорідненістю центрального атома урану до кисневих донорів у порівнянні з азотними.

Наступною підгрупою лігандів стали сполуки, що містять на периферії дві 2-гідроксифенільні групи. Взаємодія H_4L^9 та H_5L^{10} з нітратом або ацетатом уранілу призводить до утворення нейтральних моноядерних комплексів $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$ та $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ (рис. 6). Точну будову комплексу, отриманого виходячи з ліганду H_6L^{11} , встановити не вдалось. Проте аналіз ІЧ та ЯМР спектрів отриманого зразка дозволяє припустити, що комплекс є моноядерним, ліганд координується за рахунок чотирьох триазольних циклів та однієї гідроксифенільної групи.

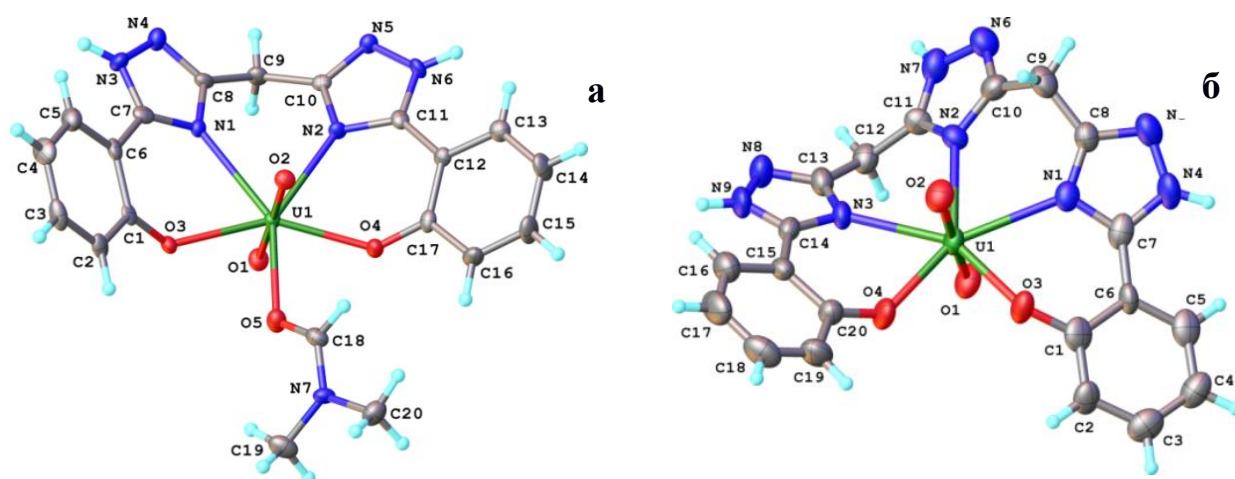


Рис. 6. Фрагменти будови комплексів $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$ (а) та $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ (б)

Координовані молекули лігандів в комплексах $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$ та $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ не є плоскими. Торсійні кути між площинами триазолу та оксифенілу становлять 20° та 21° у комплексі $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^9)(\text{DMF})](\text{DMF})_3$, та 13° та 19° у комплексі $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{10})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$, що 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° 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° одна до одної (рис. 7). Схожа геометрія координованого ліганду спостерігається у випадку всіх отриманих нами комплексів з політриазольними лігандами.

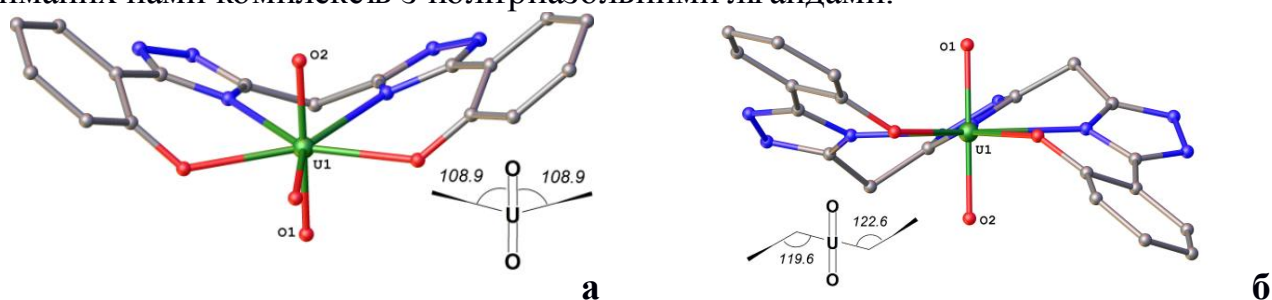


Рис. 7. Геометрія координованої молекули ліганду для ди- (а), та тритриазольного (б) комплексів.

