

1,2,3-ТРИАЗОЛЬНЫЕ ТРИПОДАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДНОЙ ПЛАТФОРМЕ. КООРДИНАЦИОННЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2020 г. А. Г. Матвеева^{a,*}, Т. В. Баулина^a, И. Ю. Кудрявцев^a, М. П. Пасечник^a, Р. Р. Айсин^a, О. В. Быховская^a, М. И. Годовикова^a, С. В. Матвеев^a, А. Н. Туранов^b, В. К. Карандашев^{c,d}, В. К. Брель^a

^a Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия

^b Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^c Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^d Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119991 Россия
*e-mail: matveeva@ineos.ac.ru

Поступило в Редакцию 27 августа 2020 г.

После доработки 27 августа 2020 г.

Принято к печати 14 сентября 2020 г.

Синтезированы новые 1,2,3-триазольные триподальные лиганды на трифенилфосфиноксидной платформе с различными по длине линкерами. Состав и строение установлены методами элементного анализа, мультядерного (¹H, ¹³C, ³¹P) ЯМР, масс-спектрометрии, колебательной (ИК, КР) спектроскопии. Координационные и экстракционные свойства лигандов исследованы на примере комплексообразования с нитратом уранила и извлечения микроколичеств U(VI) из водной фазы в 1,2-дихлорэтан.

Ключевые слова: 1,2,3-триазольные триподальные лиганды, функционализированные фосфиноксиды, комплексы с UO₂(NO₃)₂, экстракция

DOI: 10.31857/S0044460X20120185

Среди множества политопных триазольных лигандов известно всего несколько примеров триподальных лигандов с разнообразными каркасами и с триазольными циклами в подвесках [1, 2]. Эти соединения формируют прочные комплексы с катионами *d*- и *f*-элементов. Среди них найдены структуры, образующие координационные полимеры с полезными свойствами [1]. Комплексы с Fe(II) демонстрируют свойства спин-кроссоверов, а комплексы с лантанидами известны как многообещающие контрастные реагенты для магниторезонансной томографии и катализа [1, 2]. Соединения с триазольными циклами представляют интерес для медико-биологических целей [3].

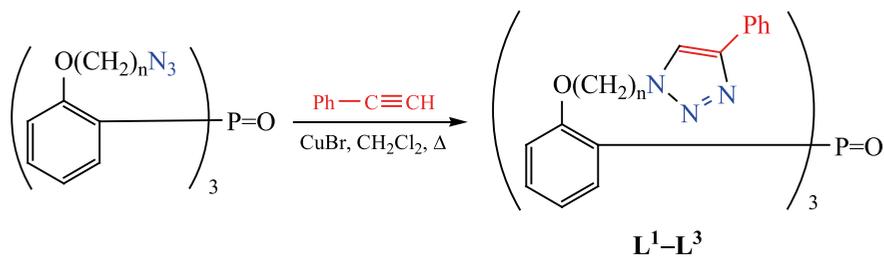
Продолжая исследования по созданию триподальных лигандов на платформе трифенил-

фосфиноксида [4–7], мы синтезировали ряд триподальных лигандов с разными по длине линкерами с 1,2,3-триазольными фрагментами у ω-атома (схема 1) и исследовали их координационные и экстракционные свойства.

Координационные свойства соединений L¹–L³ исследовали на примере комплексообразования с нитратом уранила, экстракционные – на примере извлечения микроколичеств U(VI) из водных растворов в 1,2-дихлорэтан. В качестве модельных соединений использовали трис{2-[2-(4-бутил-1,2,3-триазол-1-ил)этокси]фенил} фосфиноксид L⁴ [7] и уранильный комплекс этого лиганда.

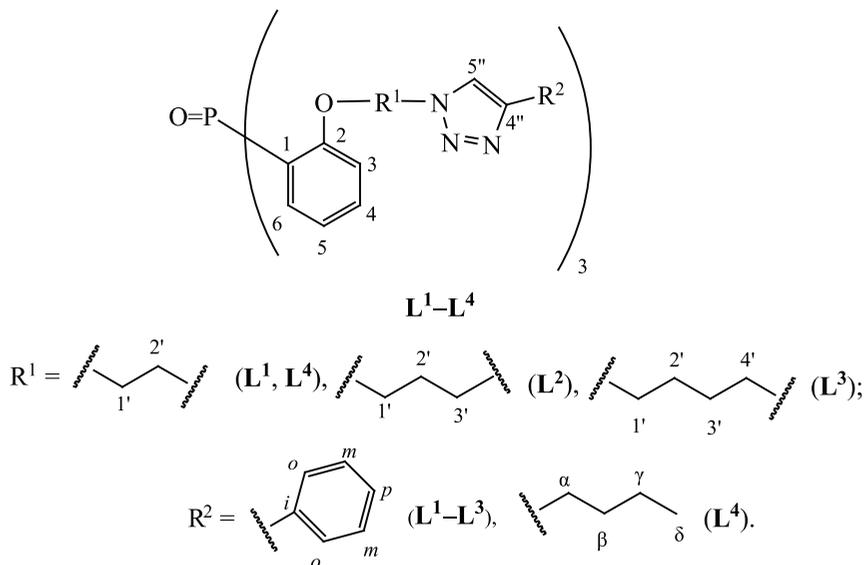
Выбор катиона уранила обусловлен несколькими причинами. Во-первых, катион уранила

Схема 1.



$n = 2$ (L^1), 3 (L^2), 4 (L^3).

Схема 2.



образует комплексы как с O-, так и с N-донорными лигандами [8–10]. Во-вторых, доступная для координации экваториальная плоскость катиона уранила ограничивает количество возможных комплексов и способов координации лиганда в отличие от катионов с объемным координационным полиэдром. Возможность располагаться в экваториальной плоскости с эффективной координацией в большей мере зависит от строения политопных лигандов. В-третьих, комплексы уранила не парамагнитны, что позволяет при их исследовании успешно использовать спектроскопию ЯМР.

Координационные соединения уранила представляют интерес для биомедицинской химии, при создании катализаторов, электролюминесцентных устройств и металлоорганических полимеров, а также для использования в экстракции [8, 11].

Соединения L^1 [7], L^2 , L^3 получены клик-реакцией соответствующих триазидов с фенилацетиленом в присутствии CuBr в качестве катализатора (схема 1).

Соединения L^2 и L^3 получены впервые. Оба лиганда выделены в виде белых порошкообразных веществ. Соединения хорошо растворимы в хлороформе, хлористом метиле и умеренно в MeCN. Их состав и строение подтверждены данными элементного анализа, мультиядерного ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P), колебательной спектроскопии и масс-спектрометрии. По строению они аналогичны соединению L^1 , структура которого установлена методом рентгеноструктурного анализа [7].

По данным рентгеноструктурного исследования, в кристалле сольвата лиганда L^1 присутствуют внутримолекулярные связи между протонами триазольных циклов и атомом кислорода фосфорильной группы [7]. В ИК спектре полоса $\nu(P=O)$ наблюдается в виде плеча при ~ 1176 cm^{-1} на полосе с максимумом при 1165 cm^{-1} , т. е. понижение частоты $\nu(P=O)$ незначительно (табл. 1). В спектрах родственных соединений в отсутствие H-связей колебание $\nu(P=O)$ регистрируется при 1178 –

Таблица 1. Избранные данные ИК и КР спектроскопии для лигандов **L¹–L³** и их комплексов **1–3** в твердом состоянии

Соединение	ν , см ⁻¹			Колебания триазольных колец в спектре КР
	P=O	C ^{5'} –H ^{5''}	C–H ^a	
L¹ [7]	~1176	~3130	3080	1555, 1358, 1229, 1042, 667
L²	1176	3132	3080	1556, 1358, 1223, 1041, 671
L³	~1176	~3130	3080	1553, 1361, 1229, 1044, 674
L⁴ [7]	1177	3129	–	1551, 1368, 1240, 1040, 668
1	1112	3139	3102	1556, 1358, 1235, 1043, 673
2	1113	3138	3102	1556, 1358, 1228, 1043, 676
3	1111	3138	3102	1556, 1362, 1240, 1043, 676
4	1115	3144	–	1555, 1375, 1246, 1044, 676

^a C–H колебания фенольного заместителя в триазольном цикле.

