

Д. М. Хоменко, Р. О. Дорощук, І. В. Распертова, Р. Д. Лампека

Синтез та дослідження нових координаційних сполук ураніл-іона на основі 3-(2'-гідроксифеніл)-5-(2''-піридил)-1,2,4-триазолу*(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)*

Синтезовано нові координаційні сполуки ураніл-іона з 3-(2'-гідроксифеніл)-5-(2''-піридил)-1,2,4-триазолом (H₂L). Координаційні сполуки, що утворюються, схарактеризовано за допомогою ІЧ й ЯМР спектроскопії. Будову [(UO₂)(NO₃)(HL)·H₂O]·CH₃CN·H₂O встановлено за допомогою РСА. Показано, що варіювання співвідношення вихідних реагентів, а саме: 1 : 1 й 1 : 2 (UO₂²⁺ : H₂L), значною мірою впливає на кінцевий продукт реакції.

Синтез координаційних сполук з поліазотовмісними гетероциклічними лігандами є одним з напрямів сучасної координаційної хімії, що динамічно розвивається. До таких лігандних систем належать 1,2,4-триазоли та їх похідні, координаційно-хімічна поведінка яких є досить різноманітною внаслідок наявності трьох атомів азоту в циклі. Особливості будови комплексів металів з даним класом лігандів визначаються природою металу, наявністю та типом замісника в циклі, природою аніона. Враховуючи ці фактори, можна отримати комплекси певної будови з бажаними фізико-хімічними властивостями. Такі координаційні сполуки знаходять своє застосування в різноманітних сферах людського життя (аналітичній хімії, медицині, виробництві полімерів, фоточутливих матеріалів, інгібіторів корозії) як стимулятори росту рослин тощо [1–4]. Інтерес до даного класу лігандів викликаний ще й тим, що їх координаційні сполуки мають практичне застосування як біологічно активні сполуки, що використовуються як антидепресанти, антигіпертонічні, протипухлинні препарати [5–7].

Слід зазначити, що в літературі приділено мало уваги вивченню координаційних сполук уранілу та РЗЕ з похідними триазолу. Це важливо насамперед для розв'язання деяких питань ядерної енергетики. Основні напрями досліджень базуються на можливості використання певних лігандів або лігандних систем у PUREX процесі, так званому водно-екстракційному методі, який є основним методом переробки ядерного палива [8]. Перспективними в даному контексті показали себе похідні 2,6-бис(1,2,4-триазол-3-іл)піридину [9]. Тому вивчення координаційно-хімічної поведінки 3-(2'-оксифеніл)-5-(2-піридил)-1,2,4-триазолу відносно ураніл-іона є актуальним та перспективним.

У цьому повідомленні наведено дані про синтез та результати фізико-хімічних досліджень нових координаційних сполук ураніл-іона з 3-(2'-гідроксифеніл)-5-(2''-піридил)-1,2,4-триазолом (H₂L) (рис. 1). Синтез H₂L проводили за раніше описаною методикою [10].

Синтез координаційних сполук. [(UO₂)(NO₃)(HL)·H₂O]·CH₃CN·H₂O(1) : UO₂(NO₃)₂·2H₂O (0,5 ммоль) розчиняли у 5 мл ацетонітрилу, до отриманого розчину додавали ацетонітрильний розчин (15 мл) H₂L (0,5 ммоль) — розчин відразу набував темно-червоного забарвлення. Через 2 доби утворювалися темно-червоні кристали, які відфільтровували, промивали ацетонітрилом і висушували до постійної маси. Вихід 70%.

