

Рис. 5. Молекулярна будова комплексів $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)_2$ (А); $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{MeOH})_4](\text{NO}_3)_2$ (Б); $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{NO}_3)_2$ (В)

Результати та їхнє обговорення. У кристалічному стані комплекси є центросиметричними димерами (рис. 5 А,Б,В). Координаційні поліедри атомів купруму представляють собою викривлені октаедри утворені двома молекулами (L) в екваторіальних положеннях, та доповнені молекулами розчинника або аніонами в аксіальних. При цьому аксіальні зв'язки суттєво подовжені порівняно з екваторіальними. Координаційне число купруму 6 (А, Б) і 5 (В). Координація йонами металів відбувається через азот піридинового кільця, N2 та N3 триазола, а також через азот який входить до складу замісника в п'ятому положенні. Кожен ліганд утворює п'яти- і шестичленний металоцикл з різними атомами купруму, відстань Cu ... Cu становить ~4 Å.

Висновки. Розроблено методику синтезу та синтезовано ліганди $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{MeOH})_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{NO}_3)_2$. Синтезовано 3 нових біядерних комплекси та встановлено їх структуру.

Список використаних джерел

1. Verma S. Copper containing nucleus mimics: synthetic models and biochemical applications / S. Verma, S.G. Srivatsan, C. Madhavaiah // In Artificial nucleases, Marina A. Zenkova (Ed.). – Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2004. – P. 129–150.
2. A novel 1,2,4-triazole-based copper(II) complex: Synthesis, characterization, magnetic property and nuclease activity / Dong-Dong Li, Jin-Lei Tian, Wen Gu et al. // J. Inorg. Biochem. – 2010. – Vol. 104. – P. 171–179.
3. Syntheses, crystal structures, and oxidative DNA cleavage of some Cu(II) complexes of 5-amino-3-pyridin-2-yl-1,2,4-triazole / Ferrer S., Ballesteros R., Sambartolomé A. et al. // J. Inorg. Biochem. – 2004. – Vol. 98. – P. 1436–1446.
4. Координаційні сполуки міді(II) на основі етилового ефіра 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілукусної кислоти, їх кристаллохімічні характеристики і можливий механізм утворення / Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорошук, О.А. Егоров, Р.Д. Лампека // Укр. хім. журнал. – 2012. – № 5/6. – С. 22–27.
5. Хоменко Д.Н. Синтез та будова координаційних сполук деяких d-металів з похідними α -триазолілоцтових кислот: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Д. М. Хоменко; Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – К., 2010. – 19 с.
6. Беккер Х. Органикум. В 2 т. / Х. Беккер – М: Мир, 2008. – Т. 1. – 504 с.
7. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс – М.: Мир, 2004. – 728 с.

Надійшла до редколегії 14.06.13

А. Казаков-Кравченко, студент, Д. Хоменко, канд. хім. наук, Р. Дорошук, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойств координационных соединений меди (II) с лигандами на основе производных 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола. Было синтезировано 3 лиганда и 3 новых комплекса меди (II) на их основе. Разработаны методики синтеза лигандов. Полученные соединения охарактеризованы с помощью рентгено-структурного анализа.

Ключевые слова: комплексы меди, триазол.

O. Kazakov-Kravchenko, student, D. Khomenko, PhD, R. Doroschuk, PhD., Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATION BINUCLEAR COPPER (II) BASED ON DERIVATIVES 3-(2-PYRIDYL)-1,2,4-TRIAZOLE

Three new binuclear Cu(II) complexes of 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives, have been synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction.

Key words: complexes of copper, triazole

УДК 547+546.712'742'562

О. Гавриленко, студ., Д. Хоменко, канд. хім. наук, Р. Дорошук, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК УРАНІЛ-ІОНУ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 3-(2-ГІДРОКСИФЕНІЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Синтезовано ряд координаційних сполук на основі похідних 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу. Отримані сполуки досліджено методом ПІР-спектроскопії. На основі отриманих даних запропонована будова синтезованих комплексів.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, депротонування, ураніл-іон.

Вступ. Уран та його сполуки широко використовуються у ядерній енергетиці, промисловості і виробництві. Основні напрямки досліджень базуються на можливості ви-

користання певних лігандів чи лігандних систем в "PUREX процесі" – так званому водно-екстракційному методі, який є основним для переробки ядерного палива. Нещодавно

© Гавриленко О., Хоменко Д., Дорошук Р., 2013

такі ліганди, як 2,6-біс(5-метил і бутил-1,2,4-триазол-3-іл)-піридин показали хороші екстракційні властивості [1]. З попередніх досліджень відомо, що похідні триазолу з кисневмісними замісниками (рис. 1, 2) здатні до утворення координаційних сполук з UO_2^{2+} [2-9].