1183 см⁻¹ [5]). Уширенная полоса колебаний связи C–H в триазольном цикле проявляется без выраженного максимума около 3130 см⁻¹. В спектре КР к колебаниям двойных связей триазольных циклов относится линия при 1555 см⁻¹; линии при 1358, 1229, 1042, 667 см⁻¹, чувствительные к координации атомов азота [7], можно отнести к валентным и деформационным колебаниям циклов.

Колебательные спектры соединений **L²**, **L³** подобны спектрам гомолога **L¹** (табл. 1), что подтверждает однотипность их строения. Небольшие отличия спектров соединения **L²** от спектров гомологов **L¹** и **L³** [более узкие ИК полосы $\nu(\text{P}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}^{5'}-\text{H}^{5''})$], по-видимому, обусловлены некоторыми различиями в образовании внутри- и межмолекулярных контактов C–H \cdots O=P, C–H \cdots N в твердых образцах. Образование различных контактов в соединениях с 1,2,3-триазольными циклами отмечено в обзоре [2].

Отнесения в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C сделаны на основании двумерных корреляций НМВС и НМҚС и сравнения со спектрами известных триподальных лигандов на трифенилфосфиноксидной платформе [5] и соединений с 1,2,3-триазольным фрагментом [2, 7].

В спектрах ЯМР ¹H (CDCl₃) соединений **L²** и **L³** (схема 2) сигналы метиленовых протонов линкера R проявляются в виде триплетов или квартетов в диапазоне 1.3–4.1 м. д. Сигналы фенольных протонов трифенилфосфиноксидного ядра имеют химические сдвиги и мультиплетности, типичные для соединений этой серии, и проявляются в виде дублетов, триплетов или мультиплетов при 6.8–7.7 м. д. Протоны H^{5''} при атомах C^{5'} триазольных циклов проявляются в виде синглетов при 7.8 м. д. Сигналы протонов фенольных заместителей в три-

азольном кольце имеют обычные для них значения в области 7.3–7.8 м. д.

В спектрах ЯМР ¹³C {¹H} (CDCl₃) сигналы центральных метиленовых групп линкеров R проявляются в виде синглетов при 25–29 м. д., а ядра концевых атомов углерода линкера резонируют при 46–50 (CH₂N) и 64–67 м. д. (CH₂O). Сигналы атомов углерода трифенилфосфиноксидного ядра имеют химические сдвиги и мультиплетности, типичные для соединений этой серии: синглеты и дублеты в области 112–161 м. д. Ядра атомов углерода триазольного цикла проявляются в виде синглетных сигналов при 120–121 и 147–148 м. д. Сигналы фенольных заместителей в триазольных циклах имеют характерные химические сдвиги при ~125.7, 128.1, 128.8, 131 м. д. соответственно для атомов C^{м,п,о,и}.

В спектрах ЯМР ³¹P {¹H} (CDCl₃) соединений **L²** и **L³** синглетные сигналы ядер фосфора наблюдаются при ~25 м. д., в масс-спектрах присутствуют пики молекулярных ионов [M]⁺. Таким образом, строение гомологов **L¹–L³** однотипно и различается лишь в незначительных деталях.

Реакция стехиометрических количеств UO₂(NO₃)₂·6H₂O с соответствующим лигандом в растворе приводит к твердым комплексам **1–4**, состав которых, по данным элементного анализа и колебательной спектроскопии, соответствует формуле [UO₂(NO₃)₂(L)]·nH₂O (**1–4**), где L = **L¹**, n = 2 (**1**), L = **L²**, n = 2 (**2**), L = **L³**, n = 3 (**3**), L = **L⁴**, n = 2 (**4**).

1,4-Замещенный 1,2,3-триазольный фрагмент может взаимодействовать с катионами металлов атомами N³ или N² (рис. 1а) в зависимости от пространственных особенностей координационного полиэдра металла и строения комплекса

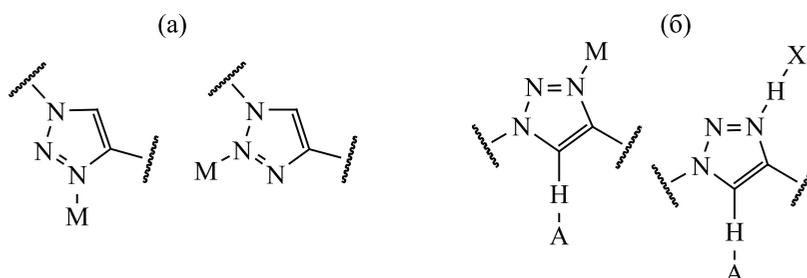


Рис. 1. (а) Варианты N-координации 1,2,3-триазолов с катионами металлов (M – катион металла) и (б) одновременное образование водородной связи с участием триазольного протона и координационной либо водородной связи с участием атома N³ (A – акцептор водородной связи, H–X – донор водородной связи, M – катион металла).

[1, 2]. 1,4-Замещенный 1,2,3-триазол, имеющий большой дипольный момент (~4.5 Д), может выступать и как акцептор, и как донор водородной связи, причем оба взаимодействия усиливают друг друга [2]. Известны кооперативные взаимодействия, когда одновременно наблюдаются межмолекулярная водородная связь с участием СН-протона и координационная, либо водородная связь с атомом N³ 1,4-дизамещенного триазола (рис. 1б) [2, 13].

Гибридные лиганды **L**¹–**L**⁴ могут образовывать координационные связи с катионом уранила с участием фосфорильной группы и/или атомов азота триазольных циклов. Спектральный признак такой координации – смещение полос колебаний связей P=O, C^{5''}–H^{5''} и цикла. Хотя внутри- или межмолекулярные контакты в твердых лигандах также влияют на эти полосы, уменьшение частоты колебания $\nu(\text{P}=\text{O})$ при координации с металлом значительно больше, чем при образовании водородной связи с протоном триазольного цикла. Поэтому координация фосфорильного кислорода легко определяется по смещению полосы $\nu(\text{P}=\text{O})$. Смещения полос валентных колебаний связей C^{5''}–H^{5''} и цикла при образовании водородных связей и при координации с металлом сопоставимы, что затрудняет их использование в качестве индикаторов координации атомов азота с металлом. Кроме того, частоты колебаний «свободных» триазольных фрагментов в спектрах индивидуальных твердых соединений **L**¹–**L**⁴ неизвестны.

Параметры колебательных спектров твердых комплексов **1**–**4** и лигандов **L**¹–**L**⁴ приведены в табл. 1. В ИК спектрах всех комплексов полоса свободной группы P=O отсутствует и наблюдаются два новых максимума поглощения при 1111–

1113 и ~1097 см⁻¹, соответственно, относящиеся к колебанию координированной группы P=O и смешанной моде, содержащей вклад $\nu(\text{P}=\text{O})$. Таким образом, фосфорильная группа координирована во всех комплексах примерно одинаково. Полосы $\nu(\text{C}^{5''}\text{--H}^{5''})$ в спектрах комплексов **1**–**3** также одинаковы и проявляются при 3138 см⁻¹. Кроме того, появляется слабое поглощение при 3102 см⁻¹ и уменьшается интенсивность полосы при 3082 см⁻¹, которая относится к колебаниям связей C_{Ph}–H фенильных групп при триазольных циклах, реагирующих на перераспределение электронной плотности вследствие координации атомов азота. Для проверки этого предположения был получен уранильный комплекс **4**, лиганд которого в триазольном кольце содержит вместо фенильного бутильный заместитель. В спектре комплекса **4** поглощение при 3102 см⁻¹ отсутствует, в остальном спектр подобен спектрам родственных соединений (табл. 1). Следовательно, слабая полоса при 3102 см⁻¹ может служить признаком координации азота триазольного фрагмента. Однако при столь малых спектральных проявлениях нельзя определить, сколько триазольных циклов координировано и какой именно атом азота цикла участвует в координации.

Заметны изменения, происходящие в спектрах КР (табл. 1). Так, например, линия в области 1230–1240 см⁻¹ в спектрах комплексов **1**–**3** смещается относительно линии индивидуального лиганда на ~6–11 см⁻¹. Полосы нитрат-ионов при 1525, 1270, 1030 см⁻¹ соответствуют бидентатной координации. Полоса $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$ наблюдается при 937 см⁻¹, линия $\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2)$ – при 855 см⁻¹.

