

їн, де сектор переробки відходів електроніки також не є достатньо розвиненим і врегульованим і тих, що лише починають або збираються починати налагодження системи поводження з цією постійно зростаючою часткою відходів. Використовуючи дані дослідження можна рекомендувати таким країнам урахувати негативний досвід Китаю та Індії, де продовжується масштабне забруднення об'єктів довкілля внаслідок використання примітивних технологій переробки відходів. Перш за все необхідно вдосконалити технологію виробництва електронних виробів, запроваджуючи безпечні або ж менш токсичні речовини як альтернативу до тих, що традиційно використовуються і є токсичними. По-друге, необхідно законодавчо закріпити за виробником обов'язкове налагодження переробки й утилізації відходів електроніки за екологічно безпечними технологіями, як це вже зроблено в країнах Європейської Співдружності. Це дозволить не тільки уникнути безконтрольного розповсюдження та розповзання токсичних забруднювачів навколишнього середовища, але й допоможе визначити доцільність так званих деяких "виробництв", оскільки шкода, яку вони завдають, є значно більшою, ніж користь від вилучених окремих речовин, у тому числі металів.

1. Alloway B.J. Heavy metals in soils. ISBN 0470215984. – New York, 1990.
2. Bellinger D., Dietrich K.N. Low-level lead exposure and cognitive functioning in children // *Pediatric Annals*. – 2000. – Vol. 23. – P. 600-605.
3. Betram M., Graedel T.E., Rechberger H. та ін. The contemporary European copper cycle: waste management subsystem // *Ecological Economics*. – 2002. – Vol. 42. – P. 43-574.
4. Boghe D. Electronic scrap: a growing resource // *MBM*. – 2001. – June. – P. 21-24.
5. Cui J., Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review // *J. of Hazardous Materials*. – 2003. – Vol. B99 – P. 243-263.
6. Butte W., Heinzow B. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination

- // *Rev. in Environment. Contamin. and Toxicol.* – 2002. – Vol. 175 – P. 1-46.
7. Canfield R.L., Henderson C.R., Cory-Slechta D.A. et al. Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 μg per deciliter // *New England J. of Medic.* – 2003. – Vol. 348, № 16. – P. 1517-1526.
 8. Culbard E.B., Thornton I., Watt J. et al. Metal contamination in British urban Dusts and soils // *J. of Environment. Quality*. – 1998. – Vol. 17, № 2. – P. 226-234.
 9. Feszty K., Murchison C., Baird J. et al. Assessment of the quantities of waste electrical and electronic equipment (WEEE) in Scotland // *Waste Managem. and Res.* – 2003. – Vol. 21 – P. 207-217.
 10. Gerhardt, A. Review of impact of heavy-metals on stream invertebrates with special emphasis on acid conditions // *Water air and soil pollution*. – 1993. – Vol. 66, № 3-4. – P. 289-314.
 11. Jenkins R.O., Morris T.A., Craig P.J. et al. Evaluation of cot mattress inner foam as a potential site for microbial generation of toxic gases // *Human and Experim. Toxicol.* – 2000. – Vol. 19, № 12. – P. 693-702.
 12. Kentner M., Leinemann M., Schaller K.H. et al. External and internal antimony exposure in starter battery production // *Intern. Archiv. of Occupat. and Environment. Health*. – 1995. – Vol. 67, № 2. – P. 119-123.
 13. E-waste in Switzerland. – *Künzler Bossert & Partner GmbH* – http://www.umwelt-schweiz.ch/buwall/eng/fachgebiete/fg_abfall/abfallwegweiser/eschrott/index.html. – 2001.
 14. OECD. Technical guidance for the environmentally sound management of specific waste streams: used and scrap personal computers. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) Working Group on Waste Prevention and Recycling. – 2003. – ENV/EPOC/WGWPR(2001)3/FINAL.
 15. Shih L-H. Reverse logistics system planning for recycling electrical appliances and computers in Taiwan // *Resour., Conserv. and Recycl.* – 2001. – Vol. 32. – P. 55-72.
 16. Rasmussen P.E., Subramanian K.S., Jessiman B.J. A multi-element profile of house dust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada // *Science of the Total Environment*. – 2001. – Vol. 267, № 1-3. – P. 125-140.
 17. Salomons W., Forstner U. Metals in the hydrocycle. ISBN 3540127550. – Berlin; New York; Tokyo, 1984.
 18. Tong S.T.Y., Lam K.C. Home sweet home? A case study of household dust contamination in Hong Kong // *Science of the Total Environment*. – 2000. – Vol. 256. – P. 115-123.
 19. UNEP. E-wastes in Asia and the Pacific // Background document for the regional expert group meeting. Bangkok, June 2004.
 20. Zhang and Forssberg E. Mechanical recycling of electronics scrap – the current status and prospects // *Waste Managem. Res.* – 1998. – Vol. 16, № 2. – P. 119-128.

