

УДК 546.791.6-381+547.792.4

О. Ващенко, асп.  
alexvashchenko@ukr.net;

І. Росомаха, студ.;

Д. Хоменко, канд. хім. наук;

Р. Дорошук, канд. хім. наук;

Р. Лампека, д-р хім. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ УРАНІЛ-ІОНУ З ЕСТЕРАМИ 3-ГІДРОКСИМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛІЛОЦТОВИХ КИСЛОТ

Описано методики синтезу нових похідних 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот та продуктів їх взаємодії з ураніл-іоном. Встановлено, що комплекси  $[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$  та  $[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$  біядерні, ліганди координуються за рахунок нітрогенів триазолу, карбоксильної групи та бідентатно-місткового кисню гідроксиметилу. Показано, що естери  $H_2L^1$  та  $H_3L^2$  в присутності ацетату уранілу гідролізують, утворюючи комплекси відповідних карбонових кислот  $H_3L^1$  та  $H_4L^2$ , запропоновано схему даного процесу.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, ураніл-іон, гідроліз, ІЧ спектроскопія, ЯМР спектроскопія

**Вступ.** Вивчення координаційної хімії ураніл-іону з органічними лігандами важливе з декількох причин. Зокрема, використання таких лігандів дозволяє визначати вміст ураніл-іону за допомогою методик, що базуються на флуоресцентних [1] та інших спектральних характеристиках відповідних комплексів [2]. Координаційні сполуки уранілу з чотиридентатними лігандами, що містять в екваторіальній площині лабільні монодентатні ліганди, здатні активувати органічні субстрати в реакціях перенесення ацильних груп [3], приєднанні тіолів до циклічних та нециклічних енонів [4], метилвінілкетону до  $\beta$ -кетостерів [5], тощо. Окрім того, здатність рухливих молекул розчинників в координаційній сфері уранілу замінюватися на інші ліганди, робить можливим використання комплексів ураніл-іону як сенсорів фторид, гідрофосфат аніонів та деяких нуклеозидів [6, 7]. Синтез та дослідження властивостей нових координаційних сполук ураніл-іону дозволяє очікувати більш ефективних методів регенерації урану з відходів ядерної промисловості. Цей напрямок значною мірою забезпечується використанням полідентатних екстрагентів, які селективно координують ураніл-іон [8–10]. Головні вимоги, що висуваються до екстрагентів – здатність утворювати з ураніл-іоном нейтральні комплекси та витіснити з координаційної сфери уранілу здатні молекули розчинників. Зокрема, хорошою здатністю до екстракції ураніл-іону показали азотмінові O,N-донорні ліганди [9, 10], що здатні утворювати з ураніл-іоном біядерні комплекси. Стабільні в розчинах ДМСО комплексні сполуки з ураніл-іоном здатні також утворювати O,N<sub>x</sub>O-донорні ліганди – похідні 1,2,4-триазолів [11, 12]. Зважаючи на це, нами було отримано комплексні сполуки уранілу з 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтовими кислотами та досліджено їх фізико-хімічні властивості.

**Об'єкти та методи дослідження.** Як вихідні сполуки для синтезу органічних лігандів було використано гідрозин гідрат ("ч"), гідрозид гліколевої та іміноестер ціаноцтової кислот, що були отримані відповідно до відомих методик [13, 14]. Для синтезу координаційних сполук уранілу було використано  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ("чда"). Використані розчинники (метанол, етанол) попередньо очищували та осушували за стандартними методиками [15].

ІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук проводилося з використанням спектрометра "Spectrum BX Perkin Elmer" в діапазоні 400–4000  $cm^{-1}$  у таблетках KBr. ЯМР-спектри отриманих сполук реєстрували в розчині ДМСO-d<sub>6</sub> за допомогою спектрометра "Mercury 400" фірми Varian. Як стандарт для відліку хімічних зсувів використовували сигнал залишкових протонів ДМСO ( $\delta = 2,503$  м.ч. [16]).