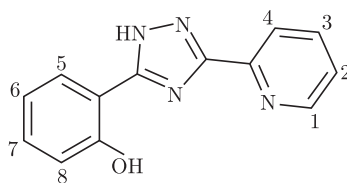


Рис. 1. Схематичне зображення H_2L

$[(UO_2)(HL)_2] \cdot CH_3CN(2) : UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (0,5 ммоль) розчиняли у 5 мл ацетонітрилу, до отриманого розчину додавали ацетонітрильний розчин (15 мл) H_2L (1 ммоль) — розчин відразу набував темно-червоного забарвлення. Майже одразу утворювався коричнево-червоний дрібнокристалічний осад, який відфільтровували, промивали ацетонітрилом і висушували до постійної маси. Вихід 88%.

$[(UO_2)(OAc)(HL) \cdot H_2O] \cdot CH_3OH(3) : UO_2(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0,5 ммоль) розчиняли при нагріванні у 5 мл метилового спирту, до отриманого розчину додавали метанольний розчин (10 мл) H_2L (0,5 ммоль) — розчин відразу набував темно-помаранчевого кольору. Через 1 добу випадав темно-помаранчевий кристалічний осад, який відфільтровували, промивали метанолом і висушували до постійної маси. Вихід 75%.

$[(UO_2)(HL)_2] \cdot CH_3OH(4) : UO_2(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0,25 ммоль) розчиняли при нагріванні у 5 мл метилового спирту, до отриманого розчину додавали метанольний розчин (10 мл) H_2L (0,5 ммоль). Утворений розчин відразу набував темно-помаранчевого кольору. Через 1 добу випадав темно-помаранчевий кристалічний осад, який відфільтровували, промивали метанолом і висушували до постійної маси. Вихід 82%.

Результати та їх обговорення. *ІЧ-спектральні дослідження.* В ІЧ-спектрах координаційних сполук у порівнянні з лігандом смуги поглинання триазольного та піридинового гетероциклів зміщуються на $10\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ у високочастотну область, що вказує на участь атомів азоту вищезгаданих фрагментів у координації (табл. 1). Слід зазначити, що в ІЧ-спектрах сполук $[(UO_2)(NO_3)(HL) \cdot H_2O] \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ та $[(UO_2)(HL)_2] \cdot CH_3CN$ присутня смуга валентних коливань потрійного зв'язку $C \equiv N$ при 2252 cm^{-1} , що вказує на присутність ацетонітрилу в складі комплексів. Дві інтенсивні смуги поглинання в областях $1370\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ та $1270\text{--}1295\text{ cm}^{-1}$ обумовлені асиметричними валентними коливаннями зв'язків $N\text{--}O$ у нітрат-іоні (ν_3). Величина розщеплення смуги ν_3 вказує на монодентатну координацію [11] нітрат-іона в комплексі $[(UO_2)(NO_3)(HL) \cdot H_2O] \cdot CH_3CN$.

ПМР спектральні дослідження. У ПМР-спектрах сполук $[(UO_2)(NO_3)(HL) \cdot H_2O] \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ та $[(UO_2)(OAc)(HL) \cdot H_2O] \cdot CH_3OH$ найбільша відмінність у хімічних зсувах для вільного та координованого ліганду спостерігається для α -піридинового протона — зсув у слабке поле становить 1,22 й 1,47 м. ч. відповідно (табл. 2). Решта прото-

Таблиця 1. Положення основних смуг поглинання H_2L та координаційних сполук на його основі в ІЧ-спектрах, cm^{-1}

Сполука	$\nu(\text{Py})$	$\nu(\text{триазолу})$	$\nu(-\text{C}-\text{O}-)$
H_2L	1593, 1627	1460, 1424, 1375	1016
$[(UO_2)(NO_3)(HL) \cdot H_2O] \cdot CH_3CN \cdot H_2O$	1614	1489, 1457, 1385	1001
$[(UO_2)(OAc)(HL) \cdot H_2O] \cdot CH_3OH$	1613	1485, 1434, 1393	1001
$[(UO_2)(HL)_2] \cdot CH_3OH$	1612	1480, 1436, 1395	1016, 1008
$[(UO_2)(HL)_2] \cdot CH_3CN$	1612	1480, 1436, 1395	1016, 1008