Рис. 1. Дані рентгено-структурного аналізу для комплексу уранілу з похідним триазолу із двома кисневмісними замісниками

Тому метою нашої роботи була розробка нових методик синтезу лігандів похідних 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу та комплексів на їх основі, які могли б знайти своє застосування для зв'язування ураніл-іонів із відходів виробництва та їх подальшій утилізації.

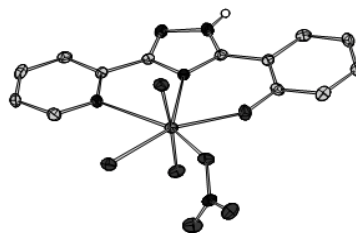


Рис. 2. Дані рентгено-структурного аналізу комплексу уранілу з похідним триазолу із одним кисневмісним замісником

Об'єкти і методи досліджень. Синтезовані лігандні системи можна умовно розділити на 3 типи: 1) O,N хелатуючі ліганди ($R=R_1$); 2) O,N,N ліганд, що за рахунок наявності аміногрупи здатен до утворення додаткового металоциклу ($R=R_2$); 3) O, N_x ,O лігандні системи, що здатні до утворення декількох хелатних металоциклів ($R=R_3, R_4$).

Синтез похідних 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу проводився за наступними схемами (рис. 3), де вихідними сполуками були гідразид або імідоетер саліцилової кислоти.

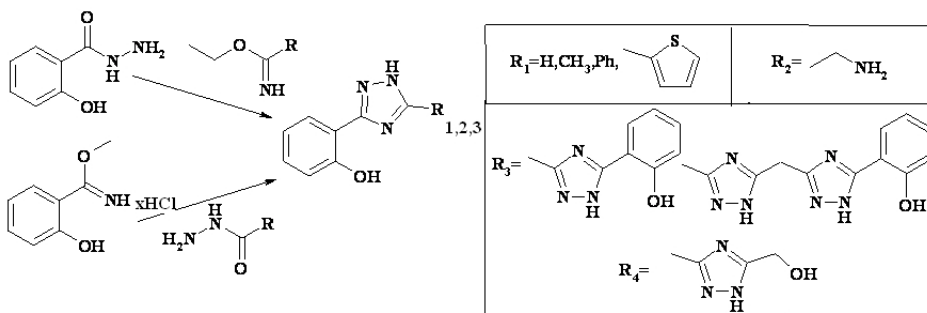
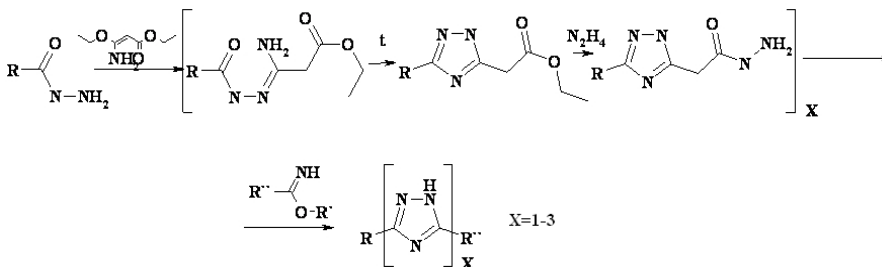
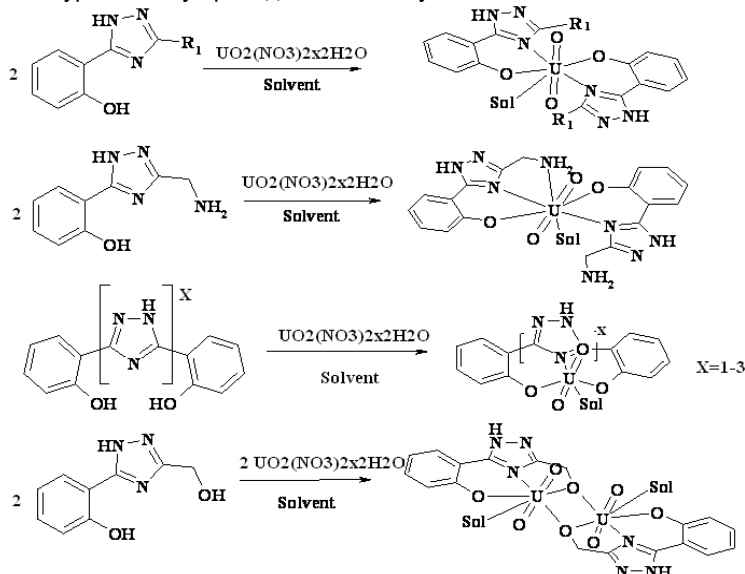


Рис. 3. Схеми синтезу похідних 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу

Прикладом цієї реакції є синтез полідентатних O,N,O-лігандних систем:



Синтез комплексів на основі ураніл-йону проводився за наступними схемами:



ЯМР-спектри отриманих сполук були отримані за допомогою ЯМР-спектрометра "Mercury 400" (Varian). Як розчинники використовували ДМСО- d_6 і $CDCl_3$.

