

Д.Н.Хоменко, Р.А.Дорошук, А.В.Ващенко, Р.Д.Лампека

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

5-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛАЦЕТАТА УРАНИЛА

Синтезирован комплекс уранила с дианионом 5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолил уксусной кислоты. Установлено, что образование этого координационного соединения происходит также при использовании в качестве исходного лиганда этилового эфира соответствующей кислоты. На основании полученных данных предложен механизм гидролиза, ключевую роль в котором выполняет уранил-ион.

ВВЕДЕНИЕ. Усовершенствование существующих и разработка новых методик разделения и очистки отходов ядерной промышленности стимулирует постоянный интерес исследователей к координационной химии актинидов и, в частности, к соединениям уранила [1–4]. Одним из направлений, разрабатываемых в этой области, является получение гидрофобных полидентатных лигандных систем, способных селективно координироваться определенными ионами тяжелых металлов и переводить их в органическую фазу. Перспективной является также прививка таких лигандов на пористый носитель, что позволяет осаждать ионы металлов на его поверхности.

С другой стороны, люминесцентные свойства соединений уранила интересны с точки зрения как фундаментальных, так и прикладных аспектов, например, для разработки методик качественного и количественного определения урана [5, 6]. Комплексы урана в низких степенях окисления привлекают все большее внимание ученых, поскольку могут катализировать реакции маленьких молекул — CO, N₂, CO₂ [7, 8]. В статье [9] авторы описали полимеризацию разнообразных лактонов, которая катализируется комплексом уранила с 2,6-ди-трет-бутилфенолом, и показали, что ключевую роль в превращении играет центральный атом.

В данной работе сообщается о синтезе 5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолил уксусной кислоты (H₃L¹) и ее этилового эфира (H₂L²). Показано, что при взаимодействии полученных лигандов с нитратом либо ацетатом уранила образуется комплекс состава UO₂(HL¹)(H₂O)₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза комплексов использовали UO₂(NO₃)₂·2H₂O и UO₂(CH₃COO)₂·2H₂O марки ч. Гидразид са-

лициловой кислоты и хлоргидрат моноимидоэфира малоновой кислоты получали по ранее описанным методикам [10, 11].

Этиловый эфир 5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолил уксусной кислоты. К раствору 22.5 г (0.115 моль) хлоргидрата моноимидоэфира малоновой кислоты в 100 мл абсолютного этилового спирта добавили 10.6 г (0.115 моль) триэтиламина. Образовавшийся осадок отфильтровывали, к фильтрату присыпали 15.2 г (0.1 моль) гидразида салициловой кислоты и полученный раствор кипятили на протяжении 24 ч, после чего растворитель упаривали. Сухой остаток перекристаллизовывали из бензола. Выход 16.8 г, 68 %.

Найдено, %: C 57.9; H 5.0; N 17.1. C₁₂H₁₃N₃O₃. Вычислено, %: C 58.3; H 5.3; N 17.0.

5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолил уксусная кислота. К 30 мл 1 М раствора гидроксида натрия прибавляли 2.47 г (0.01 моль) H₂L². Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 10 ч, после чего подкисляли 30 мл 1 М раствора хлористоводородной кислоты. Выпавший осадок H₃L¹ отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 1.9 г, 87 %.

Найдено, %: C 54.5; H 4.4; N 19.5. C₁₀H₉N₃O₃. Вычислено, %: C 54.8; H 4.1; N 19.2.

