



УДК 541.49+546.791.6-381+547.792.6

О. В. Ващенко, Д. М. Хоменко, Р. О. Дорошук, Р. Д. Лампека

Вивчення взаємодії ураніл-іона з етиловим естером 1,2,4-триазолілдіоцтової кислоти

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободянником)

Досліджено взаємодію ураніл-іона з діетил-2,2'-(1H-1,2,4-триазол-3,5-дііл)-діацетатом, отримано комплекс уранілу з 2,2'-(1H-1,2,4-триазол-3,5-дііл)-оцтовою кислотою. Комплекс досліджено шляхом ЯМР й ІЧ спектроскопії. Показано, що молекула органічного дієстеру за вказаних умов реакції гідролізує та утворює комплекс складу $\text{UO}_2^{2+} : \text{L}^{2-} = 1 : 1$, де L^{2-} — діаніон 2,2'-(1H-1,2,4-триазол-3,5-дііл)-оцтової кислоти. Припускається, що процес гідролізу каталізується ураніл-іоном.

Одним із напрямів розвитку координаційної хімії актиноїдів є розробка нових методів їх розділення, що є актуальним у контексті вивчення процесів переробки ядерного палива [1, 2]. Основний використовуваний для цього підхід ґрунтується на застосуванні полідентатних лігандів, що переводять іони металів, зокрема ураніл-іон, з водної в органічну фазу [3, 4] або, які після закріплення на поверхні адсорбенту, здатні сорбувати іони уранілу в тверду фазу [5, 6]. Для розробки нових способів визначення кількісного вмісту урану в розчинах інтерес представляють люмінесцентні [7] властивості сполук з UO_2^{2+} -іоном. Цікавими є також каталітичні властивості координаційних сполук уранілу [8, 9]. Деякі сполуки уранілу можуть зв'язувати іони лужних металів у порах кристалічної ґратки [10].

Мета дослідження — вивчення взаємодії ураніл-іона з О,N,O-донорним лігандом — етиловим естером 1,2,4-триазолілдіоцтової кислоти та встановлення будови сполук, що утворилися.

Методи дослідження. Як вихідні сполуки використовували гідразин гідрат (х. ч.) і нітрат уранілу (ч. д. а.), які є комерційно доступними, моноімідоестер маленової кислоти, дигідрозид маленової кислоти, що отримані за раніше описаними методиками [11, 12], та розчинники, що очищені за відомими підходами [13].

Синтез діетил-2,2'-(1H-1,2,4-триазол-3,5-дііл)-діацетату(HL^1). У круглодонній колбі об'ємом 0,25 л розчиняли 7 г (44,0 ммоль) моноімідоестеру маленової кислоти в 100 мл етанолу. Отриманий розчин охолоджували до 5 °С і при перемішуванні прикапували 1,4 мл

© О. В. Ващенко, Д. М. Хоменко, Р. О. Дорошук, Р. Д. Лампека, 2015

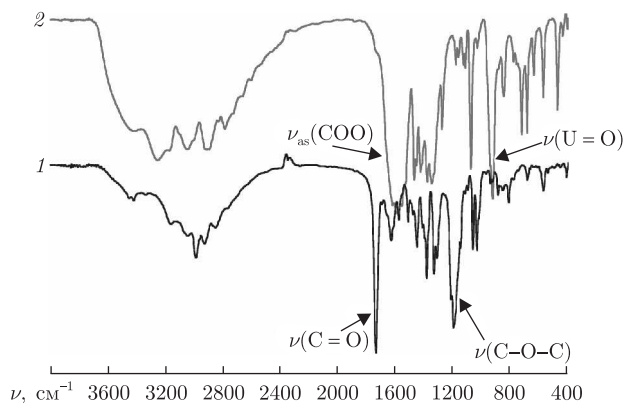


Рис. 1. ІЧ-спектри HL^1 (1) та комплексу HL^2 з ураніл-іоном (2)

(22,0 ммоль) гідразин гідрату в етанолі. Після прикапування всієї кількості гідразин гідрату реакційну суміш поступово нагрівали до кімнатної температури, після чого кип'ятили впродовж 8 год. Розчин випаровували досуха у вакуумі і перекристалізовували з толуолу. Отримані після охолодження суміші білі кристали ліганду HL^1 відфільтровували, промивали толуолом та висушували на повітрі.

Вихід: 31%. Розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$, %: С 49,79; Н 6,27; N 14,72. Знайдено, %: С 49,51; Н 6,49; N 17,62.