Результати та їхнє обговорення. ПМР-спектри всіх отриманих комплексів на основі 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу мають деякі спільні риси. На відміну від лігандів у ПМР спектрах комплексів (рис. 4) спостерігається зникнення сигналу, що відповідає протону ОН-групи гідроксифенільного кільця та слабкопольний зсув сигналу протонів триазольного кільця. Всі протони оксифенільного кільця, окрім того, що знаходиться в пара-положенні до гідроксиду, зазнають зсуву в слабке поле. Це можна побачити на прикладі комплексу на основі 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу (рис. 4).

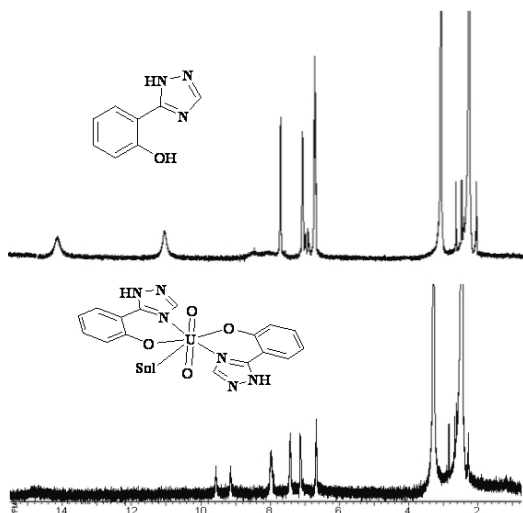


Рис. 4. Фрагменти ПМР-спектрів 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу і комплексу на його основі

Для випадку, коли $R=R_2$ в спектрі комплексу спостерігається подвоєння сигналів всіх протонів. Це може бути зумовлено тим, що одна молекула ліганду координується тридентатно, а друга – бідентатно (рис. 5).

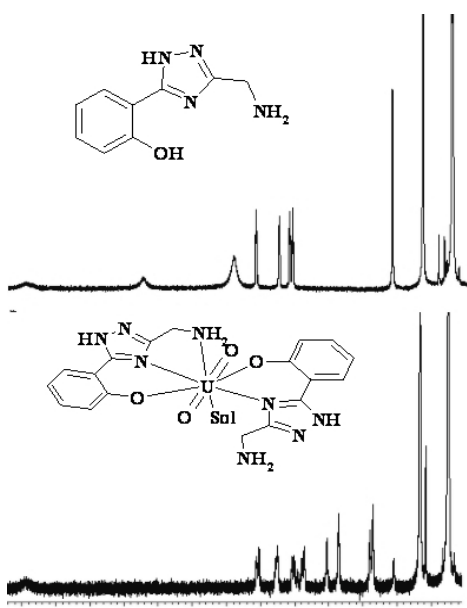


Рис. 5. Фрагменти ПМР-спектрів сполуки із $R=R_2$ і комплексу на його основі

Беручи до уваги спектри комплексів на основі лігандів з $R=R$ можна стверджувати, що в результаті комплексоутворення стабілізується певна конформація лігандів. Разом з тим ліганди утворюють декілька хелатних металоциклів із ураніл-іоном (рис. 6).

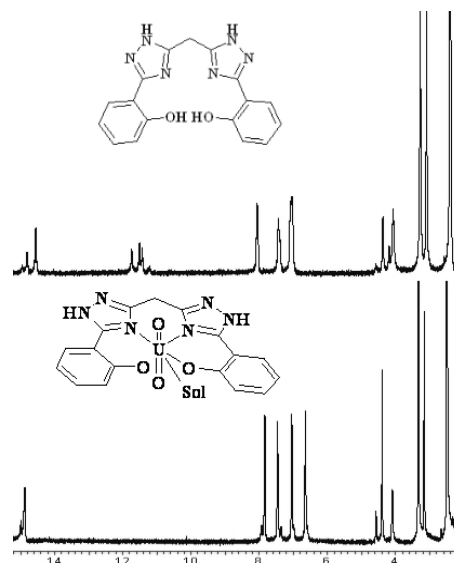


Рис. 6. Фрагменти ПМР-спектрів сполуки із $R=R_3$ і комплексу на його основі

Цікавою особливістю ПМР-спектру комплексу на основі ліганду з $R=R_4$ (рис. 7) є те, що протони метиленові групи зазнають слабкопольного зсуву. Це може бути зумовлено переходом електронної густини по системі сигма-зв'язків до атомів урану, що мають заряд U^{6+} .