Ведення 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.

Сполуки $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^{24}$ та $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^{25}$ взаємодіючи з ацетатом уранілу утворюють біядерні комплекси $[(\text{UO}_2)_2(\mathbf{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$ (рис. 8 а) та $[(\text{UO}_2)_2(\mathbf{HL}^{25})_2](\text{DMF})_4$ (рис. 8 б). Дослідження показали, що у ^1H ЯМР спектрах комплексів з одним та двома триазолами відсутні сигнали протонів гідроксильних груп гідроксиметилу, що свідчить про їх можливе депротонування. Про координацію уранілу до гідроксильної групи свідчить також зміщення смуги поглинання $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$ в високочастотну область на 23 см^{-1} для $[(\text{UO}_2)_2(\mathbf{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$ та 11 см^{-1} для $[(\text{UO}_2)_2(\mathbf{HL}^{25})_2](\text{DMF})_4$. 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 кисню депротонованого гідроксиметилу, який бідентатно-містково координований до двох іонів уранілу. Слабкопольний зсув сигналів протонів метилової групи свідчить також про той факт, що біядерна структура цих комплексів зберігається навіть у розчині ДМСО.

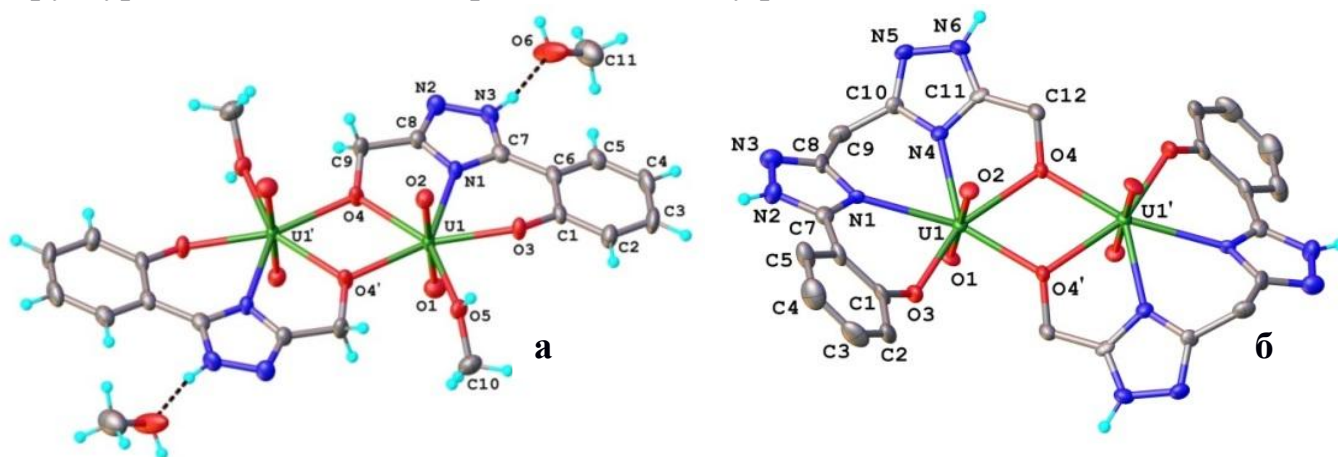


Рис. 8. Фрагменти кристалічної структури $[(\text{UO}_2)_2(\mathbf{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$ (а) та $[(\text{UO}_2)_2(\mathbf{HL}^{25})_2](\text{DMF})_4$ (б)

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 $[\text{UO}_2(\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{26})](\text{CH}_3\text{OH})$, що чітко підтверджується даними ЯМР спектроскопії: у спектрі комплексу сигнали протонів гідроксиметилу не зазнають сильного зміщення в слабке поле, що є

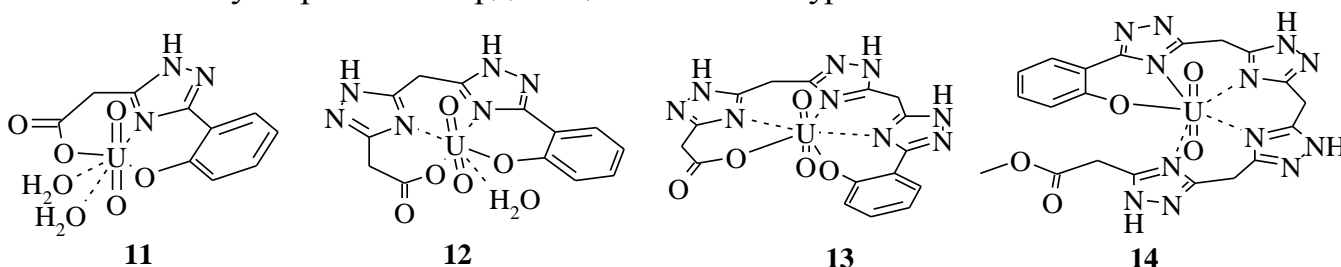
характерним для монодентатної координації киснену протонованої гідроксиметильної групи.