**Синтез етилового естеру 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти ( $H_2L^1$ ).** До розчину 18,0 г (113 ммоль) моноіміноестеру малінової кислоти в 100 мл етанолу додавали 9,0 г (100 ммоль) гідрозиду гліколевої кислоти і суміш кип'ятили впродовж 6 год. Отриманий розчин упарювали, а залишок перекристалізували зі 100 мл ацетонітрилу. Вихід: 16 г (86 %). Т. пл. 87–89°C. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, м.ч.: 1,18 (3H, т,  $CH_2CH_3$ ); 3,65 (2H, с,  $CH_2$ ); 4,08 (2H, к,  $CH_2CH_3$ ); 4,54 (2H, с,  $CH_2OH$ ); 5,67 (1H, с,  $CH_2OH$ ); 13,68 (1H, с, NH).. Основні смуги ІЧ спектру ( $cm^{-1}$ ): 3485, 1717, 1443, 1404, 1366, 1071. Розраховано для C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(%): C, 45,4; H, 5,99; N, 22,69. Знайдено: C, 45,45; H, 5,92; N, 22,6.

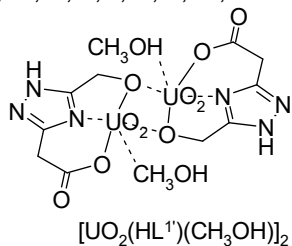
**Синтез гідрозиду 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти.** Суміш 5 г (0,027 моль) естеру  $H_2L^1$  та 1,4 мл (0,027 моль) гідрозин гідрату в 100 мл метанолу кип'ятили впродовж 16 годин. Утворений осад гідрозиду відфільтровували, промивали 3 рази метанолом (по 10 мл) та висушували на повітрі. Вихід: 3,9 г (84%). Т. пл. = 182°C. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, м.ч.: 3,45 (2H, с,  $CH_2$ ); 4,22 (2H, с,  $NHNH_2$ ); 4,47 (2H, с,  $CH_2$ ); 5,37 (1H, с, OH); 9,15 (1H,  $NHNH_2$ ); 13,38 (1H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру ( $cm^{-1}$ ): 3287, 1665, 1456, 1496, 1400, 1259, 1030. Розраховано для C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(%): C, 35,09; H, 5,30; N, 40,92. Знайдено: C, 35,14; H, 5,22; N, 40,81.

**Синтез етилового естеру 2-(5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл)оцтової кислоти ( $H_3L^2$ ).** Суміш 3,5 г (0,02 моль) іміноестеру малінової кислоти та 3 г (0,017 моль) гідрозиду 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти у 100 мл етанолу кип'ятили впродовж 24 годин. Утворений осад  $H_3L^2$  відфільтровували, промивали 3 рази етанолом (по 10 мл) та висушували на повітрі. Вихід: 4,85 г (91%). Т. пл. = 174°C. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР,  $\delta$  м.ч.: 1,18 (3H, т,  $CH_2CH_3$ ); 3,70 (2H, с,  $CH_2$ ); 4,04 (2H, с,  $CH_2$ ); 4,20 (2H, к,  $CH_2CH_3$ ); 4,48 (2H, с,  $CH_2OH$ ); 5,65 (1H, с,  $CH_2OH$ ); 13,62 (2H, т, NH). Основні смуги ІЧ спектру ( $cm^{-1}$ ): 3481, 3146, 3000, 1726, 1559, 1508, 1449, 1377, 1326, 1216, 1136, 1136, 1071, 866. Розраховано для C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>(%): C, 45,11; H, 5,3; N, 31,56. Знайдено: C, 45,15; H, 5,27; N, 22,54.

**Синтез  $[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$ .** До розчину 344 мг (8 ммоль)  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  в 10 мл метанолу приливали розчин 150 мг (8 ммоль) ліганду в 20 мл метанолу. З утвореного прозорого розчину при стоянні протягом двох днів випадали жовті кристали, які відфільтрували, промивали метанолом та висушили на повітрі до постійної маси. Вихід 197 мг (61%). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, м.ч.: 4,35 (2H, с,  $CH_2$ ); 7,23 (2H, с,  $CH_2$ ); 14,70 (1H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру ( $cm^{-1}$ ): 1590, 1539, 1463, 1417, 1383, 1033, 923. Розраховано для

$C_{12}H_{18}N_6O_{10}U_2$ (%): С, 16,33; Н, 2,05; N, 9,52. Знайдено: С, 16,39; Н, 2,08; N, 9,48.