Синтез $(\text{UO}_2)(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})_2$: 0,201 г (0,83 ммоль) HL^1 розчиняли у 30 мл метанолу та доливали до розчину 0,353 г (0,83 ммоль) нітрату уранілу в 5 мл метанолу. Утворився прозорий розчин оранжевого кольору, з якого через 2 доби починав випадати осад жовтого кольору. Осад відфільтровували, промивали метанолом та висушували до постійної маси.

Розраховано для $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6\text{U}$, %: С 14,07; Н 2,06; N 8,57. Знайдено, %: С 14,09; Н 2,11; N 8,48.

ЯМР спектри отриманих сполук було записано на приладі "Mercury 400" фірми "Varian" при кімнатній температурі. Розчинником слугував диметилсульфоксид- d_6 (DMCO-d_6). ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400–4000 cm^{-1} записували на приладі "Spektrum BX Perkin Elmer" (таблетки KBr).

Результати та їхнє обговорення. В ІЧ-спектрах комплексу, в порівнянні зі спектром вихідного ліганду (рис. 1), спостерігається зникнення смуги поглинання валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ естерної групи при 1738 cm^{-1} та поява $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ при 1606 cm^{-1} від монодентатно координованої карбоксильної групи. Спектр комплексу характеризується появою інтенсивної смуги валентних коливань уранілу $\nu(\text{U}=\text{O})$ при 922 cm^{-1} . Крім того, в спектрі комплексу зникає смуга поглинання, зумовлена валентними та деформаційними коливаннями естерних груп $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ при 1202 cm^{-1} , що вказує на їх гідроліз у процесі комплексоутворення. Таке припущення підтверджується зникненням сигналів естерних груп у ^1H й ^{13}C ЯМР спектрах комплексу (рис. 2).

Імовірно, координаційні зв'язки з уранілом спочатку утворюють карбоксильні оксигени естерних груп і нітроген триазолу. Ураніл-іон, який є сильною кислотою Льюїса, сприяє збільшенню полярності карбонільної групи, яка при цьому піддається нуклеофільній атаці молекулою води. Можливу схему гідролізу естерних груп ілюструє рис. 3.

Утворення координаційних зв'язків з ураніл-іоном, який є сильним акцептором електронів, призводить до перерозподілу електронної густини в молекулі ліганду, що відображаєть-

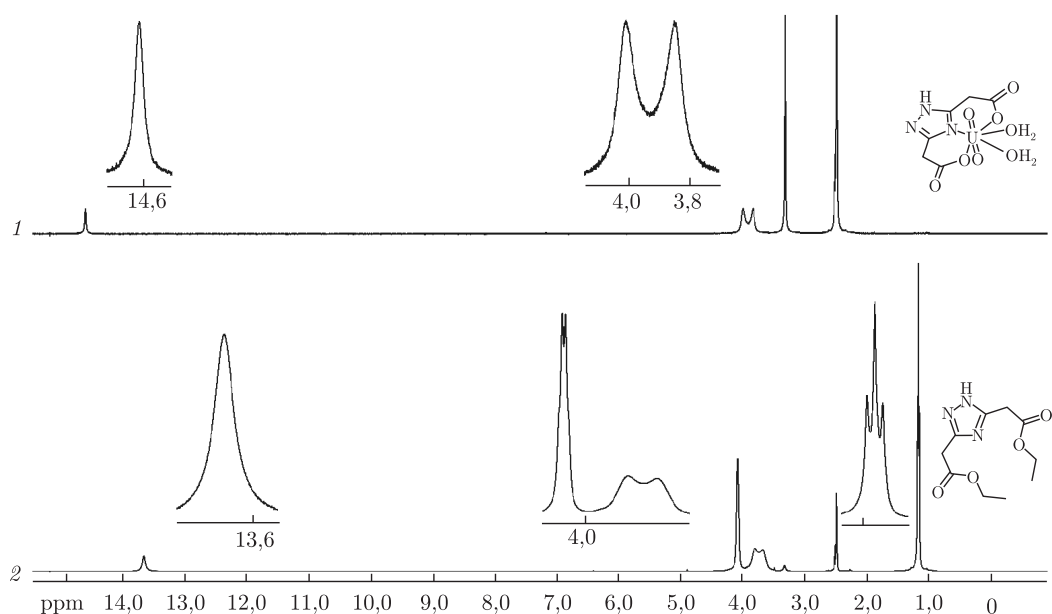


Рис. 2. ПМР-спектри комплексу HL^2 з ураніл-іоном (1) та HL^1 (2)