нів піридинового залишку зазнають меншого слабкопольного зсуву (0,3–0,7 м. ч.). На відміну від піридинового кільця, сигнали протонів фенілу в ПМР-спектрі дуже зсуваються в область сильного поля в порівнянні з некоординованим лігандом. Це свідчить про те, що молекула ліганду входить до складу комплексів у депротонованому по оксифенільному кільцю стані. Наявність ацетат-іона в складі $[(\text{UO}_2)(\text{OAc})(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ підтверджується присутністю у ПМР-спектрі комплексу сигналу у вигляді синглету при 1,91 м. ч. з інтегральною інтенсивністю три [12]. На наявність молекул розчинника в складі комплексів вказують сигнали при 2,07 м. ч. з інтегральною інтенсивністю три (ацетонітрил для $[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$) та при 3,17 м. ч. з інтегральною інтенсивністю три (метанол для $[(\text{UO}_2)(\text{OAc})(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$) [12]. На підставі отриманих даних можна запропонувати тридентатно-місткову координацію ліганду в комплексах уранілу складу 1 : 1.

На відміну від комплексів складу 1 : 1, у ПМР-спектрах комплексів 1 : 2 спостерігається подвійний набір сигналів від лігандів (див. табл. 2). Інтегральні інтенсивності та положення сигналів вказують на те, що в комплексах $[(\text{UO}_2)(\text{HL})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ та $[(\text{UO}_2)(\text{HL})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ присутні дві молекули ліганду, що по-різному беруть участь в координації. Одна молекула ліганду, подібно комплексам складу 1 : 1, координована тридентатно-містково через атом азоту піридину, атом азоту триазолу та оксифенільний кисень, у той час, як друга координується бідентатно-містково через атом азоту триазолу та оксифенільний кисень. Така координація другої молекули ліганду, очевидно, обумовлена стеричними утрудненнями, а також, згідно теорії ЖМКО, UO_2^{2+} має більшу спорідненість до м'якої кислоти, якою є оксифенільний кисень. Так, як і в ПМР-спектрах комплексів складу 1 : 1, сигнали молекул розчинника фіксуються при 2,07 м. ч. з інтегральною інтенсивністю три (ацетонітрил для $[(\text{UO}_2)(\text{HL})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) та при 3,17 м. ч. з інтегральною інтенсивністю три (метанол для $[(\text{UO}_2)(\text{HL})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$).

Для з'ясування будови комплексу $[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ у твердому стані було проведено рентгеноструктурне дослідження даної сполуки. В процесі кристалізації комплексу відбувається його сольватація ацетонітрилом і водою. Структура побудована з часток $[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$, молекул ацетонітрилу та молекул води.

Координаційний поліедр урану можна схарактеризувати як пентагональну біпіраміду, в аксіальних положеннях якої знаходяться кисні уранілу-іона (рис. 2). Уранільний фрагмент у комплексі дещо відхиляється від лінійної будови ($\text{U}-\text{O}$ 0,1775 нм, $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ 175,44°). Еква-

Таблиця 2. Значення хімічних зсувів у ПМР-спектрах синтезованих сполук

Сполука	Номер протона							
	1	2	3	4	5	6	7	8
H_2L	8,77 (д.)	7,57 (т.)	8,02 (т.)	8,21 (д.)	8,06 (д.)	7,00 (т.)	7,36 (т.)	7,04 (д.)
$[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	10,24 (д.)	8,24 (т.)	8,56 (т.)	8,74 (д.)	8,27 (д.)	6,94 (т.)	7,71 (т.)	7,22 (д.)
$[(\text{UO}_2)(\text{OAc})(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	10,01 (д.)	7,86 (т.)	8,29 (т.)	8,53 (д.)	8,35 (д.)	6,71 (т.)	7,37 (т.)	6,96 (д.)
$[(\text{UO}_2)(\text{HL})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	10,04; 8,75 (д.)	7,90; 7,55 (т.)	8,30; 7,9 (т.)	8,57; 8,18 (д.)	8,35; 8,03 (д.)	6,76; 7,01 (т.)	7,35; 7,41 (т.)	7,00; 7,02 (м.)
$[(\text{UO}_2)(\text{HL})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	10,02; 8,75 (д.)	7,88; 7,54 (т.)	8,38; 8,02 (т.)	8,56; 8,19 (д.)	8,35; 7,90 (д.)	6,98; 8,73 (т.)	7,35; 7,42 (т.)	7,00; 7,02 (м.)