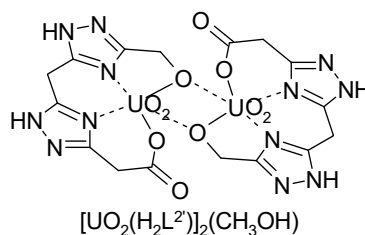
**Синтез  $[UO_2(HL^2)]_2(CH_3OH)$ .** До розчину 239 мг (5,6 ммоль)  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  в 10 мл метанолу приливали розчин 150 мг (5,6 ммоль) ліганду в 20 мл метанолу. З утвореного прозорого розчину при стоянні протягом двох днів випали жовті кристали, які відфільтрували, промили метанолом та висушили на повітрі до постійної маси. Вихід 173 мг (67%). Спектр  $^1H$  ЯМР, м.ч.: 4,22 (2H, с,  $CH_2$ ); 4,96 (2H, с,  $CH_2$ ); 7,46 (2H, с,  $CH_2$ ); 15,04 (1H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру ( $cm^{-1}$ ): 1472, 1451, 1414, 1389, 1608, 1014, 920. Розраховано для  $C_{16}H_{20}N_{12}O_{10}U_2$ (%): С, 18,91; Н, 1,98; N, 16,34. Знайдено: С, 18,99; Н, 1,92; N, 16,28.



Утворення комплексів 3-гідроксиметил-1,2,4-триазол-5-карбонових кислот підтверджується зникненням в ІЧ спектрах інтенсивної смуги поглинання  $\nu(C=O)$  естеру при  $1710-1717\text{ cm}^{-1}$ , та появою інтенсивних смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням  $\nu(COO^-)$  карбонових кислот в області  $1590-1608\text{ cm}^{-1}$  (рис. 1). Присутність катіону  $UO_2^{2+}$  в складі комплексів  $[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$  та  $[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$  підтверджується наявністю смуги поглинання валентних коливань

**Результати та їх обговорення.** Для синтезу координаційних сполук  $[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$  та  $[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$  було використано ацетат уранілу, оскільки попередні дослідження показали, що присутність у реакційній суміші сильних кислот, що утворюються в процесі утворення комплексів з інших солей, зокрема нітрату уранілу, заважає координації гідроксильної групи в депротонованому вигляді [17].

Нами було встановлено, що взаємодія естерів  $H_2L^1$  та  $H_2L^2$  з ураніл-іоном призводить до утворення біядерних комплексів з відповідними карбоновими кислотами  $H_2L^1$  та  $H_2L^2$  наступної будови:



$\nu(U=O)$  в області  $920-923\text{ cm}^{-1}$ . Інтенсивна смуга поглинання зв'язку  $\nu(C-O)$  гідроксиметилу при  $1060-1071\text{ cm}^{-1}$  у спектрах комплексів зміщується у низькочастотну ділянку (табл. 1), та знаходиться при  $1021-1057\text{ cm}^{-1}$ , що характерно для координованої гідроксильної групи [18]. Про депротонування гідроксильної групи гідроксиметилу в комплексах уранілу свідчить відсутність смуги валентних коливань  $\nu(O-H)$  при  $3485\text{ cm}^{-1}$ .

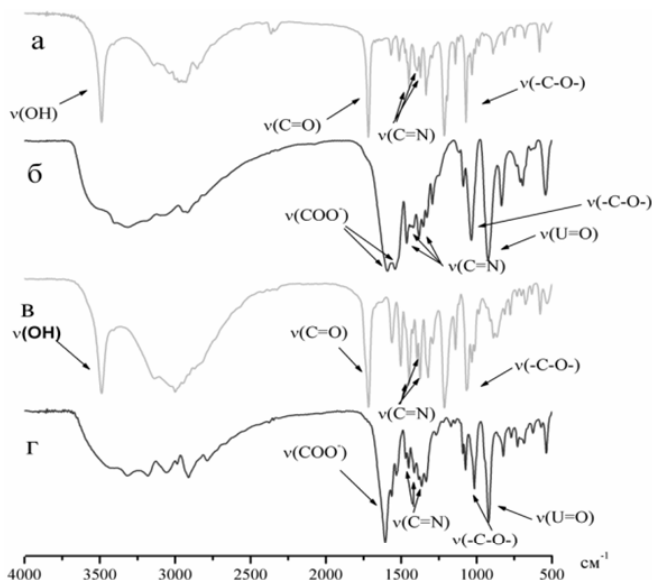


Рис. 1. ІЧ-спектри естерів  $H_2L^1$  (а) та  $H_3L^2$  (в) та комплексів  $[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$  (б) та  $[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$  (г)

