

**Холида ЖАББОРОВА,**

Докторант ИОНХ АН РУз

[E-mail:Jabborova0707@gmail.com](mailto:E-mail:Jabborova0707@gmail.com)

**Сардор МУРОДОВ,**

Студент химического факультета Национального университета Узбекистана

**Шахло ДАМИНОВА,**

профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н.

Рецензент PhD С.Рахимов

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛ ИОНА С 2-АМИНО-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Аннотация

Синтезированы и исследованы комплексные соединения уранил-иона с 2-амино-1-метилбензимидазолом (МAB) и диэтилдитиокарбаматом (DEDTK). Состав и строение полученных комплексных соединений установлены методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, ИК-, Раман-спектроскопии, дифференциально-термическим анализом. Установлена зависимость состава, структуры и свойств комплексных соединений от природы комплексообразователя и способов координации лиганда.

**Ключевые слова:** комплексное соединение, диэтилдитиокарбамат натрия, 2-амино-1-метилбензимидазол, состав, структура, свойства.

## URANIL IONINING 2-AMINO-1-METILBENZIMIDAZOL BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI VA TADQIQOTI

Uranil ionining 2-amino-1-metilbenzimidazol (MAB) va dietilditiokarbamat (DEDTK) bilan kompleks birikmalari sintez qilindi va o'rganildi. Hosil bo'lgan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishi energo- dispersion analiz skanerlovchi elektron mikroskop, IQ, Raman- spektroskopiya, differensial termik tahlillar yordamida aniqlandi. Kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalaring kompleks hosil qiluvchining tabiatiga va ligandlarni koordinatsiyalanish usullariga bog'liqligi aniqlandi.

**Kalit so'zlar:** Kompleks birikma, natriy dietilditiokarbamat, 2-амино-1-метилбензимидазол, tarkibi, tuzilishi, xossa.

## SYNTHESIS AND STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS OF URANYL ION WITH 2-AMINO-1-METHYLBENZIMIDAZOLE

Annotation

Complex compounds of uranyl ion with 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAB) and diethyldithiocarbamate (DEDTK) were synthesized and studied. The composition and structure of the resulting complex compounds were established using scanning electron microscopy with energy dispersive analysis, IR and Raman spectroscopy, and differential thermal analysis. The dependence of the composition, structure and properties of complex compounds on the nature of the complexing agent and methods of ligand coordination has been established.

**Keywords:** Complex compound, sodium diethyldithiocarbamate, 2-amino-1-methylbenzimidazole, composition, structure, properties

**Введение.** Современное развитие координационной химии характеризуется увеличением использования комплексных соединений металлов с бидентатными полифункциональными органическими соединениями для разделения, концентрирования и количественного определения различных элементов. Успешное решение химических задач возможно при достаточно полной информации об оптимальных условиях образования комплексов [1]. За последнее десятилетие наблюдалось двукратное увеличение числа структурно охарактеризованных соединений урана. Одной из основных причин возобновления интереса к соединениям урана является их удивительная структурная универсальность. Безусловно, наиболее стабильной формой урана в большинстве условий переработки и окружающей среды является ион уранила  $[UO_2]^{2+}$ . В степенях окисления +III или +IV обычно встречаются восьми- или девятикоординационные окружения урана. Однако оксосоединения урана в степени окисления +VI образуют примерно линейные трехатомные ионы уранила  $UO_2^{2+}$ . Хотя этот катион может связывать дополнительные лиганды, расположенные перпендикулярно оси уранила, с образованием пяти-, шести-, семи- и восьмикоординационных металлцентров, семикоординация особенно преобладает для оксосоединений шестивалентного урана [2-4]. В зависимости от стерических требований, вызванных отталкиванием лиганд-лиганд, более слабыми связями и, обычно, пониженной стабилизацией кристаллического поля, гептакоординированные урановые центры могут иметь пентагональную бипирамидальную, закрытую октаэдрическую и закрытую тригонально-призматическую координационную геометрию. Структурные исследования уранильных соединений с одномерной топологией или многомерным каркасом довольно редко [5].

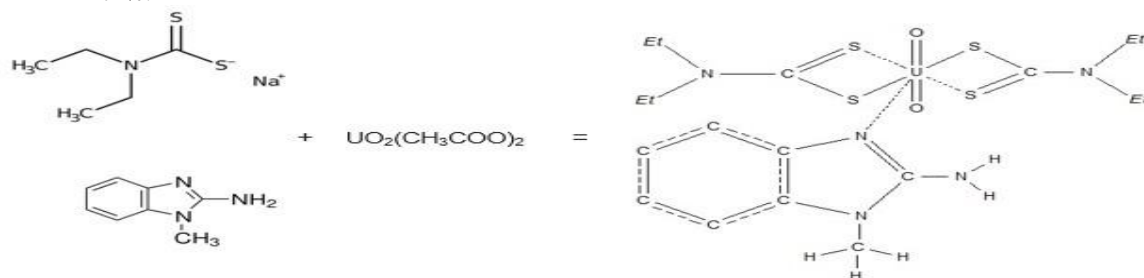
В данной работе изучено влияние лигандов, содержащие разные донорные атомы для изучения координационной геометрии металла.