UO₂(HL¹)(CH₃OH)₂. К раствору UO₂(NO₃)₂·2H₂O (0.251 г, 0.5 ммоль) в 10 мл CH₃OH приливали раствор H₃L¹ (0.109 г, 0.5 ммоль) в 10 мл CH₃OH. При медленной кристаллизации в течение двух дней при комнатной температуре из этого раствора выпадали красные кристаллы. Их отфильтровывали, промывали метанолом и сушили на воздухе. Выход UO₂(HL¹)(CH₃OH)₂ составил 51 %. (Следует отметить что использование в данном синтезе UO₂(CH₃COO)₂·2H₂O и H₂L² приводит к образованию аналогичного ком-

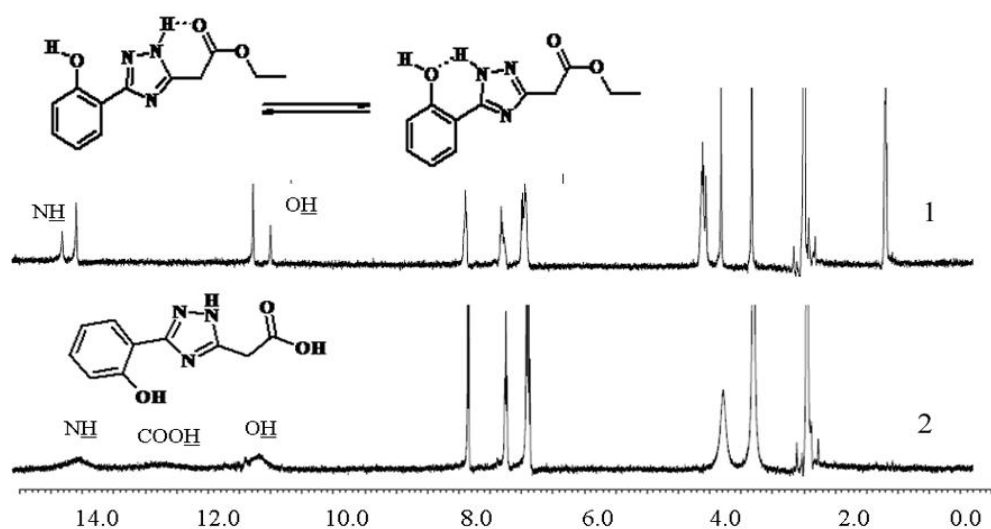


Рис. 1. ПМР-спектры H_2L^2 (1) и H_3L^1 (2) (измерены в $DMSO-d_6$ при комнатной температуре).

плекса с практически тем же выходом реакции).

Найдено, %: С 25.8; Н 2.9; N 8.0. $C_{12}H_{15}N_3O_7U$. Вычислено, %: С 26.1; Н 2.7; N 7.6.

Спектры ЯМР 1H измеряли на спектрометре Mercury 400 фирмы Varian (400 МГц) в $DMSO-d_6$. Для отсчета химического сдвига в спектрах ПМР в качестве вторичного эталона использовали центральный сигнал остаточных протонов $DMSO-d_6$ ($\delta = 2.503$ м.д.). ИК-спектры синтезированных соединений в области $400-4000$ cm^{-1} записывали на приборе Spektrum BX Perkin Elmer (таблетки KBr).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Особенностью ПМР-спектра H_2L^2 , измеренного в $DMSO-d_6$, является удвоение сигналов протонов (при измерении спектра в $CDCl_3$ удвоения не наблюдается). Это объясняется стабилизацией определенных таутомерных форм исследуемого вещества за счет образования ассоциатов с молекулами диметилсульфоксида, а также возможностью существования внутримолекулярных водородных связей (рис. 1). В ПМР-спектре H_3L^1 сигналы не удваиваются из-за отсутствия в молекуле карбоксильной группы, способной легко отщеплять протон, что ускоряет таутомерный переход.