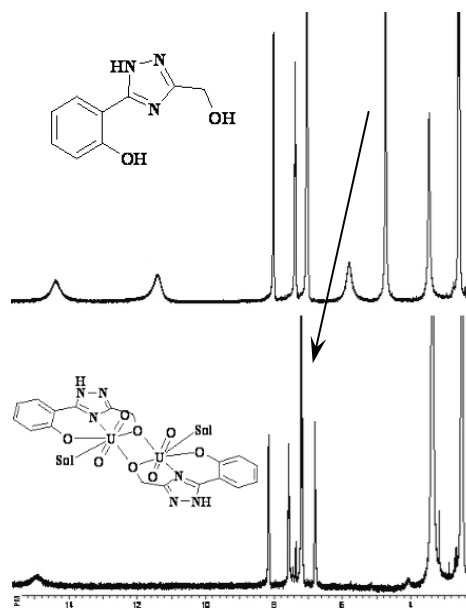


Рис. 7. Фрагменти ПМР-спектрів сполуки із $R=R_4$ і комплексу на його основі

За даними РСА було встановлено, що дана сполука є біядерним комплексом, в якому депротоновані спиртові залишки виконують місткову функцію (рис. 8).

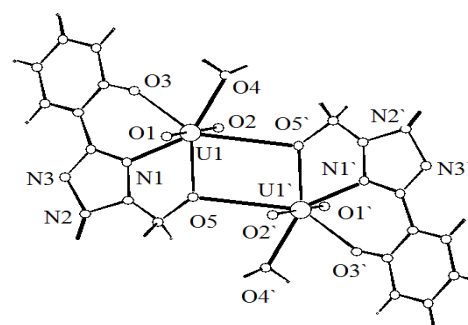


Рис. 8 Дані РСА біядерного комплексу уранілу

Висновки. Розроблено і вдосконалено методики синтезу лігандів. Досліджено отриманні лігандні системи і відповідні їм комплекси методом ЯМР спектроскопії. Запропонована структура комплексних сполук на основі отриманих даних та результатів попередніх досліджень.

Список використаних джерел

1. Kolarik Z. Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines / Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner // Solvent Extr. Ion Exch. – 1999. – 17. – P. 23–32.
2. Дорошук Р.О. Синтез та дослідження нових координаційних сполук ураніл-йону на основі 3-(2'-гідроксифеніл)-5-(2''-піридил)-1,2,4-триазолу / Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека, І.В. Распертова // Доповіді НАН України. – 2012. – №7 – С. 139-143.
3. I. Raspartova, R. Doroschuk, R. Lampeka; Bis(methanol-κO)dioxido[3,3'-(1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)diphenolato-κ³O,N¹,O']uranium(VI) methanol monosolvate // Acta Crystallogr., Sect. C. – 2012. – 68. – P. m61–m63.

4. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс – М.: Мир, 2004. – 728 с.
5. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений / Т. Джилкрист – М.: Мир, 1996. – 464 с.
6. Бартон Д. Общая органическая химия / Д. Бартон, У.Д. Оллис. – М.: Химия, 1985. – Т. 8. – 750 с.
7. Syntheses, structures and thermal stabilities of four complexes with 4-amino-3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-triazole ligand / Jing-jing Liu, Xiang He, Min Shao, Ming-Xing Li // J. Mol. Struct. – 2008. – 891. – P. 50–57.
8. In Situ Solvothermal Generation of 1,2,4-Triazolates and Related Compounds from Organonitrile and Hydrazine Hydrate: A Mechanism Study / L. Cheng, W.X. Zhang, B.H. Ye et al. / Inorg. Chem. – 2007. – 46. – P. 1135–1143.
9. Яковлев И.П. Взаимодействие 1,3-оксазин-4,6-дионов и их производных с замещенными гидразинами / И.П. Яковлев, Т.Л. Семакова, А.В. Препьялов, В.Э. Захс // Журн. орг. химии. – 1998. – Т. 68, № 2. – С. 324–327.