Кристалічна структура комплексів $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{25})_2](\text{DMF})_4$ та $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_2$ побудована з біядерних молекул $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{24})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (рис. 8 а) та $[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{L}^{25})_2]$ (рис. 8 б). У структурах комплексів некоординовані молекули метанолу та диметилформаміду, відповідно, зв'язані водневими зв'язками з гідрогенами триазольних циклів. 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 $[(\text{UO}_2)_2(\text{HL}^{25})_2](\text{DMF})_4$. Такі відстані між уранільними центрами характерні для біядерних комплексів, проте вони занадто великі для можливості існування катіон-катіонних взаємодій між іонами уранілу, що інколи спостерігається для комплексів зі зв'язками $\text{U}-\text{O}-\text{U}$.

У п'ятому розділі розглянуто взаємодію ураніл-іону з етиловими естерами 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолілоцтових кислот та диетилловими естерами 1,2,4-триазолілдиоцтових кислот.

При взаємодії як кислоти H_3L^{16} , так і естеру H_2L^{16} з нітратом або ацетатом уранілу утворюється комплекс складу $[\text{UO}_2(\text{HL}^{16})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (11). 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 ^1H ЯМР-спектрах.

Цікавим є те, що сигнали в ^1H ЯМР спектрі 11, виміряному за кімнатної температури подвоюються, а при нагріванні зразка – коалесцюють, 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 у вихідному ліганді, не є можливим, оскільки вони утворюють координаційні зв'язки з ураніл-іоном.



Схожу будову мають комплекси $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{17})(\text{H}_2\text{O})]$ (12) і $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{18})(\text{H}_2\text{O})]$ (13). Про координацію киснену фенольної групи ураніл-іоном у комплексах 12 і 13 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 11. Монодентатна координація карбоксильної групи підтверджується появою смуг поглинання $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ та $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ в ІЧ спектрах при 1602 та 1377 cm^{-1} , відповідно.

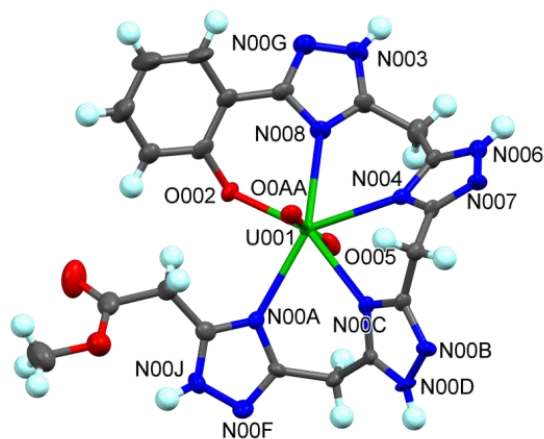


Рис. 9. Фрагмент кристалічної структури комплексу $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19})](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$.

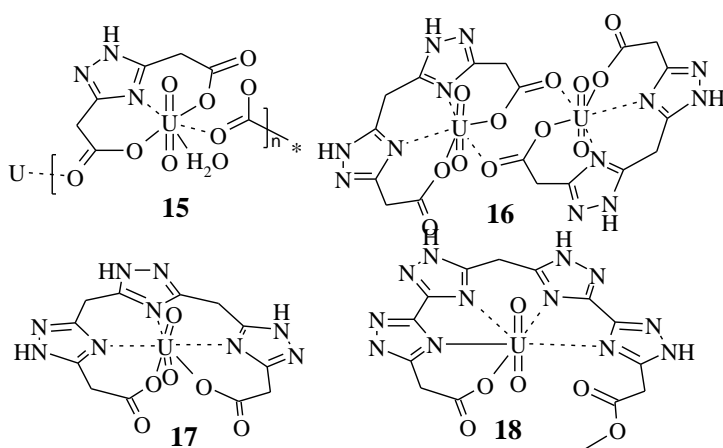
п'ятидентатний ліганд.