Таблиця 1

Основні частоти ІЧ спектрів сполук $H_2L^1$ , $H_3L^2$ та отриманих на їх основі комплексів, $cm^{-1}$						
Сполука	$\nu$ (триазол)	$\nu$ (C-O)	$\nu$ (OH)	$\nu$ (OCO)	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (COO)
$H_2L^1$	1443, 1404, 1366	1071	3485	1216	1717	-
$H_3L^2$	1468, 1447, 1414, 1385	1060	3485	1216	1710	-
$[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$	1463, 1417, 1383	1021	-	-	-	1590
$[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$	1472, 1451, 1414, 1389	1057	-	-	-	1608

В  $^1H$  ЯМР спектрах комплексів  $[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$  та  $[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$  сигнал протону, що відповідає ОН групі, відсутній (табл. 2), що добре узгоджується з даними ІЧ спектрів та свідчить про утворення зв'язку метал-оксиген. Дуже сильного зсуву в слабе поле на 3,1–3,3 м.ч. зазнають сигнали протонів метиленової групи гідроксиметилу, що, ймовірно, пов'язано з силь-

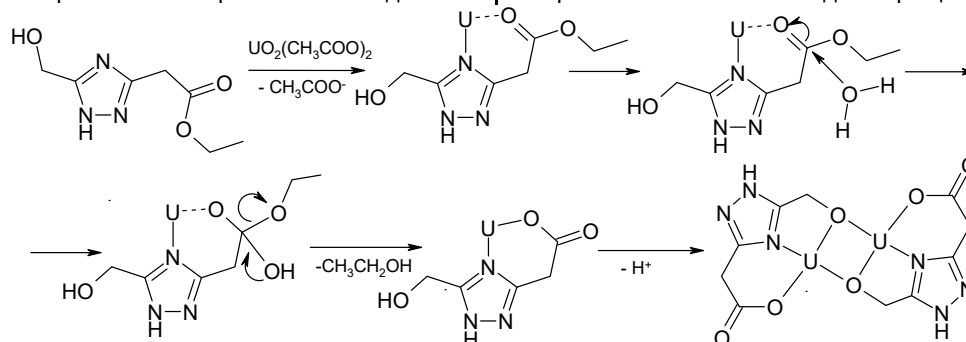
ним елетроакцепторним впливом двох іонів уранілу, які бідентатно-містково координовані депротонованою гідроксильною групою. Слабокільного зсуву на 1,0–1,4 м.ч. зазнає сигнал протону NH групи триазольного кільця. Сигнали протонів гідроксиметилу в області 7–7,5 м.ч. можуть свідчити про стабільність біядерних комплексів в розчині ДМСО.

Таблиця 2

Дані $^1\text{H}$ ЯМР спектрів сполук $\text{H}_2\text{L}^1$ , $\text{H}_3\text{L}^2$ та комплексів уранілу з відповідними кислотами						
Сполука	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2$	$\text{NH}$
$\text{H}_2\text{L}^1$	1,18	4,54	5,67	4,10	3,65	13,68
$\text{H}_3\text{L}^2$	1,18	4,52	5,65	4,10	3,64 3,82	13,68
$[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$	-	-	-	7,23	4,35	14,70
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)]_2(\text{CH}_3\text{OH})$	-	-	-	7,46	4,22 4,96	15,04

Варто зазначити, що про гідроліз естерної групи лігандів під впливом координації ураніл-іоном та утворення комплексів відповідних карбонових кислот свідчить також відсутність сигналів групи  $-\text{C}_2\text{H}_5$  в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ . Проходження процесу гідролізу естерних груп вже раніше спостерігалось нами для ес-

теру 2-гідроксифеніл-1,2,4-триазолілоцтової [11] та диестеру 1,2,4-триазолілдиоцтової [12] кислот, і на основі цих даних нами було запропоновано наступну схему взаємодії ураніл-іону з етиловими естерами 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот (на прикладі естеру  $\text{H}_2\text{L}^1$ ; окиснені уранілу та координовані молекули розчинника не показані для спрощення схеми):



Ми вважаємо, що координація ураніл-іоном атома кисню карбонільної групи естеру сприяє нуклеофільній атаці молекулою води атома карбону естерної групи. Присутні в розчині ацетат-іони виступають при цьому акцепторами протонів гідроксильних груп моноядерних комплексних частинок, сприяючи формуванню біядерного комплексу.