Надійшла до редколегії 14.06.13

О. Гавриленко, студент, Д. Хоменко, канд. хим. наук, Р. Дорошук, канд. хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛ-ИОНА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойства координационных соединений уранил-иона с лигандами на основе производных 3-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазола. Было синтезировано 8 лигандов и 8 новых комплексов уранил-иона на их основе. Полученные соединения исследованы с помощью РСА и ПМР-спектроскопии. Исходя из экспериментальных данных были сделаны выводы о координационно-химических свойствах лигандов. На основе данных ПМР-спектроскопии были предложены строения координационных соединений.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, депротонирование, уранил-ион.

O. Gavrylenko, Student, D. Khomenko, PhD, R. Doroschuk, PhD, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND STUDY OF URANILE COORDINATION COMPOUNDS WITH DERIVATIVES OF 3-(2-HYDROXYPHENYL)-1,2,4-TRIAZOLE

Several complex-compounds based on derivatives of 3-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole were synthesized. Obtained compounds were studied by means of NMR-spectroscopy. The structure of synthesized complexes were offered according to the results.

Keywords: 1,2,4-Triazole, deprotonation, uranile.

УДК 547+546.712'742'562

Б. Захарченко, студ., Д. Хоменко, канд. хим. наук, Р. Дорошук, канд. хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК ПАЛАДІЮ(II) НА ОСНОВІ 3-(2-ПІРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛІВМІСНИХ ЛІГАНДІВ

Синтезовано ряд лігандів на основі 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу та їх координаційні сполуки з паладієм(II) в мольних співвідношеннях метал-ліганд 1:1 та 1:2. Встановлено вплив замісників на координаційно-хімічну поведінку лігандів. Отримані сполуки було досліджено за допомогою ІЧ- та ЯМР-спектроскопії.

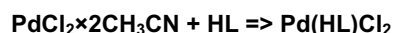
Ключові слова: 1,2,4-триазол, депротонування, паладій.

Вступ. Значний інтерес, що проявляється в даний час до хімії гетероциклічних сполук і, зокрема, до похідних 1,2,4-триазолів спричинений своєрідністю будови і властивостями цих азолів. Вивчення координаційних сполук цього класу є досить перспективним напрямком роботи, оскільки наслідком комплексоутворення може бути зміна фізіологічної активності, як неорганічних солей, так і гетероциклічних лігандів [1].

Відомо, що плоско-квадратні комплекси паладію(II) здатні проявляти антимікробні, атівірусні та протипухлинні властивості, тобто можуть слугувати аналогами цисплатини [2], але через свою лабільність та високу швидкість гідратації використання сполук паладію(II) суттєво обмежується [3–4]. Тому актуальним є синтез термодинамічно та кінетично-інертних комплексів Pd(II) з лігандами, що мають гідрофобні залишки. Таким умовам відповідають похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу, оскільки по-перше: вони здатні до хелатоутворення, що сприяє отриманню стабільних комплексів; по-друге: шляхом різних хімічних перетворень можна варіювати замісники в потрібному положенні; по-третє: піридинові та триазольні фрагменти є хорошими хромофорами, а отже можуть бути ідентифіковані за допомогою фотометричних методів досліджень.

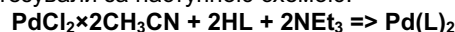
Об'єкти і методи досліджень. Похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу було синтезовано за наведеною схемою, що базується на ацилюванні гідразиду імідоестером з подальшою циклізацією отриманих продуктів (рис. 1) [5–6].

Синтез координаційних сполук паладію(II) мольного складу метал-ліганд 1:1 проводився за наступною схемою:



Розчин ліганду HL (1 ммоль) в 5 мл CH₃CN приливали до розчину PdCl₂·2CH₃CN (0,259 г, 1 ммоль) в 5 мл CH₃CN. Одержаний темно жовтий розчин залишали при кімнатній температурі на одну добу. Оранжевий осад, що утворився, відфільтровували та сушили на повітрі. Вихід комплексів складу Pd(HL)Cl₂ становив 63–70%.

Комплекси в мольних співвідношеннях метал ліганд 1:2 синтезували за наступною схемою:



До суспензії PdCl₂·2CH₃CN (0,13 г, 0,5 ммоль) в 15 мл CH₃CN додавали при нагріванні розчин HL (0,232 г, 1 ммоль) та еквомольну кількість NEt₃ в 15 мл CH₃CN. Після чого випадав світло-зелений кристалічний осад. Осад відфільтровували та сушили на повітрі. Вихід комплексів складу Pd(L)₂ становив 68-73%.