Надійшла до редколегії 08.05.07

УДК 541.49+546.65

О. Амірханов, асп.,
Р. Смалій, канд. хім. наук,
С. Шишкіна, канд. хім. наук,
В. Овчинніков, канд. хім. наук,
Т. Слива, канд. хім. наук,
І. Фрицький, д-р хім. наук

СИНТЕЗ І СТРУКТУРА КОМПЛЕКСУ НІТРАТУ УРАНІЛУ

З БІС(N, N'-ДИЕТИЛАМІДО) (N"- α -МЕТИЛПІРОЛ-КАРБОКСАМІД)-ТРИАМІДОФОСФАТОМ

Синтезовано й досліджено координаційну сполуку складу $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$, де HL – біс(N, N'-диетиламід) (N"- α -метилпірол-карбоксамід)-триамідофосфат. Розшифровано кристалічну структуру синтезованого комплексу. Установлено, що ліганди входять до складу координаційної сфери в нейтральній формі, координуючись монодентатно через атоми кисню фосфорильної групи. Координаційне число центрального атома урану дорівнює 8: 2 O (від лігандів HL) + 4 O (від двох бідентатно циклічно координованих нітратних груп) + 2 O (від оксолігандів). Координаційний полідр можна охарактеризувати як гексагональну біпіраміду.

Coordination compound $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$, were HL – bis(N, N'-diethylamido) (N"- α -methylpyrrole-carboxamido)-triamidophosphate, have been synthesized and investigated. Structure of $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$ was solved by X-ray diffraction method. It was determined, that ligands are included in coordination sphere of complex in molecular form monodentately via oxygen atom of phosphoryl group. Coordination number of central uranium atom is equal to 8: 2 O (of HL ligands) + 4 O (of two bidentate cyclic coordinated nitrate groups) + 2 O (oxoligands). Coordination polyhedron can be characterized as hexagonal bipyramide.

Вступ. Перші дослідження комплексів d- і f-металів з КАФ лігандами (КАФ – сполуки карбоциламідфосфатного типу, що мають у своєму складі функціональний фрагмент -C(O)NHP(O)-) показали схожість властивостей КАФ сполук, з одного боку, з β -дикетонами [1], а з іншого – з НМРА [2, 3]. Інтерес до координаційної хімії цього класу сполук зумовлений багатьма причинами, найважливішими з яких є наступні:

✓ структурна аналогія КАФ з добре дослідженими β -дикетонами, які широко застосовуються в сучасних технологіях;

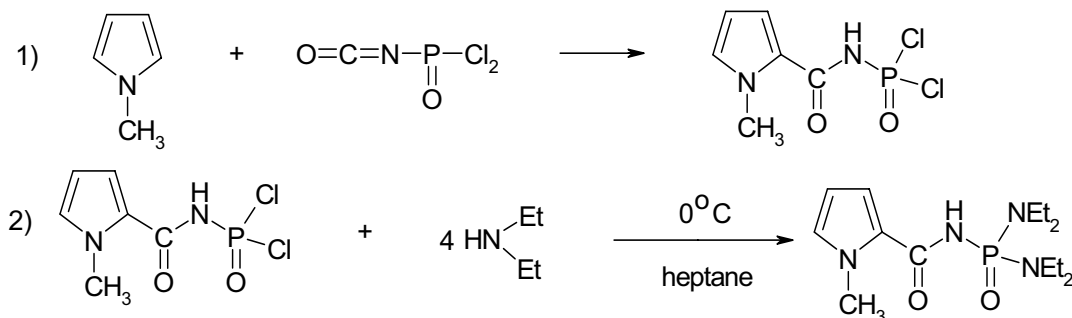
✓ біологічна активність, притаманна великій кількості КАФ. Так, їхні етиленіміні похідні застосовуються в клінічній практиці як протипухлинні препарати [4].