Хорошо известно, что большинство уранильных комплексов имеют гексагональную геометрию, и в

Таблица 2. Рассчитанные энергия и геометрические параметры комплексов

Комплекс	Тип координации	E_{tot} , ат. ед.	ΔE , ккал/моль ^a	Межатомные расстояния, Å		
				$d(\text{P}=\text{O}\cdots\text{U})$	$d(\text{NO}_3\cdots\text{U})$	$d(\text{N}\cdots\text{U})$
$n = 2$						
А	<i>цис</i> - η^2 -NO ₃	-31130.586221	0	2.373	2.493, 2.482; 2.505, 2.492	2.702
Б	<i>транс</i> - η^2 -NO ₃	-31130.560792	16.0	2.307	2.335; 2.456, 2.473	2.658
В	P=O	-31130.585788	0.3	2.271	2.434, 2.471; 2.473, 2.440	–
$n = 3$						
А	<i>цис</i> - η^2 -NO ₃	-31248.446123	0	2.38	2.486, 2.481; 2.511, 2.504	2.671
Б	<i>транс</i> - η^2 -NO ₃	-31248.425284	13.1	2.333	2.532, 2.513; 2.493, 2.492	2.686
В	P=O	-31248.442716	2.1	2.289	2.425, 2.476; 2.442, 2.471	–
$n = 4$						
А	<i>цис</i> - η^2 -NO ₃	-31366.296302	0	2.416	2.499, 2.487; 2.480, 2.497	2.728
Б	<i>транс</i> - η^2 -NO ₃	-31366.286217	6.3	2.323	2.482, 2.456; 2.511, 2.508	3.025
В	P=O	-31366.299712	-2.1	2.289	2.460, 2.431; 2.479, 2.433	–

^a Относительная устойчивость комплексов рассчитана относительно комплексов А.

экваториальной плоскости уранильного катиона обычно имеется шесть координационных вакансий [8, 13]. Спектральные данные для твердых уранильных комплексов **1–3** позволяют предположить, что их строение однотипно: два нитрат-иона координированы бидентатно к катиону уранила, а две оставшиеся в экваториальной плоскости координационные вакансии занимает O,N-бидентатно координированный лиганд. Не участвующие в координации триазольные фрагменты лигандов образуют дополнительные внутри- и межмолекулярные контакты, стабилизирующие структуру твердого комплекса.

Строение комплексов в растворе и в твердой фазе может существенно различаться. Чтобы оце-

нить возможность существования в растворе комплексов разного строения на уровне РВЕ/ λ_1 в программе Prigoda [14–16] были проведены расчеты возможных изомеров комплексов UO₂(L)(NO₃)₂ (1:1), где L – лиганды, различающиеся длиной линкера R, $n = 2–4$. Для упрощения расчетов использованы модельные лиганды, в которых фенильный заместитель (R') в триазольном кольце заменен на метильный. На поверхности потенциальной энергии обнаружены комплексы как с бидентатной, так и с монодентатной координацией лигандов. Рассчитанные энергетические и геометрические параметры приведены в табл. 2.

Самыми устойчивыми для лигандов с линкерами $n = 2, 3$ оказались *цис*-комплексы (А), в ко-

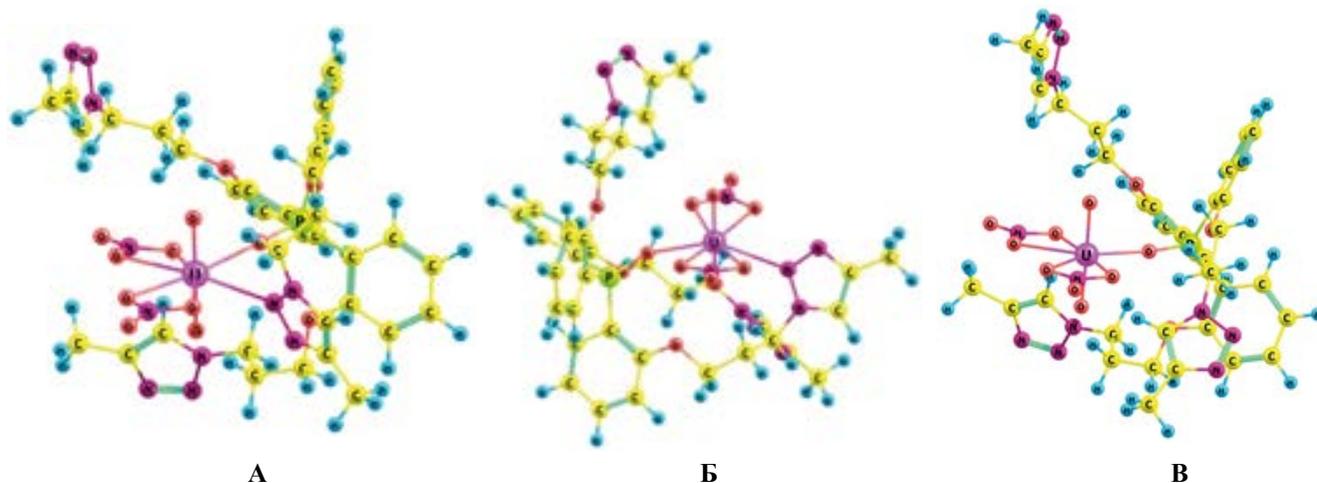


Рис 2. Типы координации А–В на примере комплексов с длиной линкера в лиганде с $n = 3$.

Таблица 3. Основные данные ИК спектроскопии растворов соединений L^1-L^4 и их комплексов **1–4** в $CDCl_3$

Соединение	$\nu, \text{см}^{-1}$		
	P=O	$C^{5''}-H^{5''}$	$C_{\text{Ph}}-H^a$
L^1 [7]	1173	3149, 3117	3080
L^2	1174	3145, 3120	3080
L^3	1174	3146, 3100	3080, 3101
L^4 [7]	1173	3149, 3117	–
1	1115, 1094 ^b	3144	3080, 3102
2	1114, 1102 ^b	3141	3080, 3102
3	1117, 1104 ^b	3148	3080, 3102
4	1119, 1107 ^b	3148	–

^a C–H колебания фенильного заместителя в триазольном цикле.

^b Смешанное колебание с вкладом $\nu(P=O)$.

торых лиганд η^2 -координирован по P=O группе и атому азота одного триазольного цикла, и оба нитрат аниона бидентатны (рис. 2а). Аналогичные *транс*-изомеры для комплексов со всеми лигандами (**Б**, рис. 2б) менее устойчивы, однако их устойчивость возрастает с увеличением длины линкера до $n = 4$, для которого ΔE_{tot} не превышает 6.3 ккал/моль (табл. 2). Действительно, таким комплексам (**В**, рис. 2в) соответствуют локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии. В комплексе с лигандом L^3 , имеющим самый длинный линкер ($n = 4$), это самый выгодный тип координации.

Комплексы с координацией **В** энергетически близки ($\Delta E_{\text{tot}} = 0.3\text{--}2.1$ ккал/моль) к комплексам **А**. Такую малую разницу в энергии можно объяснить тем, что выигрыш от слабой координации триазольного цикла компенсируется менее выгодными конформациями линкера. В растворе координация **В** более выгодна, поскольку большая конформационная подвижность лиганда и большой дипольный момент способствуют возрастанию устойчивости при сольватации. Специфическая сольватация, например, за счет образования водородных связей, может изменить найденные соотношения. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментом (данные ИК, ЯМР спектроскопии).