Координацію ліганду H_5L^{19} ураніл-іоном як естеру також підтверджено рентгеноструктурним аналізом (рис. 9). Координаційний поліедр урану в **14** – пентагональна біпіраміда, в екваторіальній площині знаходяться координовані атоми N^4 чотирьох триазольних гетероциклів, та фенольний оксиген. 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 співрозмірно з довжинами зв'язків U-O в комплексах **9** та **10**. Кути між площинами триазольних гетероциклів становлять близько 109° , торсійний кут між площинами триазолу та фенілу становить 24° . Молекули комплексу в кристалічній структурі утворюють водневі зв'язки між собою за рахунок гідрогенів та нітрогенів триазолів та за рахунок триазольних протонів і оксигену метанолу.

Як і у випадку естерів 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолілоцтових кислот H_2L^{16} - H_5L^{19} , взаємодія естерів триазолілдиоцтових кислот з ураніл-іоном також супроводжується гідролізом естерної групи, в результаті чого було отримано координаційні сполуки **15-18**.

Положення смуг поглинання $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ та $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ в ІЧ спектрах комплексів $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})$ (**15**), $[\text{UO}_2(\text{L}^{5'})](\text{H}_2\text{O})$ та $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{6'})]_2$ (**16**) дозволяє стверджувати, що карбоксильна група координована бідентатно-містково – $\Delta\nu_{\text{as}(\text{COO})} = 156 \text{ cm}^{-1}$. У випадку $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})$, та, ймовірно, і $[\text{UO}_2(\text{L}^{5'})](\text{H}_2\text{O})$ за рахунок бідентатно-координованих карбоксильних груп утворюються координаційні полімери. Так, утворення полімеру

Цікавою є взаємодія естеру H_5L^{19} з ураніл-іоном, який по аналогії з моно-, ди- та тритриазольними похідними має гідролізувати до кислоти та виступати як шестидентатний ліганд. Проте через стеричні ускладнення утворення карбоксилатного комплексу неможливе. Це підтверджується наявністю в спектрі ^1H ЯМР-спектрі $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{19})](\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ (**14**) сигналу трьох протонів при 3.64 м.ч, що відповідає метиловому естеру кислоти H_5L^{19} . Також не зазнає сильного зміщення і смуга поглинання карбонільної групи $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (1733 cm^{-1}) в ІЧ-спектрі **14** по відношенню до етилового естеру H_5L^{19} . Тому можна стверджувати, що естерна група не координується, і H_5L^{19} виступає як



15 було підтверджено рентгеноструктурним аналізом. При розчиненні в ДМСО (в інших розчинниках комплекси нерозчинні) полімерний ланцюг руйнується, і в ЯМР спектрах спостерігаються лише сигнали протонів мономерного комплексу.

На відміну від **15** та **16**, комплекс $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{L}^{7'})](\text{H}_2\text{O})$ (**17**) – моноядерний. Оскільки ліганд є пентадентатним, він займає всі п'ять доступних позицій в екваторіальній площині, роблячи неможливою місткову координацію ще однієї карбоксильної групи. Це припущення підтверджується ІЧ-спектроскопією, оскільки смуги поглинання $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ (1653 cm^{-1}) та $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ (1340 cm^{-1}) відповідають монодентатно координованій карбоксильній групі.

Як і у випадку **14**, у ^1H ЯМР спектрі $[\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L}^{8'})]$ (**18**) присутній сигнал 3.60 м.ч. від трьох протонів метилового естеру карбоксильної групи, що свідчить про наявність в комплексі метилового естеру ліганду. Присутність в молекулі комплексу **14** карбоксильної і естерної груп підтверджується наявністю в ІЧ спектрі смуг поглинання $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (1733 cm^{-1}) та $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ (1638 cm^{-1}).

Комплекс **15** побудований з фрагментів $[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})$, що утворюють зигзагоподібні одновимірні ланцюги (рис. 10). Координаційне число уранілу доповнюється до числа 7 за рахунок координації атому O3 сусіднього фрагменту. Координаційний поліедр уранілу – пентагональна біпіраміда з атомами оксигену в екваторіальних позиціях на відстані U1-O1 $1.754(10)\text{ \AA}$ та U-O2 $1.784(10)\text{ \AA}$. Варто зазначити, що полімерні ланцюги додатково зв'язані за рахунок водневих зв'язків за участю координованої та некоординованої молекул води як донорів протонів. У кристалі координаційні ланцюги додатково зв'язані через водневі зв'язки N-H \cdots O та O-H \cdots O, утворюючи тривимірну супрамолекулярну архітектуру.

