

Б. Захарченко, студ., Д. Хоменко, канд. хім. наук,  
Р. Дорошук, канд. хім. наук, Р. Лампека, д-р хім. наук, rostlamp@gmail.com  
КНУ ім. Тараса Шевченка

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) НА ОСНОВЕ 3-(2-ПИРИДИЛ)-5-ЦИКЛОПРОПИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойств нового координационного соединения палладия (II) с лигандом на основе 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола. Полученные соединения охарактеризованы с помощью СНН-анализа, ИК-и ПМР-спектроскопии. Строение Pd(HL)Cl<sub>2</sub> было доказано методами РСА и <sup>1</sup>Н-ЯМР. Исследования показали, что при координации происходит смещение сигналов всех протонов в слабое поле по сравнению с положением сигналов протонов в спектре "свободного" лиганда. Найдено, что после перекристаллизации, молекула диметилсульфоксида образует ассоциат с комплексом Pd (HL)Cl<sub>2</sub>.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, ПМР-спектроскопия, палладий.

B. Zakharchenko, student, D. Khomenko, PhD,  
R. Doroschuk, PhD, R. Lampeka, Dr. Sci., rostlamp@gmail.com  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### STUDY OF STRUCTURE COORDINATION COMPOUNDS PALLADIUM (II) BASED ON 3-(2-PYRIDYL)-5-CYCLOPROPYL-1,2,4-TRIAZOLE

This article describes synthesis and characterization of novel ligand, 3-(2-pyridyl)-5-cyclopropyl-1,2,4-triazole (HL) and palladium(II) complex, Pd(HL)Cl<sub>2</sub>. The crystal and molecular structure of the complex was determined by X-ray diffraction analysis. Both compounds were characterized by means of UV-VIS, IR- and <sup>1</sup>H NMR-spectroscopy.

The synthesis of ligand (HL) based on thermal cyclization of amidrazons obtained by acylation of hydrazides with imidoesters. One of the features of 1,2,4-triazoles is that they can exist in three tautomeric forms. As a result we observe doubling and tripling of signals of protons in NMR-spectra of the corresponding compounds.

On the basis of obtained ligand we synthesized coordination compound in the metal to ligand molar ratio 1 to 1 Pd(HL)Cl<sub>2</sub>: PdCl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN + HL => Pd(HL)Cl<sub>2</sub>

Added to NMR-spectra of obtained complex, compared with non coordinated ligand there is no doubling of signal of the N-H triazole proton, which is explained by stabilization of some conformation by chelation. It is necessary to highlight that after complexation protons of pyridine and triazole fragments undergo low-field shift because of decrease in electron density in the corresponding heterocyclic. The results of NMR-spectra were confirmed by the results of X-ray analysis.

It became known, that complexation process leads to increase of optical density and appearance of second maximum in a long-wave area in absorption-spectra.

Key words: 1,2,4-triazole, NMR-spectroscopy, palladium.

УДК 541.49+546.791.6-381+547.792.4

О. Ващенко, асп.,  
Д. Хоменко, канд. хім. наук,  
Р. Дорошук, канд. хім. наук,  
Р. Лампека, д-р хім. наук, rostlamp@gmail.com  
КНУ імені Тараса Шевченка

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ УРАНІЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ З ДІАНІОНОМ 3,3'-(2,2'-ДИГІДРОКСИФЕНІЛ)-ДИ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Синтезовано новий ліганд 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазол (H<sub>4</sub>L), на основі якого отримано комплекс з ураніліоном складу UO<sub>2</sub>(H<sub>4</sub>L). Отримані сполуки були проаналізовані за допомогою ЯМР спектроскопії. Молекулярна та кристалічна будова комплексу була підтверджена методом РСА.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, ПМР-спектроскопія, ураніл-іон, рентгеноструктурний аналіз.