Строение комплексов в растворах в $CDCl_3$ исследовали методами ИК и мультядерной ЯМР спектроскопии, сопоставляя данные спектров для растворов свободных лигандов и их комплексов. В ИК спектрах растворов соединений L^1-L^4 в $CDCl_3$ полоса $\nu(P=O)$ наблюдается при 1173–1174 см^{-1} (табл. 3), что типично для сольватированной хлороформом фосфорильной группы. Полоса

$\nu(C^{5''}-H^{5''})$, наблюдаемая при 3149–3145 см^{-1} , может быть отнесена к колебаниям свободных групп C–H в триазольных циклах. В спектре раствора соединения L^1 присутствует менее интенсивная полоса при 3117 см^{-1} , а в спектре раствора соединения L^2 – еще менее интенсивная полоса при 3120 см^{-1} . Эти полосы исчезают при координации атома кислорода фосфорильной группы, поэтому они могут быть отнесены к колебаниям $\nu(C^{5''}-H^{5''})$, смещающихся при образовании водородной связи C–H \cdots O=P [смещение полосы $\nu(P=O)$ при этом может не наблюдаться, так как взаимодействие с протоном при $C^{5''}$, вероятно, не сильнее сольватации]. В спектре раствора соединения L^3 , в отличие от аналогов, наблюдается слабая полоса при ~ 3101 см^{-1} и уменьшается интенсивность полосы $\nu(C_{\text{Ph}}-H)$ при 3080 см^{-1} , поэтому можно предположить, что эта полоса смещается в высокочастотную сторону вследствие контакта $C^{5''}-H^{5''}\cdots N$. Таким образом, в растворах в равновесии находятся молекулы с разного рода взаимодействиями между донорно-акцепторными атомами и свободные от них, причем в соединениях L^1 и L^2 предпочтительны контакты $C^{5''}-H^{5''}\cdots O=P$, а в соединении L^3 с самым длинным линкером – контакты $C^{5''}-H^{5''}\cdots N$.

В спектрах растворов комплексов **1–4** полосы $\nu(P=O)$ наблюдаются при 1114–1119 см^{-1} , свидетельствуя о координации фосфорильной группы. Полосы при 1094–1104 см^{-1} , по-видимому, можно отнести к смешанному колебанию с вкладом $\nu(P=O)$. Положение полос $\nu(C^{5''}-H^{5''})$ в спектрах комплексов **1–4** практически совпадает с положением полос свободных групп $C^{5''}-H^{5''}$ в спектрах соответствующих соединений L^1-L^4 . В спектрах комплексов **1–3** присутствует полоса при 3102 см^{-1} ,

Таблица 4. Избранные полосы ИК и ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C спектров соединений $\text{L}^1\text{--L}^4$ и их комплексов **1–4** в CDCl_3 (0.01 моль/л) при 298 К

Соединение	$\nu(\text{P=O})$, см^{-1}	δ_p , м. д. ($W_{1/2}$) ^a	δ_c , м. д.						
			C^1	$\text{C}^{5''}$	$\text{C}^{4''}$	C^2	C''	OCH_2	NCH_2
L^1 [7]	1173	25.2 (0.01)	120.74 д	122.02 с	147.52 с	159.54 с	130.59 с	49.05 с	66.67 с
1	1114	50.2 (0.3), 44.3 (1.6) ^b	– ^b	121.9 с, 121.1 уш. с	147.4 уш. с, 147.0 с	160.0 уш. с 160.4 уш. с	130.5 уш. с 130.3 уш. с	49.1 уш. с 48.8 уш. с	66.5 уш. с 66.0 уш. с
L^2	1175	24.9 (0.02)	121.12 д	120.93 с	147.34 с	160.30 д	130.69 с	46.16 с	64.02 с
2	1114	46.6 (1.5), 43.7 (0.7)	116.7 уш. д	120.2 уш. с	147.60 уш. с	160.8 уш. с	130.31 с	46.51 с	64.62 с
L^3	1174	25.0 (0.02)	120.59 д	119.98 с	147.55 с	160.53 д	130.85 с	49.68 с	67.29 с
3	1117	47.0 (1.7), 44.1 (1.2)	– ^b	119.96 с	147.58 с	160.8 уш. с	130.42 с	49.75 с	67.6 уш. с
L^4 [7]	1173	24.4 (0.02)	121.39 д	122.23 с	148.22 с	159.95 д	– ^г	48.92 с	67.50 с
4	1119	43.4 (1.0)	117.32 д	121.8 уш. с	148.2 уш. с	160.45 уш. с	– ^г	48.62 уш. с	67.10 уш. с

^a Полуширина сигнала на половине высоты (м. д.).

^b Дополнительный минорный сигнал при 47.0 (~ 15%).

^c Сигнал не регистрируется.

^г Сигнал отсутствует.

относящаяся к колебаниям связей $\text{C}_{\text{ph}}\text{--H}$ фенильных групп при триазольных циклах, в которых атом азота либо координирован, либо образует водородную связь. Полоса при 3080 см^{-1} , характерная для некоординированного цикла, сохраняется. Полосы нитрат-ионов при 1527 и 1270 см^{-1} соответствуют их бидентатной координации [13].

Таким образом, на основании данных ИК спектроскопии можно предположить, что в растворах существуют моноядерные комплексы **1–4** с двумя бидентатно координированными нитрат-ионами. Во всех комплексах уверенно определяется координация фосфорильной группы лиганда. Спектральные проявления координации триазольных циклов столь незначительны, что можно сделать только предположения о существовании слабой координационной связи между атомом азота триазольного цикла с катионом уранила.

Спектроскопия ЯМР в исследовании строения уранильных комплексов **1–4** оказалась более информативной, чем ИК спектроскопия. Во всех спектрах ЯМР ^1H сигналы протонов уширены, тонкая структура отсутствует, что свидетельствует о протекании динамических процессов, замедленных в шкале времени ЯМР. Во всех спектрах

сигнал протона при $\text{C}^{5''}$ не регистрируется. Сигнал воды в спектрах также уширен, наибольшее уширение сигнала наблюдается в спектре комплекса **2**: $W_{1/2} \sim 0.7$ м. д. В спектрах комплексов **1** и **3** уширение гораздо меньше: $W_{1/2} = \sim 0.1$ и ~ 0.2 м. д.

Спектры ЯМР ^{13}C комплексов существенно различаются. В спектре комплекса **1** наблюдается два набора сигналов, один из которых практически соответствует спектру свободного лиганда, а сигналы второго отличаются от сигналов свободного лиганда (табл. 4).

Сдвиги сигналов атомов углерода платформы подтверждают координацию фосфорильной группы. В качестве примера в табл. 4 приведены химические сдвиги атомов C^1 и C^2 . Координация атома азота триазольного цикла влияет на сдвиги углеродных атомов цикла, и в меньшей степени – на сдвиги атомов углерода линкера и фенильного заместителя в триазольном цикле (табл. 4). Совокупность данных ЯМР ^{13}C и ИК спектроскопии позволяет предположить в растворе бидентатную O,N-координацию лиганда L^1 в уранильном комплексе (рис. 3а).

В спектре ЯМР ^{31}P раствора комплекса **1** наблюдаются два сигнала при 50.2 и 44.3 м.д. разной

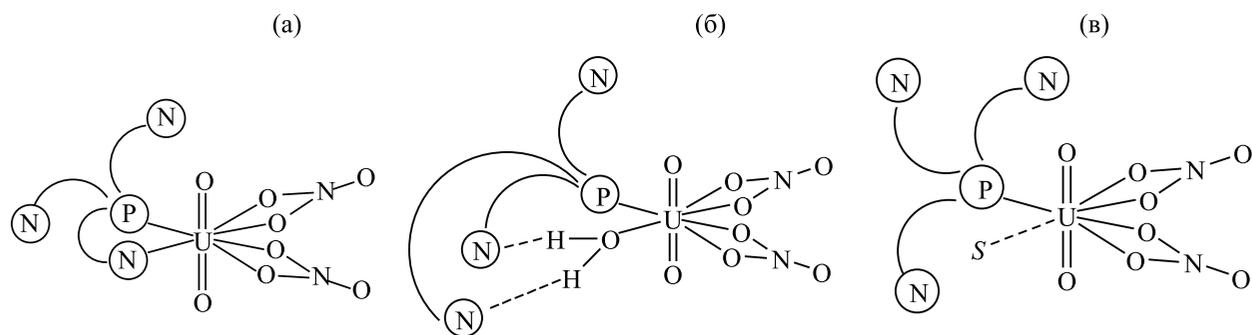


Рис. 3. Схемы строения комплексов **1** (а), **2** (б), **3** (в) в растворе, согласно спектральным данным. В кружках: Р – фосфорильная группа лиганда, N – атомы азота триазольного цикла лиганда; S – растворитель.