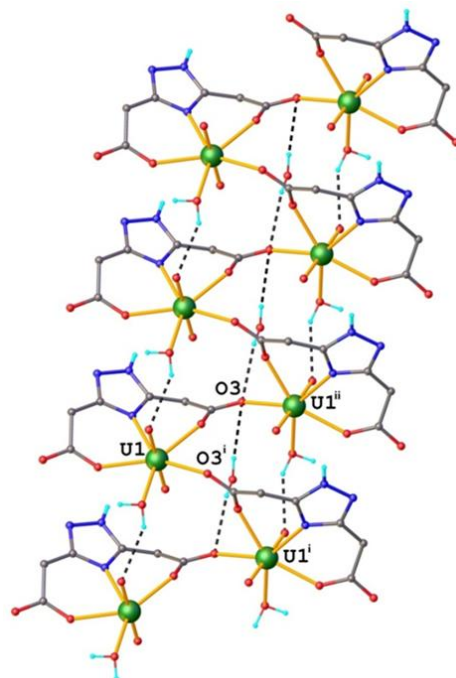
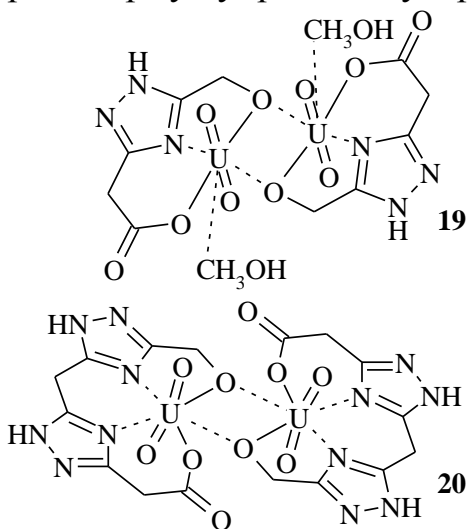


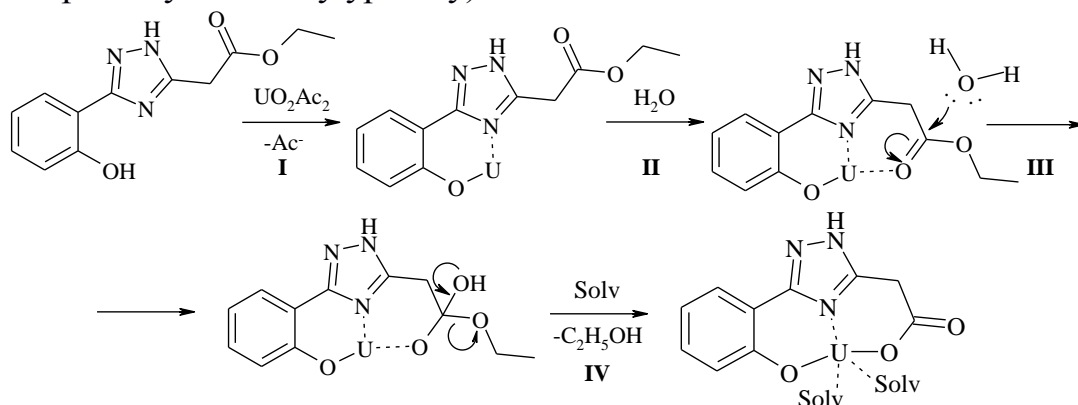
Рис. 10. Фрагмент координаційного полімеру $\{[\text{UO}_2(\text{HL}^{4'})](\text{H}_2\text{O})\}_n$.



Як вже показало дослідження взаємодії спиртів H_3L^{24} та H_4L^{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 H_2L^{20} та H_3L^{21} з ураніл-іоном нами було отримано біядерні комплекси $[\text{UO}_2(\text{HL}^{20'})](\text{CH}_3\text{OH})_2$ (**19**) та $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^{21'})](\text{CH}_3\text{OH})_2$ (**20**) відповідних дикарбонових кислот $\text{H}_3\text{L}^{20'}$ та $\text{H}_4\text{L}^{21'}$, які утворювались з естерів під впливом ураніл-іону.