Цель работы – синтезировать новое смешаннолигандное координационное соединение урана, содержащее диэтилдитиокарбамат-ион (DEDTK) и 2-амино-1-метил-1Н-бензимидазол (MAB), изучить их строение и свойства путем определения отношения между составом, структурой, свойствами.

**Объекты и методы исследования.** Для получения комплексов использовали  $UO_2(CH_3COO)_2$ , диэтилдитиокарбамат натрия ( $L^1$ ), а также 2-амино-1-метил-1Н-бензимидазол ( $L^2$ ). В качестве растворителей использовали 96 % этанол. Используемые в работе органические реагенты и растворители очищали и высушивали известными методами [6].

Соединение  $[UO_2(L^1)_2(L^2)]$  синтезировано по следующей методике: в колбе снабженной обратным холодильником и магнитной мешалкой при постоянном перемешивании при 40-50 ° С нагревали реакционную смесь, содержащую этанольный раствор 0.001 моль уранилацетата и этанольный раствор 0,002 моль лиганда  $L^1$ . Через полчаса к смеси по каплям добавляли этанольный раствор 0.001 моль лиганда  $L^2$ . Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов, после реакционную смесь отфильтровали и оставили для кристаллизации. Через несколько дней выпавший светло-

жёлтый осадок промывали несколько раз этиловым спиртом и сушили при комнатной температуре. Выход основного продукта составил 72%.



В качестве методов исследования комплексного соединения использовались методы SEM-EDX (Zeiss EVO MA 10, Carl Zeiss, Германия), термический анализ (Thermo Scientific GC1310 combined Tsq 9000\_TA), ИК - (Perkin-Elmer, США) и раман спектроскопию (Horiba MacroRam).

**Результаты и обсуждение.** В настоящее время для определения количества элементов в синтезированных комплексах широко используется сканирующий электронный микроскоп SEM-EDS (рис.1) [7]. SEM микрофотографии показывают о том, что синтезированный комплекс имеет хорошо сформированную аморфную структуру, что подтверждают и полученные данные энергодисперсионного анализа. Пики, приписываемые урану, четко отличаются от соответствующих пиков, приписываемых другим элементам. На основании данных SEM и энергодисперсионного анализа можно заключить, что комплексообразование ионов металлов с органическими лигандами приводит к изменению микроструктуры лигандов.

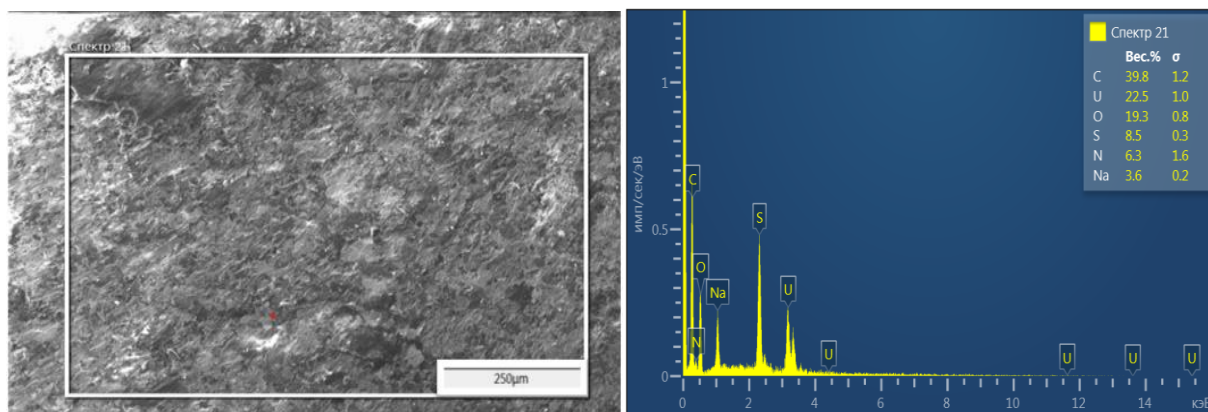


Рис. 1. Микроструктура и элементный анализ SEM-EDS комплексного соединения  $[UO_2(L^1)_2(L^2)]$