полуширины с примерным соотношением интегральной интенсивности 1:0.6. Анализ литературных [17–20] и собственных данных показал, что в спектрах уранильных комплексов достаточно часто появляются два сигнала атомов Р вследствие динамических процессов, *цис/транс*-изомеризации, анионной изомерии, обмена и различной координации анионов и/или молекул растворителя и т. д. [17–20]. Можно сделать вывод, что ядра атомов фосфора в уранильных комплексах весьма чувствительны к магнитному окружению. При практически одинаковом значении $\nu(\text{P}=\text{O})$ в ИК спектрах комплексов **1** и **4** в спектре ЯМР ^{31}P комплекса **1** наблюдаются два сигнала, а в спектре комплекса **4** – один (табл. 4).

В спектре ЯМР ^{13}C комплекса **2** наблюдается один набор сигналов, причем сигналы триазольных фрагментов смещены относительно сигналов свободного соединения L^2 почти так же, как в спектре комплекса **1**. Учитывая, что координационное число катиона уранила 6, тетрадентатной O,N,N,N-координации лиганда ожидать нельзя. По данным ИК спектроскопии, в этом комплексе оба нитрат-иона координированы бидентатно, а лиганд, как минимум, координирован через фосфорильную группу. Можно предположить, что в растворе комплекса **2** происходит быстрый динамический обмен слабо координированных и свободных триазольных фрагментов, в результате чего в спектре регистрируется один усредненный набор углеродных сигналов. Подобная «карусель» координированных и свободных триазольных циклов предполагалась в работе [21] («triazole dance»). При понижении температуры до 253 К (0.05 М. раствор комплекса **2** в CD_2Cl_2) динамические процессы замедляются, и в спектре наблюдается удво-

ение и уширение сигналов. Учитывая особенности спектра ЯМР ^1H , мы полагаем, что лиганд L^2 координирован O,N,N-тридентатно, причем атомы азота образуют связь во второй координационной сфере с атомами водорода координированной молекулы воды, а фосфорильный кислород образует связь непосредственно с катионом уранила (рис. 3б). Такого рода взаимодействия с участием молекул воды описаны для ряда уранильных комплексов как в кристаллах, так и в растворе [4, 22].

В спектре ЯМР ^{13}C комплекса **3** также наблюдается один набор сигналов, однако сигналы атомов С триазольных фрагментов не отличаются от сигналов свободного соединения L^3 (табл. 4). Учитывая всю совокупность данных, можно предположить, что в этом комплексе лиганд L^3 координирован монодентатно через кислород (рис. 3в).

Таким образом, в растворе строение уранильных комплексов зависит от длины линкера R в лигандах L^1 – L^3 . По данным расчетов, монодентатная O-координация предпочтительна для лиганда с наиболее длинным линкером ($n = 4$), а бидентатная O,N-координация – для лиганда с самым коротким линкером ($n = 2$).

Экстракционные свойства соединений L^1 – L^3 в отношении *f*-элементов изучены на примере извлечения микроколичеств урана(VI), Th(IV) и Eu(III) из нейтральных водных растворов в 1,2-дихлорэтан. Так как коэффициенты распределения ($D_M = [\text{M}_{\text{org}}]/[\text{M}_{\text{aq}}]$, где M – металл), найденные для Eu(III) и Th(IV), невелики ($D_{\text{Eu}} < 0.001$, $D_{\text{Th}} \leq 1$), то в дальнейшем обсуждаются только данные для урана

Эффективность экстракции определяется многими факторами: прочностью экстрагируемых комплексов, составом этих комплексов, липо-

фильностью экстрагента и его комплексов и т. д. Необходимо учитывать, что строение и состав экстрагируемых комплексов могут отличаться от строения и состава модельных соединений. В первом приближении, данные о строении модельных соединений позволяют делать адекватные предположения об эффективности экстракции и могут быть использованы при обсуждении эффективности экстракции в зависимости от строения гомологов.

Липофильность гомологов L^1-L^3 близка, коэффициенты распределения ($D_L = [L_{org}]/[L_{aq}]$) = 23000, 24000 и >20000 соответственно. Величины D_L родственных триподальных соединений с карбамоильными заместителями в подвесках, показавших хорошие экстракционные свойства, почти вдвое ниже [5]. Строение модельных комплексов 1–3 в хлороформе различается. Наиболее прочные комплексы образуются с лигандом L^1 . Однако в исследуемом ряду в этом соединении существует наиболее прочная внутримолекулярная Н-связь, которая должна разорваться при образовании координационной связи. Поэтому эффективность извлечения урана соединением L^1 гораздо ниже, чем соединением L^2 , $D_U = 2.9$ и 44.7 соответственно. Соединение L^3 с самым длинным линкером образует комплекс с монодентатной Р(О)-координацией лиганда. В отличие от гомологов L^1 и L^2 с этиленовым и пропиленовым линкерами определить величину D_U для этого соединения не удается. В эксперименте происходило смешение органической и водной фазы.

Вероятно, это объясняется различным строением комплексов 1–3. В комплексах 1 и 2 присутствуют как свободные, так и координированные триазольные фрагменты, тогда как в комплексе 3 – только свободные, не связанные с металлом. Амбидентные триазольные фрагменты способны к разным типам ассоциации и сольватации за счет образования Н-связей [2]. Можно предположить, что степень внутри- и межмолекулярной ассоциации при участии трех свободных триазольных фрагментов в комплексе 3 будет выше, чем для гомологов 1, 2, что в итоге приводит к смешению фаз при проведении экстракции с использованием соединения L^3 .

Таким образом, изменение длины линкера в гомологах L^1-L^3 кардинально изменяет экстрак-

ционные свойства исследуемых соединений. Хотя причины такого необычного эффекта экспериментально окончательно не установлены, можно предположить, что структура соединения L^3 в отличие от его гомологов больше подходит для участия триазольных фрагментов в дополнительных взаимодействиях, что приводит к смешению фаз при проведении экстракции. Амбидентный характер триазольных циклов, способность участвовать в образовании Н-связей и в качестве донора, и в качестве акцептора, образовывать связи с катионами и анионами, высокий дипольный момент и способность к специфической сольватации – все это приводит к усложнению строения комплексов в растворах и к возникновению динамических равновесий.

Несмотря на высокую собственную липофильность, исследованные соединения проявляют незначительную эффективность при извлечении протестированных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители марки ХЧ обезвоживали и очищали по стандартным методикам [23]. Дейтерированные растворители, $CDCl_3$ и CD_2Cl_2 , фирмы Acros использовали без дополнительной очистки.

ИК спектры получены на ИК Фурье-спектрометре Bruker Tensor 37 для твердых образцов (таблетки в KBr) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} и для 0.01 М. растворов в $CDCl_3$ в диапазоне 4000–950 cm^{-1} [толщина кювет (CaF_2) 0.022 мм]. Спектры КР в области 3500–100 cm^{-1} зарегистрированы на спектрометре Jobin-Yvon LabRAM 300, снабженном микроскопом и лазерным CCD-детектором. В качестве возбуждающей линии использована линия He–Ne-лазера с длиной волны 632.8 нм и мощностью не более 2 мВт. Спектры ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$ и $^{31}P\{^1H\}$ растворов синтезированных соединений в CD_3Cl (0.01 моль/л) и CD_2Cl_2 (0.05 моль/л) регистрировали на приборе Bruker Avance 500 (рабочие частоты 1H , ^{13}C и ^{31}P – 500.13, 125.77 и 242.97 МГц соответственно) и Bruker Avance 400 (рабочие частоты 1H , ^{13}C и ^{31}P – 400.13, 100.61 и 161.98 МГц соответственно). В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C сигналы остаточных протонов и атомов углерода растворителя использованы в качестве внутренних стандартов, точность определения химических сдвигов не менее 0.01 и 0.03 м. д.

соответственно. Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{31}P получены относительно внешнего стандарта (85%-ная H_3PO_4). Масс-спектры растворов соединений L^1 – L^3 в метаноле записаны с использованием масс-спектрометра AmaZon Bruker Daltonik GmbH в режиме ультра-сканирования с положительной ионизацией в диапазоне m/z 70–2200. Температуры плавления измеряли укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров. С, Н, N определяли на приборе Carlo Erba 1106, P – по известной методике [24].