Таким чином, нами описано методики синтезу нових похідних 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот, та продуктів їх взаємодії з ураніл-іоном. Встановлено, що естери  $\text{H}_2\text{L}^1$  та  $\text{H}_3\text{L}^2$  в присутності ацетату уранілу гідролізують, утворюючи комплекси відповідних карбонових кислот  $\text{H}_3\text{L}^1$  та  $\text{H}_4\text{L}^2$ , запропоновано схему даного процесу. Синтезовані органічні сполуки та комплекси уранілу було досліджено за допомогою ІЧ та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії, елементного аналізу. За допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопічних досліджень комплексів  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$  та  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)]_2(\text{CH}_3\text{OH})$  було показано, що комплекси біядерні, ліганди координуються за рахунок нітрогенів триазолу, карбоксильної групи та бідентатно-місткового кисню гідроксиметилу.

#### Список використаних джерел

- Kumar S., Maji S., Joseph M., Sankaran K. Spectrochim. Acta, Part A, 2015, 138, 509–516.
- Kuntic V.S., Males'ev D.L., Radovic Z.V., Kosanic M.M. J. Agric. Food Chem., 1998, 46, 5139–5142.
- Van axel Castelli V., Cacciapaglia R., Chiosos G., van Veggel F.C.J.M., Mandolini L., Reinhoudt D.N. Inorg. Chim. Acta, 1996, 246, 181–193.

- Van axel Castelli V., Dalla Cort A., Mandolini L., Reinhoudt D.N., Schiaffino L. Eur. J. Org. Chem., 2003, 627–633.
- Cort A.D., Mandolini L., Schiaffino L. J. Org. Chem., 2008, 73, 9439–9442.
- Cort A.D., Forte G., Schiaffino L. J. Org. Chem., 2011, 76, 7569–7572.
- Ion A.C., Ion I., Antonisse M.M.G., Snelink-Rel B.H.M., Reinhoudt D.N. Russ. J. Gen. Chem., 2001, 71, 159–161.
- Sessler J.L., Melfi P.J., Pantos G.D., Coord. Chem. Rev., 2006, 250, 816–843.
- Bharara M.S., Strawbridge K., Vilesek J.Z., Bray T.H., Gorden A.E.V. Inorg. Chem., 2007, 46, 8309–8315.
- Bharara M.S., Hefin K., Tonks S., Strawbridge K.L., Gorden A.E.V. Dalton Trans., 2008, 2966–2973.
- Khomenko D.M., Doroshchuk R.O., Vashchenko O.V., Lampeka R.D. Ukrainskii himicheskii zhurnal, 2014, 80(12), 83–86.
- Вашченко О.В., Хоменко Д.М., Дорошчук Р.О., Лампека Р.Д. Доповіді НАН України, 2015, 4, 99–104.
- Vashchenko O. V., Khomenko D. M., Doroshchuk R. O., Lampeka R. D. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr., 2015, 4, 99–104.
- Volovelskii L.N., Knorozova G.V. J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 1964, 34, 343–349.
- Clickman S.A., Cope A.C. J. Am. Chem. Soc. 1945, 67(6), 1012–1016.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976, 541 с.
- Gordon A., Ford R. The chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references, Moscow, Mir, 1976, 541 p.
- Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. J. Org. Chem., 1997, 62(21), 7512–7515.
- Vashchenko O.V., Khomenko D.M., Doroshchuk R.O., Severynovska O.V., Starova V.S., Trachevsky V.V., Lampeka R.D. Theoretical and Experimental Chemistry, 2016, 52(1), 38–43.
- Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A, 6th edition, New York, JohnWiley& Sons, 2009, 432 p.