Крім того, слід відмітити, що найефективнішими екстрагентами, які тепер використовуються при вилученні й очищенні урану й трасуранієвих елементів, залишаються органічні фосфорилвмісні сполуки. На наш погляд, ліганди КАФ типу є досить перспективними об'єктами дослідження.

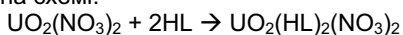
Об'єкти й методи дослідження.

Синтез.

Синтез ліганду проводився у дві стадії:



Уранільний комплекс був отриманий за реакцією, наведеною на схемі:



До розчину 0,5 ммоль $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл ацетонітрилу було додано розчин 1 ммоль HL у 10 мл метанолу. Суміш залишили на деякий час при кімнатній температурі у вакуум-ексикаторі над хлоридом кальцію. Через 24 год утворилися добре ограничені прозорі кристали характерного жовто-зеленого кольору. Кристали були відфільтровані та промиті холодним діетиловим ефіром і висушені у вакуум-ексикаторі. Вихід 80%. Отримані кристали стійкі на повітрі, розчинні у спиртах, ацетоні, гірше – в ізопропанолі, практично не розчинні в неполярних апротонних розчинниках і воді.

Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження.

Кристали $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$ триклінні, розміром $0.30 \times 0.20 \times 0.15$ мм, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_6\text{PU}$ 0.50', при 223°C , $a = 9.3453(19)$, $b = 10.4875(16)$, $c = 12.033(2)$ Å, $\alpha = 71.986(15)$, $\beta = 80.786(16)$, $\gamma = 68.488(16)$, $V = 1041.9(3)$ Å³, $M_r = 512.40$, $Z = 2$, просторова група P1, d розр. = 1.633 г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.344$ мм⁻¹, $F(000) = 512$. Параметри елементарної комірки та інтенсивності 13218 відбиттів (8784 незалежних, $R_{\text{int}} = 0.0205$) виміряні на дифрактометрі "Xcalibur-3" (MoK α , CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\theta_{\text{макс}} = 65^\circ$), поглинання враховували аналітично $T_{\text{мін}} = 0.3772$, $T_{\text{макс}} = 0.5827$.

Структуру розшифровано прямим методом за комплексом програм SHELXTL. Положення атомів водню задавали геометрично та уточнювали методом "вершника". Структуру уточнено за F^2 повноматричних МНК у анізотропному наближенні для неводневих атомів до $R_1 = 0.0273$ ($wR_2 = 0.0340$) по 8784 відбиттях (по 8010 відбиттях з $F > 4\sigma(F)$, $R_1 = 0.0228$, $wR_2 = 0.0340$ $S = 0.883$). Довжини основних зв'язків і валентних кутів наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Зв'язок	Відстань (Å)	Зв'язки	Кут (°)
U(1)O(4)	2.357(30)	O(4)P(1)N(6)	103.98(2)
O(4)P(1)	1.479(18)	P(1)N(6)C(20)	130.52(2)
P(1)N(6)	1.738(17)	N(6)C(20)O(3)	114.18(3)
N(6)C(20)	1.378(8)	N(7)P(1)N(6)	114.45(2)
C(20)O(3)	1.218(15)	N(8)P(1)N(7)	107.88(2)
P(1)N(7)	1.556(1)	O(4)P(1)N(7)	109.28(2)
P(1)N(8)	1.735(5)	O(3)C(20)C(19)	133.63(3)
C(20)C(19)	1.337(14)	C(19)C(20)N(6)	112.10(2)
N(6)O(10)	2.236(25)	O(8)N(9)O(10)	113.80(3)
U(1)O(10)	2.560(19)	O(10)N(9)O(9)	117.06(3)
U(1)O(8)	2.519(24)	O(9)N(9)O(8)	129.02(3)
U(1)O(11)	1.730(6)	N(9)U(1)O(12)	91.51(1)

Елементний аналіз (C, N, O, P, H) проводили на автоматичному аналізаторі "Carlo Erba". Результати елементного аналізу відповідали запропонованому складу комплексу.