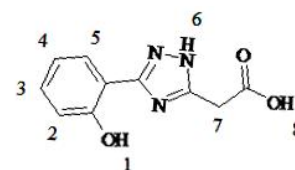
При взаимодействии H_3L^1 с ни-

тратом либо ацетатом уранила образуется комплекс $UO_2(HL^1)(CH_3OH)_2$. Лиганд входит в состав данного соединения в виде дианиона, о чем свидетельствуют результаты физико-химических методов исследования (таблица). В ПМР-спектре комплекса исчезают сигналы протонов гидроксильной и карбоксильной групп, а сигналы остальных протонов сдвигаются на $0.07-0.26$ м.д. Интересным является то, что сигналы в ПМР-спектре $UO_2(HL^1)(CH_3OH)_2$, измеренном при комнатной температуре, удваиваются, а при нагревании образца коалесцируют (рис. 2). Это, как и в случае H_2L^2 , можно объяснить существованием лиганда в нескольких таутомерных формах. Данный факт позволяет сделать вывод, что ключевую роль в стабилизации таутомеров иг-

Химические сдвиги протонов (групп протонов), м.д. *

Соединение	1	2	3	4	5	6	7	8
H_3L^1	11.27	6.96	7.32	6.96	7.91	14.13	3.84	12.75
$UO_2(HL^1)(CH_3OH)_2$	—	7.09	7.46	6.69	7.99	14.76	3.91	—

* Спектры измерены в $DMSO-d_6$; 1—8 — номера протонов (групп протонов).



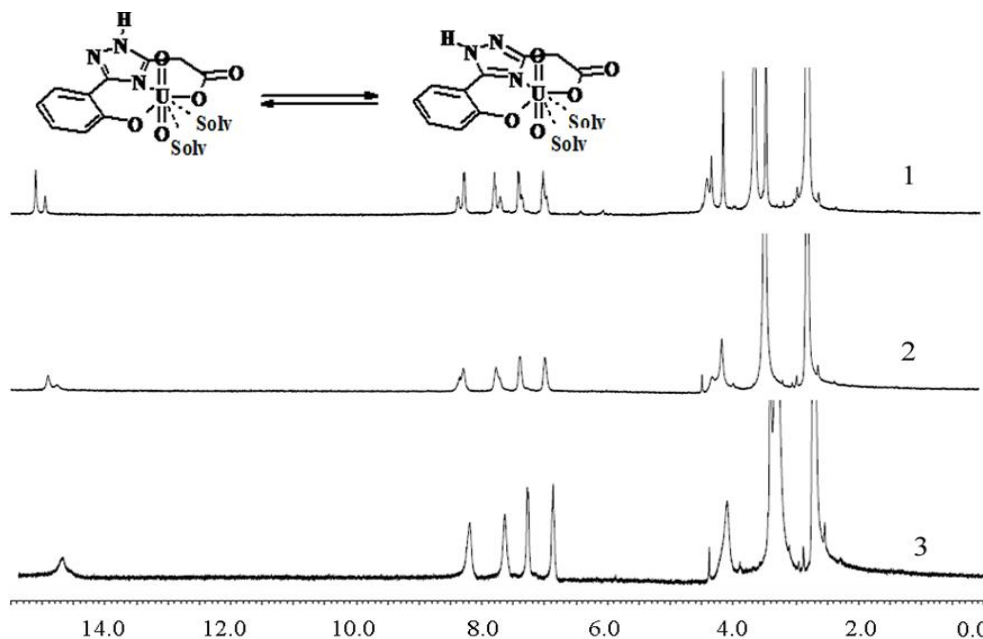
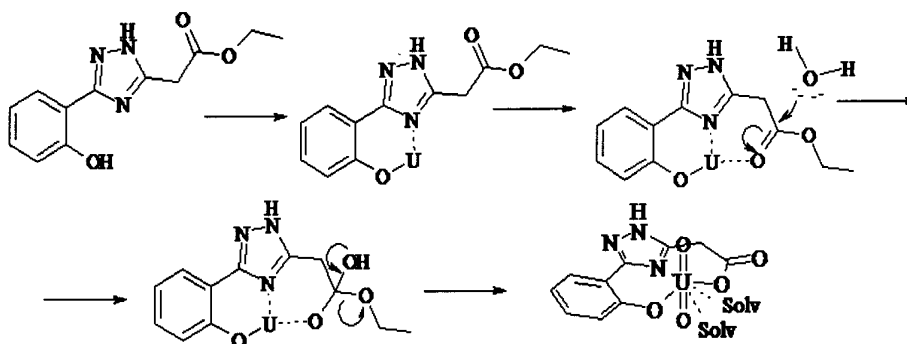


Рис. 2. ПМР-спектры $\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (измерены в DMSO-d_6) при разных температурах: 1 — 20; 2 — 50; 3 — 80 °С.