**Вступ.** Важливим напрямком розвитку хімії урану є розробка нових методик виділення його з сумішей, що є головною проблемою переробки відходів ядерної енергетики [1, 2]. Використання полідентатних гідрофобних лігандів дозволяє екстрагувати ураніл-йон з водних розчинів у органічну фазу [3]. Відповідні ліганди також можуть бути закріплені на поверхні адсорбенту, осаджуючи на ній йони уранілу [4]. Дослідження люмінесцентних [5, 6] властивостей сполук уранілу дозволяє розроблювати на їх основі нові методи якісного і кількісного аналізу вмісту урану в розчинах. Також є публікації, і яких доповідається про можливість використанні комплексів уранілу в якості каталізаторів [7, 8] та як адсорбенти, селективні до іонів літію [9].

**Об'єкти та методи дослідження.** У якості вихідних речовин для отримання ліганду та комплексу було використано імідоестер саліцилової кислоти, гідрозид саліцилової та дигідрозид маленової кислот, які отримані за раніше описаними методиками [10–12], нітрат уранілу (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (ч.д.а), та розчинники, що були очищені за відомими підходами [13].

**Синтез 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазолу (H<sub>4</sub>L).** В колбу на 100 мл помістили 6,06 г (0,0325 моль) імідоестеру саліцилової кислоти, прилили 50 мл метанолу та 5,25 мл (0,0374 моль) триетиламіну. Після повного розчи-

нення імідоестеру до розчину присипали 2,14 г (0,0163 ммоль) дигідрозид маленової кислоти. Утворену суміш кип'ятили 18 год. та після її охолодження утворений осад відфільтрували, промивали 3 рази метанолом (по 10 мл) та висушували. Маса H<sub>4</sub>L: 3,74 г, вихід: 86,18%. Розраховано для C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>U (%): C, 61,07; H, 4,22; N, 25,14. Знайдено: C, 61,23; H, 4,19; N, 24,98.

**Синтез [UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)(CH<sub>3</sub>OH)].** В круглодонну колбу ємністю 50 мл засипали 0,1 г (0,0023 моль) (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O і 0,07 г (0,0023 моль) H<sub>4</sub>L, залили 30 мл метанолу. Реакційну суміш кип'ятили 30 хвилин (до повного розчинення реагентів) та відфільтрували гарячим, щоб очистити розчин від механічних домішок. Колір розчину змінюється з жовтого на помаранчево-червоний. З часом метанол випаровується і починають випадати оранжеві кристали, які відфільтрували, двічі промивали метанолом та висушували до постійної маси. Вихід 68%. Розраховано для C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>U (%): C, 34,08; H, 2,54; N, 13,25. Знайдено: C, 31,81; H, 2,54; N, 13,03.

Зразки монокристалів [UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)(DMF)]·3DMF для рентгеноструктурного аналізу були отримані шляхом перекристалізації [UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)(CH<sub>3</sub>OH)] з мінімальної кількості диметилформаміду.

ПМР-спектри отриманих сполук були записані на приладі "Mercury 400" фірми Varian при кімнатній тем-

пературі. Як розчинник був використаний DMSO-d<sub>6</sub>. ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400–4000 см<sup>-1</sup> були записані на приладі Spektrum BX Perkin Elmer (таблетки KBr). Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічної структури було отримано на автодифрактометрі Bruker Apex II CCD. Усі розрахунки виконані за програмою SHELX [14,15].

**Результати та їх обговорення.** При проходженні процесу комплексоутворення відбувається депротонування гідроксильних груп оксифенільного кільця, оскільки у ПМР-спектрі комплексу їх сигнали зникають (рис. 1). Утворення координаційних зв'язків з ураніл-йонем призводить також до перерозподілу електронної густини в молекулі ліганду. Так, сигнал протону триазо-

льного кільця зсувується, в порівнянні з некоординованим лігандом, та зазнає зміщення на 0,83 м.д. у слабке поле. Це може свідчити про зменшення на ньому електронної густини та стабілізацію таутомерної форми, де атомом гідрогену зв'язаний з атомом N1. Слабокільного зсуву зазнають також протони Н<sup>2</sup> і Н<sup>4</sup>, що пов'язано з перенесенням електронної густини з бензолного циклу на ураніл-йон. При цьому найменшого впливу ураніл-йонем зазнає Н<sup>3</sup>, який також за рахунок везомерного ефекту депротонованої гідроксильної групи зазнає зсуву 0,34 м.д. в сильне поле (табл. 1). Також у спектрі комплексу присутні сигнали від протонів молекул диметилформаміду (при 2,74 і 2,89 від метильних груп, та при 7,96 м.д. від протону біля карбонільної групи).