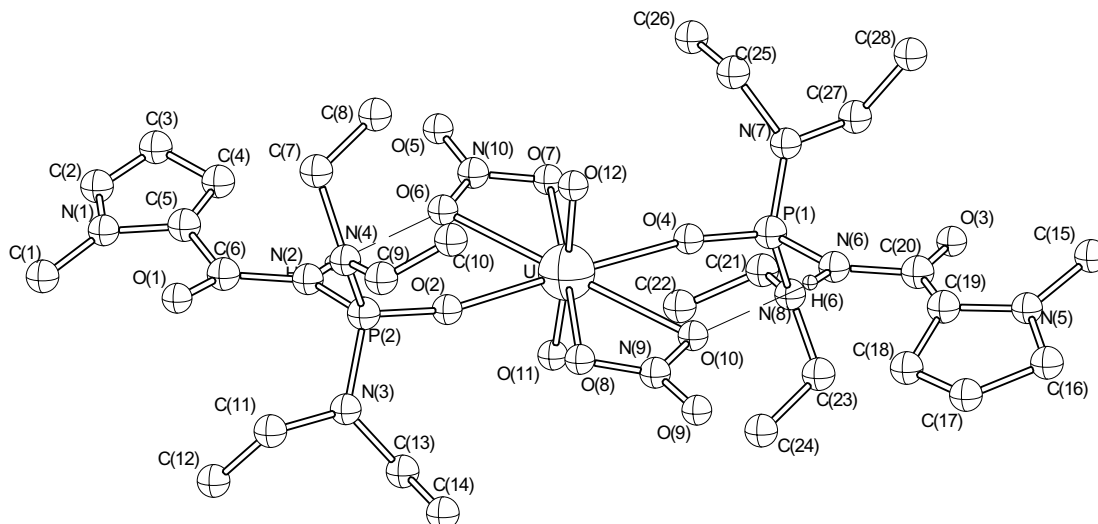
Результати та їх обговорення. Молекулярну структуру комплексу показано на рис. 1. Щільних контактів між молекулярними фрагментами в кристалі не зареєстровано.

Координаційне оточення атому урану складається з восьми атомів кисню, поліедр інтерпретовано як викривлену гексагональну біпіраміду, з аксіальними оксолігандами та 6 атомами кисню в екваторіальній площині від фосфорильних груп лігандів і киснів нітратних залишків.

Симетрія оточення центрального атома приблизно C_{2h} . У структурі схожого за будовою уранільного комплексу з гексаметилфосфортриамідом (НМРА) площини нітратних груп перетинаються під кутом 25° . Очевидно, положення нітратних груп визначається орієнтуючим впливом внутрішньомолекулярних водневих зв'язків NH-ONO₂, як це показано на рис. 1. Такий самий тип зв'язку був зареєстрований раніше для комплексів Eu^{3+} та Pr^{3+} з N,N'-тетраетил-N"-трихлор-ацетилфосфортриамідом [2; 3].

Площинний чотиричленний металоцикл UO(6)N(10)O(7) характеризується середнім значенням кута UON $98.16(2)^\circ$ та середньою довжиною зв'язку U-O $2.545(21)$ Å. Ці значення добре узгоджуються з літературними даними [5]. Нітратні групи мають майже площинну будову рівностороннього трикутника з внутрішньоцикловим кутом O(6)-N(10)-O(7) = $115.00(3)^\circ$ і екзоциклическим кутом $122.48(3)^\circ$. Нітратні групи дещо викривлені через координацію. Довжини зв'язків у нітратній групі такі: N(10)-O(6) = $1.203(14)$ Å, N(10)-O(5) = $1.213(12)$ Å, але N(10)-O(7) = $1.244(9)$ Å. Іон уранілу має сильніший вплив на геометрію нітратних груп у структурі ніж іон Європію [2].