Надійшла до редколегії 18.07.16

А. Ващенко, асп.  
alexvashchenko@ukr.net,  
И. Росомаха, студ.  
Д. Хоменко, канд. хим. наук  
Р. Дорошчук, канд. хим. наук,  
Р. Лампека д-р хим. наук,  
КНУ имени Тараса Шевченка, Киев

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УРАНИЛ-ИОНА С ЭСТЕРАМИ 3-ГИДРОКСИМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Описаны методики синтеза новых производных 3-гидроксиметил-1,2,4-триазолилукусных кислот и продуктов их взаимодействия с уранил-ионом. Показано, что эфиры  $\text{H}_2\text{L}^1$  и  $\text{H}_3\text{L}^2$  в присутствии ацетата уранила гидролизуют, образуя комплексы соответствующих карбоновых кислот  $\text{H}_3\text{L}^1$  и  $\text{H}_4\text{L}^2$ , предложена схема данного процесса. На основании данных  $^1\text{H}$  ЯМР и ИК спектроскопии предложено биядерное строение комплексов  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$  и  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ , в которых лиганды координируются за счет атома азота триазола, карбоксильной группы и бидентатно-мостикового кислорода гидроксиметилу.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, уранил-ион, гидролиз, ИК спектроскопия, ЯМР спектроскопия

O. Vashchenko, PhD-Student  
alexvashchenko@ukr.net,  
I. Rosomaha, Student,  
D. Khomenko, PhD,  
R. Doroshuk, PhD,  
R. Lampeka, Dr. Sci.,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### STUDY OF THE URANYL ION INTERACTION WITH 3-HYDROXYMETHYL-1,2,4-TRIAZOLYLACETIC ACID ESTERS

The synthesis of new derivatives of 3-hydroxymethyl-1,2,4-triazolylacetic acids were described as well as the products of their interaction with uranyl ion. It was shown that 3-hydroxymethyl-1,2,4-triazolylacetic acid esters undergo an hydrolysis in the presence of uranyl ions and form the uranyl complexes with corresponding acids. The composition and structure of obtained compounds were determined by IR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and elemental analysis. Complexes  $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  and  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  have dinuclear structure and are stable in DMSO solution. The triazole nitrogen, the oxygen of carboxyl group and the hydroxymethyl oxygen take part in bond formation between uranyl ions and organic ligands. The disappearance in the IR spectra intense band  $\nu(\text{C}=\text{O})$  from esters at  $1710\text{--}1717\text{ cm}^{-1}$ , and the appearance of the intensive stretching vibration bands  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  from carboxylic acids at  $1590\text{--}1608\text{ cm}^{-1}$  confirmed formation of complexes with acids  $\text{H}_2\text{L}^1$  and  $\text{H}_2\text{L}^2$ . In the spectra of the complexes an intense absorption band of  $\nu(\text{C}-\text{O})$  of hydroxymethyl fragment shifts in the low-frequency field from  $1060\text{--}1071\text{ cm}^{-1}$  to  $1021\text{--}1057\text{ cm}^{-1}$ , that is typical for coordinated hydroxyl group. Furthermore in the spectra of the complexes the band  $\nu(\text{O}-\text{H})$  at  $3485\text{ cm}^{-1}$  disappears indicating the deprotonation of the hydroxyl group. The scheme of the interaction between the esters  $\text{H}_2\text{L}^1$  and  $\text{H}_2\text{L}^2$  and uranyl ion was proposed. In the reaction mixture acetate ions act as acceptors of protons of hydroxyl groups of mononuclear complex particles, helping to create binuclear complexes.

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

УДК 546.98+547.792+543.429.23

Ю. Огороднік, студ.;  
Б. Захарченко, асп.  
stereoblum@ukr.net;

Д. Хоменко, канд. хім. наук;  
Р. Дорошук, канд. хім. наук;

Р. Лампека д-р хім. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### СИНТЕЗ 3-(2-ПІРИДИЛ)-N-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Pd(II) НА ЇХ ОСНОВІ

Алкілюванням 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу йодистим метилом було отримано два ліганди 3-(2-піридил)-N<sup>1</sup>-метил-1,2,4-триазол ( $\text{L}^1$ ) і 3-(2-піридил)-N<sup>2</sup>-метил-1,2,4-триазол ( $\text{L}^2$ ) та комплекси паладію(II) складу  $\text{PdLCl}_2$  на їх основі. Будову отриманих комплексів досліджено за допомогою ІЧ та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії.