В процесі дослідження взаємодії 1,2,4-

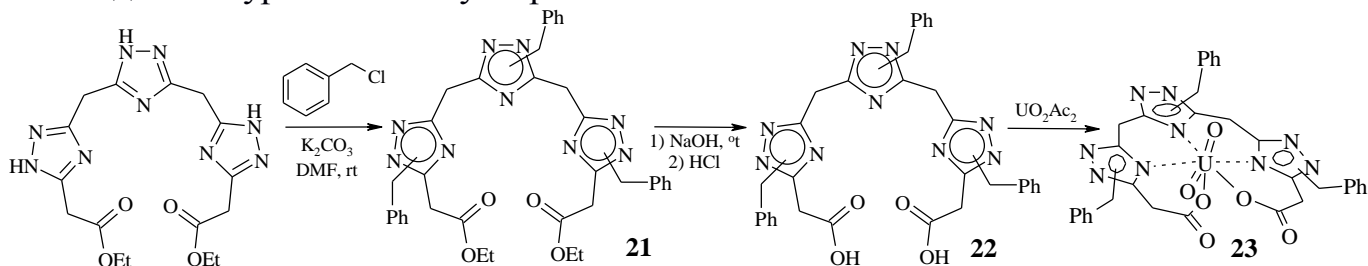
триазолідиоцтових кислот з ураніл-іоном було встановлено, що в якості вихідних речовин можна використовувати відповідні естери, які при взаємодії з солями уранілу гідролізують. Зокрема, карбоксилатні комплекси з ураніл-іоном утворюють естери $\mathbf{H}\mathbf{L}^4$ - $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^8$, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{16}$ - $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^{18}$. Про проходження процесу гідролізу свідчить відсутність сигналів етилів естерних груп в ^1H ЯМР-спектрах комплексів, та наявність інтенсивних смуг поглинання карбоксильної групи в ІЧ спектрах. Нами запропоновано наступну схему процесу гідролізу (на прикладі $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{16}$, зображено лише екваторіальну площину уранілу):



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

Чотиритриазольні ліганди $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^8$ і $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{19}$, взаємодіючи з ураніл-іоном, утворюють комплекси моноестерів. Це пов'язане з тим, що в першу чергу координуються гідроксифеніл (у випадку $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{16}$ - $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{19}$), або одна з карбоксильних груп (у випадку $\mathbf{H}\mathbf{L}^4$ - $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^8$) та атоми нітрогену триазольних гетероциклів. У випадку $\mathbf{H}\mathbf{L}^4$ - $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^7$ та $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{16}$ - $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^{18}$ в ураніл-іоні все ще лишається одна вільна позиція у екваторіальній площині, яку може зайняти кисень естерної групи з подальшим гідролізом до карбоксильної групи. Ліганди $\mathbf{H}_4\mathbf{L}^8$ та $\mathbf{H}_5\mathbf{L}^{19}$ за рахунок координованих чотирьох триазольних нітрогенів та одного кисену повністю займають екваторіальну площину уранілу, роблячи неможливим координацію естерного кисену, і, відповідно, подальший гідроліз естерної групи.

Загалом карбоксилатні ліганди показали хорошу спорідненість до ураніл-іону. Тому, щоб показати можливість використання похідних 1,2,4-триазолу для екстракції ураніл-іону, виходячи з діестеру $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^7$ було отримано дикислоту **22**, яка взаємодіючи з ураніл-іоном утворює комплекс **23**:



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 $-C_nH_{2n+1}$, де $n > 4$). При цьому було отримано суміш трьох ізомерів, які відрізняються положеннями бензилу в триазольних гетероциклах, що не впливає на здатність до комплексоутворення. Як модель для модифікації було обрано саме H_3L^7 , естер тритриазольної дикислоти H_5L^7 , оскільки вона є пентадентатним лігандом і повністю займатиме екваторіальну площину ураніл-іону. Також, окрім триазольного гетероциклу, естер H_3L^7 не має функціональних груп, які за умов проведення реакції також могли би реагувати з галогеналканами.

Для підтвердження здатності дикислоти **22** екстрагувати ураніл-іон з водного розчину нами було проведено наступний експеримент: до 1 мл розчину 10 мг