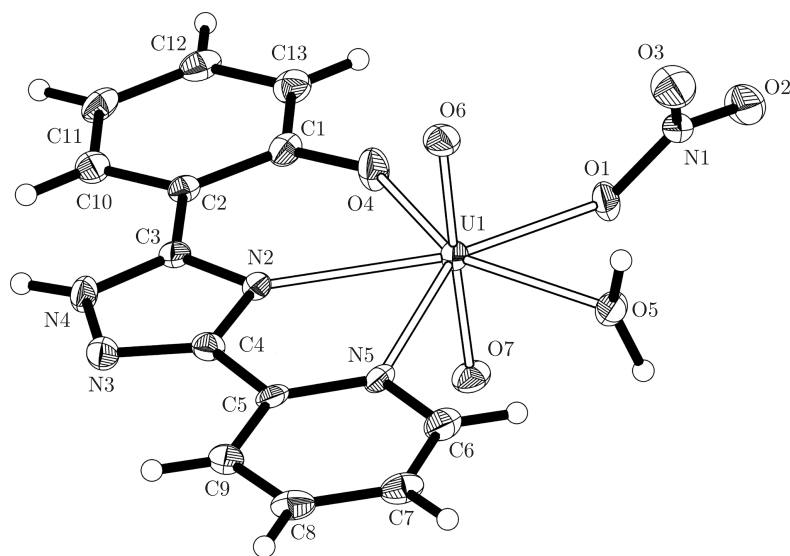


Рис. 2. Фрагмент будови комплексу $[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

торіальна площина комплексу формується двома атомами азоту та атомом кисню від ліганду, атомом кисню нітратної групи ($\text{U}-\text{O}$ 0,2468 нм) та молекулою води ($\text{U}-\text{O}$ 0,2403 нм). Ліганд координується тридентатно з утворенням двох металоциклів. Донорні піридиноий та триазольний азоти утворюють п'ятичленний металоцикл, у той час як кисень оксифенільної групи та азот триазолу утворюють шестичленний металоцикл. Хелатні фрагменти $\text{N}_{\text{py}}-\text{C}-\text{C}-\text{N}_{\text{tz}}$ та $\text{N}_{\text{tz}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}_{\text{ph}}$ мають площинну будову.

У молекулі ацетонітрилу довжина зв'язків $\text{N6}-\text{C14}$ й $\text{C14}-\text{C15}$ дорівнює 0,114 й 0,146 нм. Кут $\text{N6}-\text{C14}-\text{C15}$ дорівнює $179,2^\circ$. Для даної структури виявлено взаємодію атома азоту ліганду з атомом азоту молекули ацетонітрилу типу $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ з контактом $\text{H} \cdots \text{N}$ 0,2082 нм.

Таким чином, вперше синтезовано чотири комплекси уранілу на основі 3-(2'-гідроксифеніл)-5-(2'-піридил)-1,2,4-триазолу. Методом ЯМР спектроскопії на основі аналізу інтегральних інтенсивностей та хімічних зсувів сигналів від протонів доведено, що комплекси в розчинах DMSO знаходяться в молекулярній формі. Запропонований спосіб координації ліганду підтверджено методом РСтА.