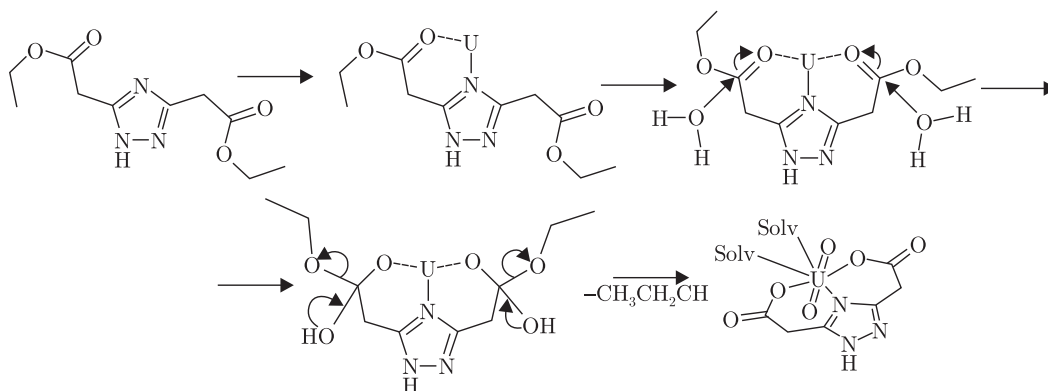


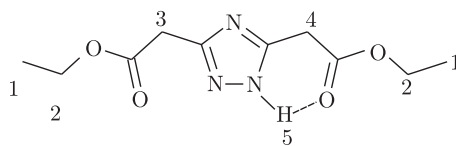
Рис. 3. Схематичне зображення процесу гідролізу естеру HL^1 під впливом іона уранілу та подальше утворення комплексу $\text{UO}_2(\text{HL}^2)$.

Для спрощення показано лише екваторіальну площину ураніл-іона

ся в ^1H ЯМР спектрах естеру HL^1 та комплексу $\text{UO}_2(\text{HL}^2)$. Так, у ПМР спектрі комплексу (див. 2 на рис. 2) сигнали метиленових груп та триазольного протону в молекулі $\text{UO}_2(\text{HL}^2)$ знаходяться в більш слабкому полі щодо молекул вихідного естеру (табл. 1). Півширина сигналу NH -групи в комплексі (13,5 Гц) є меншою порівняно з вихідним естером (25 Гц). Це можна пояснити відсутністю внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у молекулі комплексу.

Триазольний цикл має кілька таутомерних форм, де протон зв'язаний з різними атомами нітрогену (переважно з $\text{N}(1)$ і $\text{N}(2)$). У ^1H ЯМР спектрі ліганду HL^1 присутні два сигнали від протонів метиленової групи в третьому положенні при 3,69 м.ч. та протонів метиленової групи в п'ятому положенні при 3,82 м.ч. з півшириною смуг близько 40 Гц. За рахунок утворення водневого зв'язку між гідрогеном триазолу та карбонільним оксиге-

Таблиця 1. Хімічні зсуви протонів (груп протонів), м. ч.*



Сполука	1	2	3	4	5
HL ¹	1,19	4,10	3,82	3,69	13,66
(UO ₂)(HL ²)(H ₂ O) ₂	—	—	4,01	3,85	14,60

*Спектри записані в розчиннику ДМСО-d₆.

ном здійснюється стабілізація певної конформації молекули HL¹. Можливість появи такого водневого зв'язку з двома оксигенами приводить до уширення сигналів як метиленових протонів, так і сигналу NH. У молекулі комплексу UO₂(HL²) утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку є неможливим у зв'язку зі зміною геометрії органічного ліганду. Проте у спектрі ми спостерігаємо два сигнали метиленових груп при 3,85 й 4,01 м. ч. з підвищеною смуг близько 31,5 Гц. Це можна пояснити збільшенням полярності зв'язку N–H внаслідок комплексоутворення, що дає змогу формувати більш стійкі асоціати з молекулами ДМСО, уповільнюючи перехід між таутомерними формами триазолу.

Таким чином, отримані нами дані показують, що урані-іон взаємодіє з естером триазолілідіоцтової кислоти, утворюючи при цьому координаційну сполуку складу UO₂(HL²), до якої входить діаніон відповідної кислоти. Ці дані дозволяють припустити, що процес гідролізу каталізується саме ураніл-іоном, згідно з запропонованою схемою.