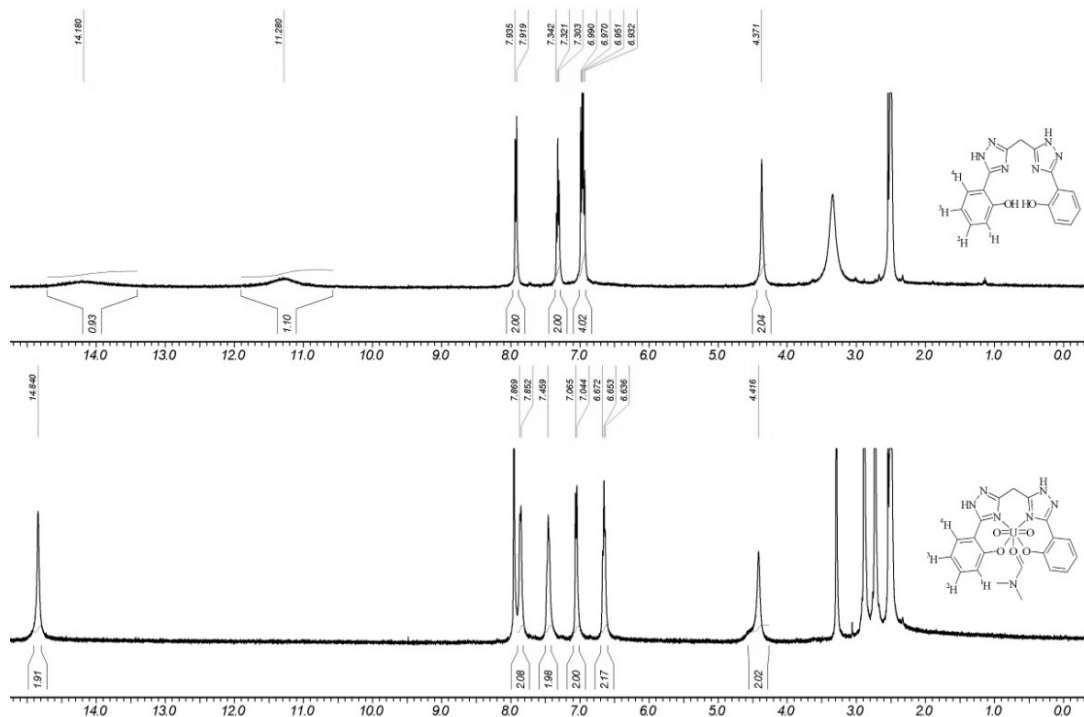


Рис. 1. ПМР-спектри H<sub>4</sub>L та його комплексу з ураніл-йонем [UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)(DMF)]·3DMF

Таблиця 1

Хімічні зсуви протонів (груп протонів), м.д.\*

Сполука	ОН	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	NH	CH <sub>2</sub>
H <sub>4</sub> L	11,27	7,91	7,39	6,99	7,00	14,18	4,32
[UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L)(DMF)]·3DMF	-	7,87	7,46	6,65	7,04	14,84	4,42