Ключові слова: 1,2,4-триазолі, паладій(II), ІЧ спектроскопія, ЯМР спектроскопія.

**Вступ.** Однією з актуальних задач сучасної координаційної хімії є створення сполук, що здатні проявляти протиракову активність. Цисплатин,  $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , широко використовується в хіміотерапії раку [1, 2], проте є токсичним та має широкий діапазон побічних ефектів. Оскільки комплекси паладію(II) та платини(II) вважаються структурними аналогами, перспективним є дослідження координаційних сполук Pd(II) як потенційних протипухлинних препаратів [3, 4]. Також відомо, що токсична дія протиракових препаратів пов'язана саме із швидкістю гідролізу відповідних координаційних сполук [5], тому актуальним є синтез термодинамічно та кінетично інертних комплексів Pd(II). Ліганди на основі похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу відповідають даним умовам, оскільки, по-перше, здатні до хелатоутворення, що сприяє отриманню стабільних комплексів [6, 7], по-друге, шляхом алкілювання можна варіювати замісники в першому та другому положенні азолу, по-третє, піридинові та триазольні фрагменти є хромофорами, тобто можуть бути ідентифіковані за допомогою фотометричних методів досліджень [8].

У даній роботі описано синтез, результати досліджень будови комплексів складу  $\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2$ , де  $\text{L}^1$  – 3-(2-піридил)-N<sup>1</sup>-метил-1,2,4-триазол і  $\text{L}^2$  – 3-(2-піридил)-N<sup>2</sup>-метил-1,2,4-триазол. Ліганди такого класу здатні до хелатоутворення і на відміну від неалкільованих аналогів координуються виключно у молекулярній формі [9].

**Об'єкти і методи досліджень.** Під час проведення експериментальних робіт були використані органічні розчинники: метанол ("чда"), ацетонітрил ("чда"), хлористий метилен ("чда"), диметилформамід ("чда"), метил-трет-бутиловий етер ("чда"). Вихідними сполуками, що використовувались в органічному синтезі були:

2-ціанопіридин ("чда"), формілгідазин ("чда"), метилйодид ("чда"), карбонат калію ("ч"). При одержанні координаційних сполук як вихідне використовували сіль:  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ("Aldrich").

ІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук виконували за допомогою спектрометра "Spektrum BX Perkin Elmer" в діапазоні  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  з використанням таблеток KBr. ЯМР-спектри отриманих сполук отримано з використанням спектрометра "Mercury 400" фірми Varian. Як розчинники використовували  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ . Елементний аналіз синтезованих сполук виконували на СНН-аналізаторі фірми "Carlo Erba". Температури плавлення визначали за допомогою приладу "SMP3" (Stuart Scientific).

**3-(2-піридил)-1,2,4-триазол.** В 200 мл метанолу розчиняли 30,00 г (0,288 моль) 2-ціанопіридину і додавали при перемішуванні 1,8 г (0,078 моль) подрібненого металічного Na. Після повного розчинення натрію колбу закривали та залишили на одну годину. До отриманого розчину додавали 17,01 г (0,283 моль) гідразиду мурашиної кислоти та перемішували за кімнатної температури впродовж однієї години. Практично одразу після розчинення всієї наважки гідразиду спостерігалось утворення амідразу. Осад фільтрували, промивали метиловим спиртом, сушили на повітрі та розплавляли. Отриманий плав – спектрально чистий 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол придатний для використання у наступній стадії синтезу. Вихід реакції 30,8 г; (72 %).  $T_{\text{пл}} = 166\text{--}167^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 14.42(1H, s, NH), 8,83(1H, d, py-H<sub>6</sub>), 8,31(1H, d, py-H<sub>3</sub>), 8,24(1H, s, trz-H), 7,91(1H, dd, py-H<sub>4</sub>), 7,43(1H, dd, py-H<sub>5</sub>). Теоретично розраховано для  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4$ : C, 57,4; H, 4,1; N, 38,4. Знайдено: C, 57,5; H, 4,3; N, 38,9.