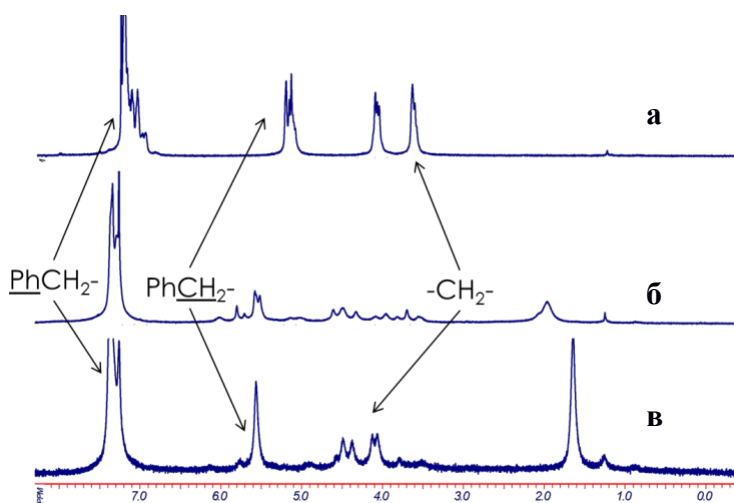


Рис. 11. Фрагменти 1H ЯМР спектрів розчину некоординованої кислоти **22 (а), розчину кислоти після взаємодії з водним розчином ацетату уранілу (б) та розчину уранільного комплексу **23** (в).**

та метанольних розчинах він утворює комплекс дикислоти, а не диестеру. Проте у 1H ЯМР спектрах зразків, відібраних з шару хлороформу, спостерігаються лише сигнали вихідного диестеру 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 **23**, оскільки утворення позитивно заряджених комплексів уранілу для естерів 1,2,4-триазолілоцтових кислот не спостерігається.

І хоча дикислота **22** здатна переносити ураніл-іон в органічну фазу, екстрагенти на основі триазолілоцтових кислот мають один суттєвий недолік – триазолілоцтові кислоти схильні до декарбоксилювання при температурах $> 100^\circ C$, що може ускладнювати регенерацію ліганду після процесу екстракції. Проте отримані експериментальні дані підтверджують перспективність розробки ліпофільних лігандів на основі 1,2,4-триазолів, придатних для екстракції ураніл-

ацетату уранілу в D_2O приливали 1 мл розчину 10 мг дикислоти **22** в дейтерованому хлороформі. Отриману суміш перемішували 15 хв, після чого шар хлороформу відділяли. Проходження процесу екстракції контролювали методом 1H ЯМР спектроскопії (рис. 11). Як і очікувалось, в органічному шарі з'являється комплекс уранілу, що підтверджується появою сигналів протонів від уранільного комплексу в ЯМР-спектрі (рис. 11 б,в), і що підтверджує екстракцію ураніл-іону дикислотою **22**.

Схожий експеримент було проведено і для диестеру **21**, оскільки з ураніл-іоном у водних

іону. При цьому розроблені 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.

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 тетратриазольмісних 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-NH₂ 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 триазоліоцтових кислот можна використовувати відповідні естери, які *in situ* піддаються реакції гідролізу. Досліджено взаємодію ураніл-іону з естерами триазоліоцтових кислот, запропоновано схему реакцій їх гідролізу та їх подальшого комплексоутворення. Показана ключова роль ураніл-іону в процесі гідролізу естерів триазоліоцтових кислот.

7. Запропоновано метод синтезу ліпофільного ліганду на основі диестеру тритриазолідиоцтової 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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. (*Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, участь в обробці результатів та написанні статті*).
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. (*Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез сполук, участь в обробці результатів, написанні статті*).
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. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, вирощування монокристалів, аналіз ІЧ, ЯМР спектрів, написанні статті*).
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. (*Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез сполук, участь в обробці результатів та написанні статті*).

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. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, участь в обробці результатів та написанні статті*).

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. Дорощук, О.В. Севериновская, В.С. Старова, В.В. Трачевский, Р.Д. Лампека // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2016. – 52(1). – С. 34–39. (*Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез сполук, аналіз та обробка отриманих результатів, участь в обговоренні та написанні статті*).

7. Хоменко Д.Н. Синтез и исследование новых производных 1,2,4-триазолилуксусных кислот / Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорощук, А.В. Ващенко, Р.Д. Лампека // Химия гетероциклических соединений. – 2016. – 52(6). – С. 402–408. (*Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез частини сполук, аналіз та обробка отриманих результатів, участь в обговоренні та написанні статті*).

8. Ващенко О. Дослідження взаємодії уранил-іону з естерами 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот / О. Ващенко, І. Росомаха, Д. Хоменко, Р. Дорощук, Р. Лампека // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2016. – 52. – С. 20–24. (*Особистий внесок здобувача: огляд літератури, аналіз та обробка отриманих результатів, участь в обговоренні та написанні статті*).

9. Ващенко О.В. Дослідження взаємодії естерів 5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-політриазолілоцтових кислот з уранил-іоном / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорощук, І.В. Распертова, Р.Д. Лампека // Доповіді Національної академії наук України. – 2017. – 3. – С. 56–62. (*Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез сполук, аналіз та обробка отриманих результатів, участь в обговоренні та написанні статті*).