\* записано в DMSO-d<sub>6</sub>

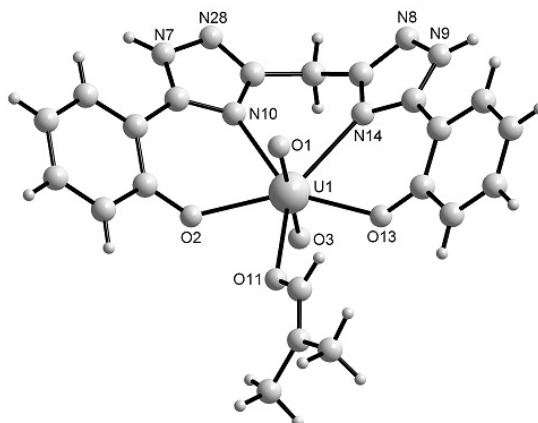
Рентгеноструктурне дослідження [UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)(DMF)]·3DMF показало, що ураніл-йон має пентагонально-біпірамідальну геометрію координаційного оточення (рис. 2). Донорні атоми оксигену і нітрогену ліганду та диметилформаміду знаходяться в одній площині, кути між ними становлять 70–74° (табл. 2), атоми оксигену уранілу займають вершини піраміди. Атоми оксигену гідроксифенільних груп знаходяться

на відстані 2,228 Å, на трохи більшій відстані розташовується оксиген координованої молекули розчинника. Атоми нітрогену триазольних груп зв'язані з ураніл-йонем значно слабше, і знаходяться на відстані 2,56 Å. Більш короткий зв'язок між депротонованими оксигенами фенільних груп та йоном уранілу можна пояснити за рахунок утворення між ними ковалентних зв'язків.

Таблиця 2

Основні довжини зв'язків (Å) та кути (°) в структурі комплексу [UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)(DMF)]·3DMF

U-O1	1,782	O1-U-O3	178,85	O3-U-N10	91,89
U-O3	1,791	O1-U-O13	91,58	O13-U-N10	140,82
U-O13	2,228	O3-U-O13	89,46	O2-U-N10	69,64
U-O2	2,291	O1-U-O2	93,03	O11-U-N10	143,20
U-O11	2,424	O3-U-O2	86,31	O1-U-N14	86,48
U-N10	2,558	O13-U-O2	149,44	O3-U-N14	93,42
U-N14	2,563	O1-U-O11	89,41	O13-U-N14	70,26
		O3-U-O11	91,32	O2-U-N14	140,18
		O13-U-O11	75,85	O11-U-N14	145,71
		O2-U-O11	74,01	N10-U-N14	70,57
		O1-U-N10	86,99		

Рис. 2. Будова комплексу  $[UO_2(H_2L)(DMF)] \cdot 3DMF$ 

Хоча і всі донорні атоми знаходяться в одній площині, сама молекула ліганду не є плоскою. Метиленова ланка, що з'єднує два триазольні цикли, знаходиться на висоті 1 Å над площиною координаційних зв'язків. Самі ж триазольні групи знаходяться під кутом  $135,9^\circ$  одна до одної. Триазольна і оксифенільна групи знаходяться під кутом  $21,5^\circ$ .

Стабілізація кристалічної ґратки відбувається за рахунок утворення сильних направлених водневих зв'язків між протоном триазольної групи та оксигеном оксифенільної, відстань між ними становить 1,92 Å. Також окрім координованої молекули розчинника у структурі на формульну одиницю речовини відповідає ще три молекули диметилформаміду, які знаходяться в порожнинах кристалічної решітки.

#### Список використаних джерел

1. Barber P. S., Rogers R. D. RSC Advances, 2012, 2, 8526–8530.
2. Gorden A.E.V., DeVore M.A., Maynard B. A. Inorg. Chem., 2013, 52 (7), 3445–3458.
3. Riisio A., Väisänen A., Sillanpää R. Inorg. Chem., 2013, 52 (15), 8591–8600.