Азид натрия (Acros), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ) использовали без дополнительной очистки. Триазиды $[\text{N}_3(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4]_3\text{PO}$ ($n = 2, 3, 4$) синтезировали по известным методикам [25–27]. Трис{2-[2-(4-фенил-1,2,3-триазол-1-ил)этокси]фенил} фосфиноксид L^1 и трис{2-[2-(4-бутил-1,2,3-триазол-1-ил)этокси]фенил} фосфиноксид L^4 синтезировали по известной методике [7]. Спектр КРС соединения L^4 , cm^{-1} : 1590 с, 1551 сл, 1440 ср, 1397 ср, 1368 ср, 1240 ср, 1217 ср, 1179 ср, 1164 ср, 1040 о. с, 988 о. сл, 899 сл, 880 сл, 797 сор, 668 ср, 611 о. сл, 516 сл, 480 сл.

Трис{2-[3-(4-фенил-1,2,3-триазол-1-ил)пропокси]фенил} фосфиноксид (L^2). К раствору 0.58 г (10 ммоль) трис[2-(3-азидопропокси)фенил] фосфиноксида $[\text{N}_3(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_4]_3\text{PO}$ в 5 мл безводного хлористого метилена добавляли 0.01 г (7 моль) CuBr и 0.41 г (40 ммоль) фенилацетилена ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$). Смесь кипятили 5 ч. Реакционную смесь пропускали через колонку с Al_2O_3 , элюировали смесью хлороформ–метанол, 20:1. Выход 0.68 г (77.3%), т. пл. 112–113°C (хлористый метилен–пентан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3397 ш (H_2O), 3132 сл ($\text{C}^{5''}$ – $\text{H}^{5''}$), 3083 пл, 3064 сл, 3027 сл, 2993 о. сл, 2953 сл, 2931 сл, 2883 сл, 1589 о. с, 1577 ср, 1560 о. сл, 1483 с, 1466 о. с, 1443 о. с, 1384 сл, 1356 о. сл, 1280 о. с., 1246 с, 1223 пл, 1196 пл, 1177 ср ($\text{P}=\text{O}$), 1164 пл, 1138 ср, 1084 ср, 1039 с, 1025 ср, 768 о. с, 696 с, 558 ср, 527 ср. Спектр КР, ν , cm^{-1} : 1610 о. с, 1556 ср, 1441 сл, 1358 ср, 1305 о. сл, 1223 о. сл, 1179 сл, 1155 сл, 1041 ср, 999 с, 974 с, 903 о. сл, 836 о. сл, 772 о. сл, 671 сл, 609 о. сл, 518 о. сл. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.02 т (6H, $\text{H}^{2'}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$), 3.85 т (6H, $\text{H}^{3'}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$), 4.20 т (6H, $\text{H}^{1'}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$), 6.90 д. д (3H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, $^4J_{\text{HP}} = 5.2$), 7.04 т (3H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$), 7.29 т

(3H, H^n , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$), 7.36 т (6H, H^u , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$), 7.48 т (3H, H^4 , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$), 7.66 д. д (3H, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^3J_{\text{HP}} = 14.4$), 7.72 д (6H, H^o , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$), 7.82 с (3H, $\text{H}^{5''}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 29.45 (C^2), 46.16 (C^3), 64.02 ($\text{C}^{1'}$), 111.92 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}} = 6.4$), 120.92 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}} = 12.3$), 120.93 ($\text{C}^{5''}$), 121.12 д ($\text{C}^{1'}$, $^1J_{\text{CP}} = 109.9$), 125.65 (C^u), 128.06 (C^n), 128.80 (C^o), 130.69 (C^u), 133.84 д (C^4 , $^4J_{\text{CP}} = 1.3$), 134.43 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}} = 8.8$), 147.34 ($\text{C}^{4''}$), 160.30 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 1.8$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 24.9 м. д. Масс-спектр, m/z : 882 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 69.21; Н 5.68; N 14.14; P 3.48. $\text{C}_{51}\text{H}_{48}\text{N}_9\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: С 69.42; Н 5.49; N 14.30; P 3.51.

Трис{2-[4-(4-фенил-1,2,3-триазол-1-ил)бутоксифенил] фосфиноксид (L^3). К раствору 0.4 г (0.65 ммоль) трис[2-(4-азидобутоксифенил) фосфиноксида $[\text{N}_3(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_4]_3\text{PO}$ в 7 мл безводного хлористого метилена добавляли 0.01 г (0.07 ммоль) CuBr и 0.27 г (2.6 ммоль) фенилацетилена ($\text{Ph}\equiv\text{CCH}$). Смесь кипятили 7 ч. Реакционную смесь пропускали через колонку с Al_2O_3 , элюировали смесью хлороформ–метанол, 20:1. Выход 0.33 г (55.0%), т. пл. 152°C (хлористый метилен–пентан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3402 ш (H_2O), 3130 пл ($\text{C}^{5''}$ – $\text{H}^{5''}$), 3105 пл, 3079 сл, 3027 сл, 2945 ср, 2929 пл, 2876 сл, 1589 о. с, 1577 ср, 1560 о. сл, 1483 с, 1466 о. с, 1443 о. с, 1384 сл, 1356 о. сл, 1280 о. с, 1246 с., 1223 пл, 1196 пл, ~1175 пл ($\text{P}=\text{O}$), 1164 ср, 1138 ср, 1084 ср, 1039 с, 1025 ср, 972 сл, 956 сл, 768 о. с, 696 с, 558 ср, 527 ср. Спектр КР, ν , cm^{-1} : 1610 о. с, 1553 ср, 1486 о. сл, 1444 о. сл, 1361 ср, 1229 сл, 1168 ср, 1044 ср, 1001 с, 975 с, 674 сл, 619 сл. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.33 к (6H, $\text{H}^{3'}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$), 1.64 к (6H, $\text{H}^{2'}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$), 3.73 т (6H, $\text{H}^{4'}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$), 4.11 т (6H, $\text{H}^{1'}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$), 6.75 д. д (3H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, $^4J_{\text{HP}} = 5.2$), 6.89 т (3H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$), 7.27 – 7.37 м (6H, H^4 , H^n), 7.37–7.50 м (9H, H^6 , H^u), 7.82 д (6H, H^o , $^3J_{\text{HH}} = 5.6$), 7.85 с (3H, $\text{H}^{5''}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 25.49 ($\text{C}^{3'}$), 26.87 (C^2), 49.69 ($\text{C}^{4'}$), 67.30 ($\text{C}^{1'}$), 111.54 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}} = 6.7$), 120.00 ($\text{C}^{5''}$), 120.19 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}} = 12.8$), 120.71 д ($\text{C}^{1'}$, $^1J_{\text{CP}} = 110.3$), 125.70 (C^u), 128.06 (C^n), 128.85 (C^o), 130.86 (C^u), 134.45 (C^4), 134.52 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}} = 8.7$), 147.56 ($\text{C}^{4''}$), 160.54 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 25.0 м. д. Масс-спектр, m/z : 924 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 69.94; Н 5.92; N 13.23; P 3.51. $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_9\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: С 70.19; Н 5.89; N 13.64; P 3.35.

Общая методика синтеза комплексов 1–4.

Комплексы **1–4** синтезировали при соотношении реагентов 1:1. К раствору соответствующего соединения **L¹–L⁴** в хлороформе по каплям при перемешивании прибавляли раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле. Прозрачный светло-желтый раствор перемешивали несколько часов при 45–50°C и выдерживали ~12 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляли в вакууме. Остаток сушили 3 ч в вакууме (1–2 мм рт. ст.) над P_2O_5 при 62°C. Выход 70–90%.