рает образование ассоциатов с молекулами диметилсульфоксида, поскольку существование внутримолекулярных водородных связей в комплексе невозможно из-за координации лиганда через атомы кислорода карбоксильной и оксифенильной групп.

Наличие полосы поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ в ИК-спектре комплекса при 1603 см^{-1} свидетельствует о депротонировании H_3L^1 по карбоксильной группе и ее участии в образовании координационной связи.

Интересным оказался тот факт, что при взаимодействии H_2L^2 с нитратом уранила также образовался $\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})_2$. Как известно, катализаторами реакции гидролиза могут выступать кислоты, поэтому можно считать, что причиной могла быть азотная кислота, выделяющаяся в результате образования комплекса. Поэтому для проверки этой гипотезы в качестве исходного нами взят ацетат уранила. Продукт этой реакции — $\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})_2$, из чего можно сделать вывод, что катализатором гидролиза выступает именно уранил-ион, который является сильной кислотой Льюиса. Исходя из сказанного вы-



ше можно предположить следующий механизм образования $\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (для упрощения изображена только экваториальная плоскость уранила (см. схему)).

РЕЗЮМЕ. Синтезовано комплекс 5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазоліл ацетату уранілу. Встановлено, що утворення цієї координаційної сполуки відбувається також при використанні як вихідного ліганду етилового естеру відповідної кислоти. На основі отриманих даних запропоновано механізм гідролізу, ключову роль в якому відіграє ураніл-іон.

SUMMARY. Uranyl complex on the basis of 5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazolyl acetic acid has been synthesized and characterized by spectroscopic methods.

Usage of ethyl ester of triazolyl acetic acid as ligand results in formation of the same complex with corresponding acid. Possible mechanism of hydrolysis of triazolyl acetic acid esters under the influence of uranyl-ion was proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marie C., Miguirditchian M., Guillaumont D. et al. // *Inorg. Chem.* -2011. -**50**, № 14. -P. 6557—6566.
2. Fang Y., Wu L., Liao J. et. al. // *RSC Adv.* -2013. № 3. -P. 12376—12383.
3. Sather A.C., Berryman O.B., Rebek J.Jr. // *Chem. Sci.* -2013. -№ 4. -P. 3601—3605.
4. Barber P.S., Kelley S.P., Rogers R.D. // *RSC Adv.* -2012. -№ 2. -P. 8526—8530.

5. Thangavelu S.G., Andrews M.B., Pope S. J.A., Cahill C.L. // *Inorg. Chem.* -2013. -**52**, № 4. -P. 2060—2069.
6. Kushwaha S., Rao S.A., Sudhakar P.P. // *Ibid.* -2012. -**51**, № 1. -P. 267—273.
7. Camp C., Andrez J., Pecaut J., Mazzanti M. // *Ibid.* -2013. -**52**, № 12. -P. 7078—7086.
8. Takao K., Kato M., Takao S. et. al. // *Ibid.* -2010. -**49**, № 5. -P. 2349—2359.
9. Walshe A., Fang J., Maron L., Baker R.J. // *Ibid.* -2013. -**52**, № 15. -P. 9077—9086.
10. Volovel'ski L.N., Knorozova G.V. // *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*. -1964. -**34**, № 1. -P. 343—347.
11. *Органікум*. -М.: Мир, 1992. -Т. 2. -С. 474.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 12.06.2014