4. Sather A.C., Berryman O.B., Rebek J. Jr. Chem. Sci., 2013, 4, 3601–3605.
5. Thangavelu S.G., Andrews M.B., Pope S.J.A., Cahill C.L. Inorg. Chem., 2013, 52, 2060–2069.
6. Kuntic V.S., Malesev D.L., Radovic Z.V., Kosanic M.M. J. Agri. Food Chem., 1998, 46, 5139–5142.
7. Camp C., Andrez J., Pecaut J., Mazzanti M. Inorg. Chem., 2013, 52, 7078–7086.
8. Takao K., Kato M., Takao S. Inorg. Chem., 2010, 49, 2349–2359.
9. Cametti M., Ilander L., Rissanen K. Inorg. Chem., 2009, 48, 8632–8637.
10. Органикум: Т. 2. М.: Мир, 1992, 474 с. Organikum. Vol. 2. Moscow: Mir, 474 p. (in Russian).
11. Volovelskii L.N., Knorozova G.V. Russ. J. Gen. Chem., 1964, 34, 343–347.
12. Stoss P. Chem. Ber., 1978, 111, 314–319.
13. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999, 704 с. Titce L., Ajher T. Preparative organic chemistry. Reactions and Synthesis practicum in Organic Chemistry and Research Laboratory. Moscow, Mir, 1999, 704 p. (in Russian).
14. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data, University of Göttingen, Germany, 1996.
15. Carruthers J.R., Watkin D.J. Acta Crystallogr. A, 1979, 35, 698–699.

Надійшла до редколегії 18.02.15

А. Ващенко, асп., Д. Хоменко, канд. хим. наук,  
Р. Дорошук, канд. хим. наук, Р. Лампека д-р хим. наук, rostlamp@gmail.com  
КНУ им. Тараса Шевченко, Киев

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА С ДИАНИОНОМ 3,3'-(2,2'-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)-ДИ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Синтезирован новый лиганд 3,3'-(2,2'-дигидроксифенил)-ди-1,2,4-триазол ( $H_2L$ ), на основе которого получено комплекс с уранильным составом  $UO_2(H_2L)$ . Полученные соединения были проанализированы с помощью ЯМР спектроскопии. Молекулярное и кристаллическое строение комплекса было подтверждено методом РСА.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, ПМР-спектроскопия, уранил-ион, рентгеноструктурный анализ.

O. Vashchenko, PhD-Student, D. Khomenko, PhD,  
R. Doroshuk, PhD, R. Lampeka, Dr. Sci., rostlamp@gmail.com  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SYNTHESIS AND STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS OF URANYL ION WITH DIANION 3,3'-(2,2'-DYHYDROXYPHENYL)-DI-1,2,4-TRIAZOLE

Synthesis and design of new ligands are very important for selective uranium extraction from nuclear waste and for the determination of its microquantities. For this reason, we synthesized 3,3'-(2,2'-dyhydroxyphenyl)-di-1,2,4-triazole ( $H_2L$ ), as a model of 1,2,4-triazole containing ligands eligible for practical use, and coordination compound  $UO_2(H_2L)Solv$  as well.

3,3'-(2,2'-dyhydroxyphenyl)-di-1,2,4-triazole was obtained by acylation of malonic acid hydrazide with salicylic acid iminoester in methanol solution and following intermolecular cyclization of the acylamidrazone. Obtained ligand formed neutral coordination compound with uranyl ion  $UO_2(H_2L)Solv$  in metal to ligand molar ratio  $M:L = 1:1$ .

Crystal and molecular structure of the  $UO_2(H_2L)Solv$  was determined by X-ray diffraction analysis. It was found that equatorial position of uranium are occupied by tetradentate coordinated ligand and one molecule of DMF. Coordination polyhedron of uranyl is a pentagonal bipyramid. Ligand comprised in complex as dianion ( $H_2L^{2-}$ ) due to deprotonation of hydroxy groups, while triazole rings remain in acidic form. Angle between planes of the phenyl and triazole rings is  $21.5^\circ$ , and angle between triazole heterocycles planes are  $137^\circ$ . The investigation of complex in solution was provided by means of NMR spectroscopy. Low-field shift of signals of protons  $H^1$ ,  $H^2$ ,  $H^4$  and hydrogen of triazole, strong-field shift of signal proton  $H^3$  in NMR spectra shows that  $UO_2(H_2L)$  is stable in dimethylsulfoxide solution.

Keywords: 1,2,4-triazole, NMR-spectroscopy, uranyl ion, X-ray diffraction.