Комплекс $[\text{UO}_2(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (1). К раствору 0.1062 г (0.1266 ммоль) соединения **L¹** в хлороформе прибавляли раствор 0.0636 г (0.1266 ммоль) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле. Выход 0.1313 г (81%), т. пл. >155°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3430 ш (H_2O), 3139 сл ($\text{C}^{5''}-\text{H}^{5''}$), 3102 сл, 3068 ср, 1590 с, 1577 ср, 1559 сл, ~1525 с. ш (NO_3), 1477 о. с, 1443 о. с, 1384 сл, 1360 сл, 1285 о. с, 1270 пл, 1240 с, 1200 пл, 1167 сл, 1144 ср, 1112 пл ($\text{P}=\text{O}$), 1097 ср, 1049 пл, 1037 ср, 937 с [$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$], 910 пл, 850 сл, 799 сл, 761 о. с 740 пл, 608 о. сл, 555 ср, 517 ср. Спектр КР, ν , см^{-1} : 3148 о. сл, 3071 ср, 2962 сл, 1610 о. с, 1556 ср, 1444 сл, 1358 ср, 1302 о. сл, 1235 о. сл, 1200 о. сл, 1156 о. сл, 1114 о. сл, 1043 ср, 1000 с, 972 с, 855 ср [$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2)$], 794 о. сл, 741 о. сл, 707 о. сл, 673 сл, 643 о. сл, 612 о. сл, 556 о. сл, 516 о. сл, 464 о. сл. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: ~4.1 оч. ш. м, ~4.5 оч. ш. с, 6.3 уш. с, 6.6 уш. с, 6.7 уш. с, 6.9 уш. с, 7.4 уш. с, 7.5 уш. с, 7.6 уш. с. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 48.8 уш. с и 49.1 уш. с ($\text{C}^{2'}$), 66.0 уш. с и 66.5 оч. ш. с (C^1), 111.7 уш. с и 112.1 уш. с (C^3), C^1 не наблюдается, 121.1 оч. ш. с (C^5), 121.9 ($\text{C}^{5''}$) с и 121.1 уш. с, 125.79 с и 126.02 с (C^0), 128.32 с (C^n), 128.69 с (C^m), 130.5 уш. с и 130.3 уш. с (C^u), 133.5 уш. с и 134.3 оч. ш. с (C^6), 135.7 уш. с (C^4), 146.95 с и 147.4 оч. ш. с ($\text{C}^{4''}$), 60.0 оч. ш. с и 160.4 уш. с (C^2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 50.2 м. д. ($W_{1/2} = 0.3$ м. д.), 44.3 м. д. ($W_{1/2} = 1.6$ м. д.), примерное соотношение интегральных интенсивностей 1.7:1; дополнительный минорный сигнал (~15%) δ_{P} 47.0 м. д. ($W_{1/2} \sim 1$ м. д.) Найдено, %: С 45.60; Н 3.35; N 12.16. $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_{11}\text{O}_{14}\text{PU}$. Вычислено, %: С 45.39; Н 3.62; N 12.13.

Комплекс $[\text{UO}_2(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (2). К раствору 0.0691 г (0.0783 ммоль) соединения **L²** в хлороформе прибавляли раствор 0.0393 г

(0.0783 ммоль) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле. Выход 0.0842 г (82%), т. пл. >140°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400 ш (H_2O), 3138 сл ($\text{C}^{5''}-\text{H}^{5''}$), 3102 сл, 3066 сл, 2976 сл, 1590 с, 1578 ср, 1560 сл, 1525 о. с. ш (NO_3), 1481 с, 1442 о. с, 1386 ср, 1283 о. с, 1270 пл (NO_3), 1249 с, 1223 пл, 1196 сл, 1165 ср, 1142 ср, 1112 ср ($\text{P}=\text{O}$), 1097 пл, 1088 с, 1059 пл, 1040 с, 1026 пл, 936 о. с [$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$], 760 о. с, 694 с, 554 ср, 515 ср. Спектр КР, ν , см^{-1} : 1611 о. с, 1556 ср, 1487 о. сл, 1442 о. сл, 1358 ср, 1252 сл, 1228 сл, 1168 сл, 1157 сл, 1116 о. сл, 1043 ср, 1001 с, 975 с, 852 ср ($\nu_{\text{s}}\text{UO}_2$), 770 о. сл, 746 о. сл, 708 о. сл, 676 сл, 619 сл. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: ~1.7 уш. с, 3.7 уш. с, 3.8 уш. с, 6.8 уш. с, 7.0 уш. с, 7.7–7.4 уш. м, 7.8 уш. д, ~8 оч. уш. с. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 29.13 с ($\text{C}^{2'}$), 46.51 с ($\text{C}^{3'}$), 64.62 с (C^1), 112.0 уш. с (C^3), 116.7 д (C^1 , $J_{\text{CP}} = 110$), 120.20 уш. с ($\text{C}^{5''}$), 121.2 уш. с (C^5), 125.66 с (C^m), 128.27 с (C^n), 128.89 с (C^0), 130.31 с (C^u), 135.2 уш. с (C^4), 135.4 уш. с (C^6), 147.56 уш. с ($\text{C}^{4''}$), 160.8₁ уш. с (C^2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 46.6 м. д. ($W_{1/2} = 1.5$ м. д.), 43.7 м. д. ($W_{1/2} = 0.7$ м. д.), примерное соотношение интегральных интенсивностей 0.3:1. Найдено, %: С 46.61; Н 3.79; N 12.01. $\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{N}_{11}\text{O}_{14}\text{PU}$. Вычислено, %: С 46.69; Н 3.99; N 11.74.

Комплекс $[\text{UO}_2(\text{L}^3)(\text{NO}_3)_2] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (3). К раствору 0.0343 г (0.0371 ммоль) соединения **L³** в хлороформе прибавляли раствор 0.0186 г (0.0371 ммоль) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле. Выход 0.0428 г (84%), т. пл. >130°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3425 ш (H_2O), 3138 сл ($\text{C}^{5''}-\text{H}^{5''}$), 3063 сл, 2947 сл, 2878 сл, 1590 с, 1576 ср, 1560 пл, 1526 о. с. ш (NO_3), 1478 с, 1466 пл, 1444 о. с, 1380 ср, 1284 о. с, 1270 пл (NO_3), 1254 с, 1220 пл, 1165 сл, 1142 ср, 1112 пл ($\text{P}=\text{O}$), 1097 пл, 1088 ср, 1055 ср, 1041 ср, 1025 пл, 937 о. с [$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$], 761 о. с, 695 ср, 556 ср, 516 ср. Спектр КР, ν , см^{-1} : 1611 о. с, 1556 ср, 1362 ср, 1255 о. сл, 1229 о. сл, 1043 ср, 1001 с, 974 с, 855 ср [$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2)$], 772 о. сл, 746 о. сл, 676 сл, 612 о. сл. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.9 уш. с, 1.4 уш. с, 3.6 уш. с, 4.0 уш. с, 6.7 уш. с, 6.8 уш. с, 7.32–7.35 м, 7.41–7.45 м, 7.6 оч. ш. с, 7.81 с, 7.83 с. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 25.3 уш. с ($\text{C}^{3'}$), 26.65 с ($\text{C}^{2'}$), 49.75 с (C^4), 67.6 оч. уш. с (C^1), 112.0 уш. с (C^3), 119.96 с ($\text{C}^{5''}$), ~120.6 уш. с (C^5), сигнал C^1 не наблюдается, 125.65 с (C^m), 128.30 с (C^n), 128.97 с (C^0), 130.42 с (C^u), 135.1 уш. с ($\text{C}^4 + \text{C}^6$), 147.58 с ($\text{C}^{4''}$), 160.8 уш. с (C^2). Спектр

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 47.0 м. д. ($W_{1/2} = 1.7$ м. д.), 44.1 м. д. ($W_{1/2} = 1.2$ м. д.), примерное соотношение интегральных интенсивностей 0.5:1. Найдено, %: С 47.09; Н 4.09; N 11.28. $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{N}_{11}\text{O}_{15}\text{PU}$. Вычислено, %: С 47.27; Н 4.41; N 11.23.