1. Barber P. S., Kelley S. P., Rogers R. D. Highly selective extraction of the uranyl ion with hydrophobic amidoximefunctionalized ionic liquids via η^2 coordination // RSC Adv. – 2012. – **2**. – P. 8526–8530.
2. Gordon A. E., DeVore M. A., Maynard B. A. Coordination Chemistry with f-Element Complexes for an Improved Understanding of Factors That Contribute to Extraction Selectivity // Inorg. Chem. – 2013. – **52**, No 7. – P. 3445–3458.
3. Sather A. C., Berryman O. B. Uranyl ion coordination with rigid aromatic carboxylates and structural characterization of their complexes // Chem. Commun. – 2013. – **49**. – P. 6379–6381.
4. Riisio A., Väisänen A., Sillanpää R. Uranyl Complexes of Alkyl-Bridged Ditopic Diaminotetraphenol Ligands and Their Use as Uranyl Ion Extractors // Inorg. Chem. – 2013. – **52**, No 15. – P. 8591–8600.
5. Fang Y., Wu L., Liao J. et al. Pillar[5]arene-based phosphine oxides: novel ionophores for solvent extraction separation of f-block elements from acidic media // RSC Adv. – 2013. – **3**. – P. 12376–12383.
6. Sather A. C., Berryman O. B., Rebek J. Jr Selective recognition and extraction of the uranyl ion from aqueous solutions with a recyclable chelating resin // Chem. Sci. – 2013. – **4**. – P. 3601–3605.
7. Thangavelu S. G., Andrews M. B., Pope S. J. A., Cahill C. L. Synthesis, Structures, and Luminescent Properties of Uranyl Terpyridine Aromatic Carboxylate Coordination Polymers // Inorg. Chem. – 2013. – **52**. – P. 2060–2069.
8. Camp C., Andrez J., Pecaut J., Mazzanti M. Synthesis of Electron-Rich Uranium(IV) Complexes Supported by Tridentate Schiff Base Ligands and Their Multi-Electron Redox Chemistry // Ibid. – 2013. – **52**. – P. 7078–7086.
9. Takao K., Kato M., Takao S. et al. Molecular Structure and Electrochemical Behavior of Uranyl(VI) Complex with Pentadentate Schiff Base Ligand: Prevention of Uranyl(V) Cation-Cation Interaction by Fully Chelating Equatorial Coordination Sites // Ibid. – 2010. – **49**. – P. 2349–2359.
10. Walshe A., Fang J., Maron L., Baker R. J. Ring-Opening Polymerization of Epoxides Catalyzed by Uranyl Complexes: An Experimental and Theoretical Study of the Reaction Mechanism // Ibid. – 2013. – **52**. – P. 9077–9086.
11. *Органікум*. – Москва: Мир, 1992. – **2**. – 474 с.

12. *Cremlyn R. J. W., Turner J. L. Organic // J. Chem. Soc. C. – 1970. – P. 2629–2631.*
13. *Тутце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия // Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. – Москва: Мир, 1999. – С. 649–653.*

*Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка*

Надійшло до редакції 29.10.2014

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

Исследование взаимодействия уранил-иона с этиловым эфиром 1,2,4-триазилилдиксусной кислоты

Исследовано взаимодействие уранил-иона с диэтил-2,2'-(1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)-диацетатом, получен комплекс уранила с 2,2'-(1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)-уксусной кислотой. Комплекс исследовали с помощью ЯМР и ИК спектроскопии. Показано, что молекула органического диэстера в данных условиях реакции гидролизует и образует комплекс состава $\text{UO}_2^{2+} : \text{L}^{2-} = 1 : 1$, где L^{2-} — дианион 2,2'-(1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)-уксусной кислоты. Предполагается, что процесс гидролиза катализируется уранил-ионом.

O. V. Vaschenko, D. M. Khomenko, R. O. Doroschuk, R. D. Lampeka

Study of interaction of uranyl ion with diethyl ester 2,2'-(1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)diacetate

The study of the interaction of uranyl ion with diethyl 2,2'-(1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)diacetate is undertaken, and the obtained uranyl complex with 2,2'-(1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)-diacetic acid has been studied by means of NMR and IR spectroscopy. It is shown that the initial organic ligand undergoes hydrolysis under the conditions described and forms complex $\text{UO}_2^{2+} : \text{L}^{2-} = 1 : 1$, where L^{2-} is the dianion of 2,2'-(1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)-diacetic acid. It is supposed that uranyl ions catalyze the hydrolysis process.