10. Ващенко О.В. Синтез та дослідження координаційних сполук уранил-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 уранил-іону з похідними 1,2,4-триазолу / О.В. Ващенко, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорощук,

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-йону 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. 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.

15. Ващенко О.В. Синтез нових координаційних сполук ураніл-йону 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-йону 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 // VIIIth 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-йону 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 // IXth International Chemistry Conference “Kyiv-Toulouse” dedicated to the 100th anniversary of Fedir Babichev. Materials of reports and performances. 4-9 June 2017. – Kyiv, Ukraine. – 2017. – P. 116.

АНОТАЦІЯ

Вашенко О.В. Координаційні сполуки ураніл-іону на основі похідних 1,2,4-триазолу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН 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 триазолвмісних сполук як лігандів. Встановлена молекулярна та кристалічна структура 7 комплексних та 1 органічної сполуки. Фізико-хімічні властивості отриманих сполук досліджені методами ІЧ, УФ, ^1H ЯМР та ^{13}C ЯМР-спектроскопії, мас-спектрометрії та елементного аналізу. 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. На основі диестеру тритриазолілдиоцтової кислоти показано можливість модифікації триазольних лігандів для отримання нових екстрагентів ураніл-іону.

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

АННОТАЦИЯ

Вашенко А.В. Координационные соединения уранил-иона с производными 1,2,4-триазола. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка МОН Украины, Киев, 2017.

Диссертационная работа посвящена синтезу координационных соединений уранил-иона с производными 1,2,4-триазолов, исследованию их строения и физико-химических свойств. Впервые синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии 24 комплексные соединения уранил-иона на основе триазолсодержащих лигандов. Всего в работе описан синтез 34 триазолсодержащих лиганда, из которых 31 получено и описано впервые.

Установлена молекулярная и кристаллическая структура 7 комплексов и 1 органического соединения. Физико-химические свойства полученных веществ исследованы методами ИЧ, УФ, ^1H ЯМР та ^{13}C ЯМР-спектроскопии, мас-спектрометрии и элементного анализа. Найденные следующие закономерности комплексообразования триазольных лигандов с уранилом: три-, тетра- и пентадентатные лиганды образуют моноядерные комплексы, за исключением 3-

гидроксиметил-1,2,4-триазолов, которые склоны к образованию биядерных комплексов; пента- и гексадентатные лиганды образуют нейтральные комплексы, что в случае соединений с одним кислым заместителем также происходит с депротонированием одного из триазольных циклов; в случае четырёхтриазольных лигандов донорные атомы одного из заместителей в 3-ем или 5-ом положении триазола не координируются уранил-ионом.

На примере комплексов уранила с 3-(2-пиридил)-5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолами исследовано влияние координации иона метала на флуоресценцию молекул лигандов. Установлено, что комплексы уранила, несмотря на значительное тушение интенсивности флуоресценции органических молекул, все же обладают сильной флуоресценцией даже в сильно разбавленных ($C < 10^{-5}$ М/л) растворах. Это свидетельствует о возможности использования производных триазолов как аналитических реагентов на уранил-ион. Рассмотрены способы синтеза липофильных лигандов исходя из полученных производных триазолов. На примере диэфира тритриазолилуксусной кислоты показана возможность модификации триазолсодержащих соединений с целью получения новых экстрагентов уранил-иона.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, уранил-ион, ЯМР-спектроскопия, флуоресценция, гидролиз, экстракция.

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 speciality 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv MES of Ukraine, Kyiv, 2017.

The dissertation is devoted 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. The molecular and crystalline structure of 7 complexes and 1 organic compound were found. By means of IR, UV, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis properties of the obtained compounds were investigated. Basic trends in triazole-based ligands coordination by uranyl-ion were found: tri-, tetra-, pentadentate ligands form mononuclear complexes with uranyl ion, with the exception of 3-hydroxymethyl-1,2,4-triazoles, which are prone to formation of binuclear complexes; penta- and hexadentate ligands formation of neutral complexes with uranyl ion is characteristic, which in the case of ligands with one acidic proton is also provided by deprotonation of the triazole heterocycle; the donor atoms of one of the substituents in the 3rd or 5th position of tetra-triazole ligands are not coordinated by/to uranyl ion. The possibility of modification of triazole ligands for the development of new extractants for uranyl ion was shown for tritriazolyl di-acetic acid diester.

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