1. Ouellette W., Jones S., Zubieta J. Solid state coordination chemistry of metal-1,2,4-triazolates and the related metal-4-pyridyltetrazolates // Cryst. Eng. Comm. – 2011. – **13**. – P. 4457–4485.
2. Aromí G., Barrios L. A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: prime ligands to generate remarkable coordination materials // Coord. Chem. Rev. – 2011. – **255**. – P. 485–546.
3. Yang, C., Wang, X., Omary M. A. Crystallographic observation of the dynamic gas adsorption sites and thermal expansion in a breathable fluorinated metal-organic framework // Angew. Chem. – 2009. – **121**. – P. 2538–2543.
4. Demessence A., D'Alessandro D. M., Foo M. L., Long J. R. Strong CO_2 binding in a water-stable, triazolate-bridged metal-organic framework functionalised with ethylenediamine // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – **131**. – P. 8784–8786.
5. Tenor E., Ludwig R. Drug chemical studies of the s-triazolo-1.5-a-pyrimidine series // Pharmazie. – 1971. – **26(9)**. – P. 534–539.
6. Baiocchi L., Chiari A., Frigerio A., Ridolfi P. Analytical profile of trazodone // Arzneim. Forsch. – 1973. – **23**. – P. 400–406.
7. Kaldrikyan M. A., Grigoryan L. A., Melik-Ogandzhanyan R. G., Arsenyan F. G. Synthesis and antitumor activity of some benzofuryl-substituted 1,2,4-triazoles // Pharm. Chem. J. – 2009. – **43**. – P. 11–13.

8. *Benedict M., Pigford T. H., Levi H. W.* Nuclear Chemical Engineering, 2nd ed. – New York: McGraw-Hill, 1981. – P. 467.
9. *Drew M. G. B., Hudson M. J., Iveson P. B. et al.* Experimental and theoretical studies of a triazole ligand and complexes formed with lanthanides // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – **15**. – P. 2433–2440.
10. *Hage R., Haasnoot J. G., Reedijk J. et al.* *Inorg. Chim. Acta.* – 1990. – **174**. – P. 77–85.
11. *Curtis N. F., Curtis Y. M.* Some nitrate-amine Nickel(II) compounds with monodentate and bidentate nitrate ions // *Inorg. Chem.* – 1965. – **4**. – P. 804–809.
12. *Gottlieb H. E., Kotlyar V., Nudelman A.* NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities // *J. Org. Chem.* – 1997. – **62**. – P. 7512–7515.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 15.11.2011

Д. Н. Хоменко, Р. А. Дорошук, И. В. Распертова, Р. Д. Лампека

Синтез и исследование новых координационных соединений уранил-иона на основе 3-(2'-гидроксифенил)-5-(2''-пиридил)-1,2,4-триазола

Синтезированы новые координационные соединения уранил-иона с 3-(2'-гидроксифенил)-5-(2''-пиридил)-1,2,4-триазолом (H₂L). Полученные координационные соединения охарактеризованы с помощью ИК и ЯМР спектроскопии. Строение [(UO₂)(NO₃)(HL)·H₂O]·CH₃CN·H₂O установлено с помощью РСА. Показано, что варьирование соотношения исходных реагентов, а именно: 1 : 1 и 1 : 2 (UO₂²⁺ : H₂L), в значительной степени влияет на конечный продукт реакции.

D. M. Khomenko, R. O. Doroschuk, I. V. Raspertova, R. D. Lampeka

The synthesis and investigation new coordination compounds of UO₂-ion with 3-(2'-hydroxyphenyl)-5-(2''-pyridyl)-1,2,4-triazole

A series of new UO₂-ion complexes based on 3-(2'-hydroxyphenyl)-5-(2''-pyridyl)-1,2,4-triazole (H₂L) were synthesized. The coordination compounds were characterized by IR and NMR spectroscopies. The molecular structure of [(UO₂)(NO₃)(HL)·H₂O]·CH₃CN·H₂O has been studied by X-ray diffraction. It is shown that varying the ratio of initial reagents 1 : 1 and 1 : 2 (UO₂²⁺ : H₂L) greatly influences the final product of the reaction.