Комплекс $[\text{UO}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (4). К раствору 0.0322 г (0.0413 ммоль) соединения L^4 в хлороформе прибавляли раствор 0.0207 г (0.0413 ммоль) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле. Выход 0.0425 г (85%), т. пл. $>115^\circ \text{C}$ (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3370 ш (H_2O), 3144 сл ($\text{C}^{5''}-\text{H}^{5''}$), 3072 сл, 2956 с, 2931 с, 2870 ср, 1591 с, 1578 ср, 1522 о. с. ш (NO_3), 1479 о. с., 1285 о. с., 1242 с, 1166 сл, 1143 с, 1115 с ($\text{P}=\text{O}$), 1090 с, 1061 пл, 1042 с, 933 с [$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$], 798 ср, 766 с, 705 ср, 556 с, 538 ср. Спектр КР, ν , cm^{-1} : 1591 ср, 1555 сл, 1457 сл, 1289 сл, 1246 ср, 1149 ср, 1119 сл, 1044 о. с., 853 о. с [$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2)$], 797 ср, 676 ср. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.9 уш. с, 1.3 уш. с, 1.5 уш. с, 2.6 уш. с, 4.0 уш. с, 4.2 уш. с, 6.8 уш. с, 7.0 уш. с, 7.1 уш. с, 7.6 уш. с, 7.8 оч. ш. с. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.81 с (C^{δ}), 22.34 с (C^{γ}), 25.34 с (C^{β}), 31.43 с (C^{α}), 48.6 уш. с ($\text{C}^{2'}$), 67.1 уш. с ($\text{C}^{1'}$), 112.45 с (C^3), 117.32 д (C^1 , $^1J_{\text{PC}} = 121.2$), 121.75 уш. с (C^5), 121.8 ($\text{C}^{5''}$), 134.86 с (C^4), 135.35 с (C^6), 148.2 уш. с ($\text{C}^{4''}$), 160.45 уш. с (C^2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 43.4 м. д. ($W_{1/2} = 1.0$ м. д.). Найдено, %: С 41.59; Н 4.79; N 11.68. $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{N}_{11}\text{O}_{14}\text{PU}$. Вычислено, %: С 41.69; Н 4.83; N 12.73.

Исследование экстракции. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки ХЧ без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов концентрации 0.05 моль/л готовили по точной навеске. Исходные водные растворы U(VI), Th(IV) и Eu(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением NH_4NO_3 . Исходная концентрация ионов металлов – 4×10^{-6} моль/л, концентрация NH_4NO_3 – 3 моль/л. Контакт фаз происходил при комнатной температуре в аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения. Концентрацию металлов в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Elemental, США) [28]. Количество элементов в органической

фазе определяли после рекстракции 0.1 М. раствором 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах ($D_{\text{M}} = [\text{M}_{\text{org}}]/[\text{M}_{\text{aq}}]$). Погрешность определения D_{M} не более 5%.

Коэффициенты распределения ($D_{\text{L}} = [\text{L}_{\text{org}}]/[\text{L}_{\text{aq}}]$) для соединений L^1 – L^3 рассчитывали как отношение равновесных концентраций в органической и водной фазе. Исходная концентрация экстрагентов в органической фазе 0.05 моль/л, концентрация NH_4NO_3 в водной фазе 3 моль/л. Концентрацию экстрагентов в равновесной водной фазе оценивали путем определения фосфора с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием спектрометра ICAР-61 (Thermo Jarrel Adh).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00329) с использованием оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aromi G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2011. Vol. 255. P. 485. doi 10.1016/j.ccr.2010.10.038
2. *Schulze B., Schubert U.S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 2522. doi 10.1039/c3cs60386e
3. *Götze L., Schaper G., März J., Kaden P., Huittinen N., Stumpf T., Kammerlander K.K.K., Brunner E., Hahn P., Mehnert A., Kersting B., Henle T., Lindoy L.F., Zannoni G., Weigand J.J.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 386. P. 267. doi 10.1016/j.ccr.2019.01.006
4. *Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Matveeva A.G.* // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2014. Vol. 189. N 7–8. P. 946. doi 10.1080/10426507.2014.904865
5. *Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Baulina T.V., Vavina A.V., Sukat G.Ya., Matveev S.V., Godovikov I.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // *Polyhedron.* 2018. Vol. 142. P. 71. doi 10.1016/j.poly.2017.12.025

6. Быховская О.В., Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Вологжанина А.В., Матвеев С.В., Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Брель В.К. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1885. doi 10.1134/S0044460X19120126; Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Brel V.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 12. P. 2400. doi 10.1134/S1070363219120120
7. Kudryavtsev I.Yu., Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G., Baulina T.V., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // Monatsh. Chem. 2020. Vol. 151. P. 1705. doi 10.1007/s00706-020-02702-6
8. Jones M.B., Gaunt A.J. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 1137. doi 10.1021/cr300198m
9. Carter K.P., Cahill C.L. // Inorg. Chem. Front. 2015. Vol. 2. P. 141. doi 10.1039/c4qi00183d
10. Mazzanti M., Wietzke R., Pécaut J., Latour J.-M., Maldivi P., Remy M. // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41. P. 2389. doi 10.1021/ic010839v
11. Van Horn J.D., Huang H. // Coord. Chem. Rev. 2006. Vol. 250. P. 765. doi:10.1016/j.ccr.2005.09.0
12. Urankar D., Pevec A., Turel I., Košmrlj J. // Cryst. Growth Des. 2010. Vol. 10. N 11. P. 4920. doi 10.1021/cg100993k
13. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Hoboken: J. Wiley & Sons, Inc., 2009. 408 p.
14. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 281. P. 151. doi 10.1016/S0009-2614(97)01206-2
15. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. Vol. 416. P. 116. doi 10.1016/j.cplett.2005.09.046
16. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804; Laikov D.N., Ustyniuk Y.A. // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. P. 820. doi 10.1007/s11172-005-0329-x
17. Szabó Z., Toraishi T., Vallet V., Grenthe I. // Coord. Chem. Rev. 2006. Vol. 250. P. 784. doi 10.1016/j.ccr.2005.10.005
18. Redmond M.P., Cornet S.M., Woodall S.D., Whittaker D., Collison D., Helliwell M., Natrajan L.S. // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. P. 3914. doi: 10.1039/c0dt01464h
19. Wahu S., Berthet J.-C., Thuéry P., Guillaumont D., Ephritikhine M., Guillot R., Cote G., Bresson C. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 23. P. 3747. doi 10.1002/ejic.201200243
20. Hälller L.J.L., Kaltsoyannis N., Sarsfield M.J., May I., Cornet S.M., Redmond M.P., Helliwell M. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 12. P. 4868. doi 10.1021/ic062031m
21. Colasson B., Le Poul N., Le Mest Y., Reinaud O. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50, P. 10985. doi 10.1021/ic201540x
22. Das D., Kannan S., Maity D.K., Drew M.G.B. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 4869. doi 10.1021/ic300398a
23. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of laboratory chemicals. New York: Elsevier, 2009. P. 743. doi 10.1134/S0044460X1809024X
24. Гельман Н.Е., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Купаренко Л.М. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
25. Кудрявцев И.Ю., Быховская О.В., Аладжева И.М., Баулина Т.В., Брель В.К. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1922; Kudryavtsev I.Yu., Bykhovskaya O.V., Aladzheva I.M., Baulina T.V., Brel V.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 11. P. 2744. doi 10.1134/S10703632171110366
26. Баулина Т.В., Кудрявцев И.Ю., Сукат Г.Я., Брель В.К. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1559. doi 10.1134/S0044460X1809024X; Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu., Sukat G.Ya., Brel V.K. // Rus. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 9. P. 1927. doi 10.1134/S1070363218090281
27. Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu., Smolyakov A.F., Pasechnik M.P., Brel V.K. // Heteroatom Chem. 2018. Vol. 29. P. e21454. doi 10.1002/hc.21454
28. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н. // ЖНХ. 1995. Т. 40. С. 1926; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Tsvetkov E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. Vol. 40. P. 1926.

Triphenylphosphine Oxide Based 1,2,3-Triazole Tripodal Ligands. Coordination and Extraction Properties

A. G. Matveeva^{a,*}, T. V. Baulina^a, I. Yu. Kudryavtsev^a, M. P. Pasechnik^a, R. R. Aysin^a,
O. V. Bykhovskaya^a, M. I. Godovikova^a, S. V. Matveev^a, A. N. Turanov^b,
V. K. Karandashev^{c,d}, and V. K. Brel^a

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^b Institute of Solid-State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^c Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia

^d National University of Science and Technology MISiS, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: matveeva@ineos.ac.ru

Received August 27, 2020 ; revised August 27, 2020 ; accepted September 14, 2020

New 1,2,3-triazole tripodal ligands on the triphenylphosphine oxide platform with different linker length were synthesized. Their composition and structure were established by elemental analysis, mass spectrometry, vibrational (IR, Raman), and multinuclear (¹H, ¹³C, ³¹P) NMR spectroscopy. Coordination and extraction properties of the ligands were studied by the example of complexation with uranyl nitrate and recovery of micro amounts of U(VI) from aqueous phase into 1,2-dichloroethane.

Keywords: 1,2,3-triazole tripodal ligands, functionalized phosphine oxides, complexes with UO₂(NO₃)₂, extraction