Раніше було синтезовано та досліджено деякі уранільні комплекси на основі лігандів КАФ типу [5, 6]. Одержані в даній роботі відомості узгоджуються з опублікованими даними для комплексів з фосфорильними лігандами [1, 5, 7]. U-O(2) і O(2)-P(2) зв'язки не колінеарні. Кут U-O(2)-P(2) ($166.38(3)^\circ$) дещо більший ніж кут, що спостерігався для комплексів лантаноїдів з N,N'-тетраетил-N"-трихлорацетилфосфортриамідом [2, 3] та зв'язок U-O(2) – $2.315(30)$ Å, більший ніж для комплексу уранілу з НМРА ($2.2385(3)$ Å).

Рис 1. Будова комплексу складу $UO_2(HL)_2(NO_3)_2$

Фосфорильні й карбонільні групи координованого ліганду знаходяться в *анти* положенні одна до одної. Така конфігурація характерна для "вільних" лігандів КАФ типу. Атом фосфору має викривлене тетраедричне оточення.

Геометрія оточення амідного атому азоту N(2) практично площинна. Сума оточуючих кутів дорівнює 360° (sp^2 гібридизація). Сума вимірів кутів для атомів азоту N(3) і N(4) у диетиламідних групах становить $358.4^\circ(2)$ і свідчить про те, що оточуючі їх атоми знаходяться в площині.

Висновки. Синтезована координаційна сполука $UO_2(HL)_2(NO_3)_2$ має молекулярну кристалічну будову. Координаційний поліедр реалізований у вигляді гексагональної біпіраміди, утвореної за рахунок фосфорильних атомів кисню та атомів кисню оксолігандів і нітратних груп. Практично площинне розташування нітратних груп визначається орієнтуючим впливом внутрішньомолекулярних водневих зв'язків NH-ONO₂. Координаційне число центрального атома урану дорівнює восьми: 2 O (від лігандів HL) + 4 O (від двох бідентатно циклічно координованих нітратних груп) + 2 O (від оксолігандів).

Координація лігандів у молекулярній формі відбувається монодентатно через атоми кисню фосфорильних груп.

1. Амірханов В.М., Труш В.А., Капшук А.О., Скопенко В.В. Свойства и строение анионных комплексов лантаноидов с диметилловым эфиром трихлорацетиламинофосфорной кислоты // Журн. неорган. хим. – 1996. – Т. 41, № 12. – С. 2052-2057. 2. Амирханов В.М., Капшук А.А., Овчинников В.А., Скопенко В.В. Структура комплекса нитрата европия с ди-(диетиламино)-трихлорацетиламинофосфорной кислотой // Журн. неорган. хим. – 1996. – Т. 41, № 9. – С. 1470-1475. 3. Амирханов В.М., Овчинников В.А., Капшук А.А., Скопенко В.В. Синтез и исследование координационных соединений РЗЭ с бис-(диетиламино)-трихлорацетиламинофосфорной кислотой // Журн. неорган. хим. – 1995 – Т. 40, № 11. – С. 1869-1873. 4. Реброва О.Н., Билюшкин В.Н., Малиновский Т.И., Проценко Л.Д., Днепровая Т.Н. Кристаллическая и молекулярная структура бензотэффа - N-бензоил-N',N',N"-диэтилентриамида фосфорной кислоты // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 66, № 6. – С. 1391-1395. 5. Amirkhanov V.M., Sieler J., Trush V.A. et al. Synthesis, IR and X-ray study of a dioxouranium(VI) nitrate complex with N,N'-tetraethyl-N"-trichloroacetylphosphorotriamide // Intern. Conf. "Actinides '97". Baden-Baden, Germany. September 21-26. – Baden-Baden, 1997. – Т3-Р1. 6. Amirkhanov V.M., Sieler J., Trush V.A. et al. Synthesis, IR and X-ray Studies of Dioxouranium (VI) Nitrate Complex with N,N'-tetraethyl-N"-trichloroacetylphosphorotriamide // Z. Naturforschung. – 1997. – Vol. 52b. – P. 1194-1198.

Надійшла до редколегії 22.02.07