Инфракрасная спектроскопия один из подходов, широко используемый для исследования комплексных соединений. Получены и проанализированы ИК-Фурье-спектры разнолигандных комплексных соединений уранил-иона и МАВ с целью определения свойств координационных центров лигандов по отношению к центральному атому [8]. Для сравнения анализировали ИК-спектры органических лигандов МАВ и DEDTK. FTIR-спектры комплексных соединений представлены на рис.2. В ИК-спектре лиганда МАВ в области  $3452-3200\text{ см}^{-1}$  наблюдаются симметричные ( $\nu_s$ ) и асимметричные ( $\nu_{as}$ ) валентные колебания группы  $\nu NH_2$ . Деформационные колебания  $\delta NH_2$  дают незначительную интенсивность в диапазоне  $1615-1655\text{ см}^{-1}$  для экзоаминогруппы, а для эндоаминогруппы проявляются полосы в диапазоне  $1537\text{ см}^{-1}$ . Широкая полоса в области  $3087-3034\text{ см}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям группы  $\nu CH$ , а полосы в области  $1595-1540\text{ см}^{-1}$  принадлежат группам  $\nu C=N$  гетероароматической системы [9]. Ассиметричное и симметричное валентные колебания ( $C=N$ ) группы обнаружены при  $1082\text{ см}^{-1}$  и  $1025\text{ см}^{-1}$ . Полосы, наблюдаемые между  $1144$  и  $1280\text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям группы ( $C-C-H$ ). Кроме того, асимметричное валентное колебание  $C=C$  проявляется при  $1348\text{ см}^{-1}$ . Замещенная фенильная группа демонстрирует кольцевые колебания при  $1485-1454\text{ см}^{-1}$  и  $740-725\text{ см}^{-1}$ .

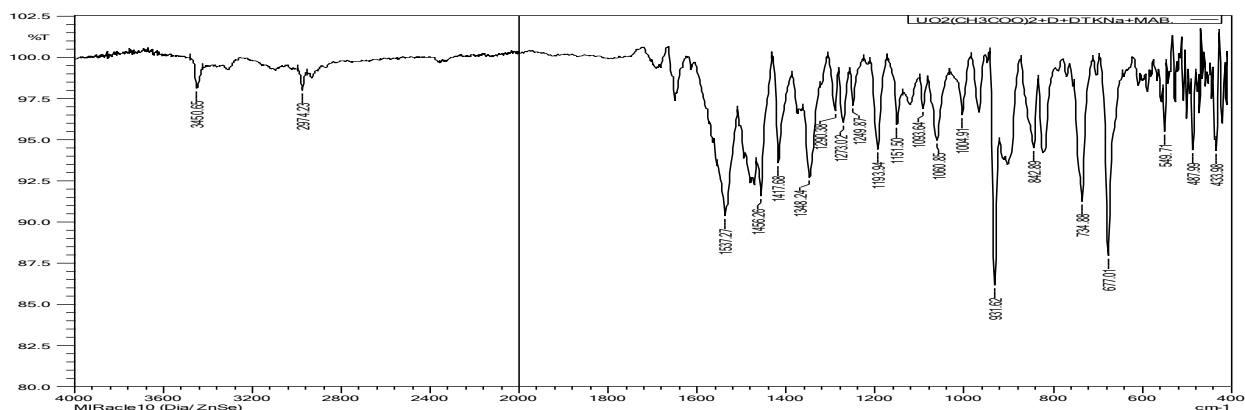


Рис. 2. ИК-спектр комплексного соединения  $[UO_2(L^1)_2(L^2)]$

В ИК спектре лиганда DEDTK при  $2974\text{ см}^{-1}$  проявляется полоса, которая относится к валентным колебаниям связи (C-N). Асимметричное валентное колебание связи C-N наблюдается в спектре при  $1060\text{ см}^{-1}$ , связи Na-S наблюдаются в области  $420\text{--}300\text{ см}^{-1}$  и  $747\text{--}764\text{ см}^{-1}$  проявляется полоса, которая относится к валентным колебаниям связи (C-S). При комплексообразовании связь C-S группы смещается в низкочастотную область при  $735\text{ см}^{-1}$  за счет образования связи U-S.

При анализе Раман-спектров полученного комплексного соединения наблюдались валентные колебания группы  $\nu(\text{UO}_2)$  при  $931\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{U-S})$   $350\text{ см}^{-1}$  и  $(\text{U-N})$   $509\text{ см}^{-1}$  (рис.3).

Термогравиметрический анализ (ТГА) лигандов и их комплексов применяют для получения информации о термической стабильности комплексов и принятия решения о том, находятся ли молекулы воды во внутренней или внешней координационной сфере комплекса [10-12]. Для установления термической стабильности синтезированного комплексного соединения был проведен дифференциально-термический анализ. Полученная дериватограмма представлена на рис.4. Анализ динамической кривой термогравиметрии показывает, что кривая ДТА проходит преимущественно в 4-х интенсивных диапазонах температур разложения.

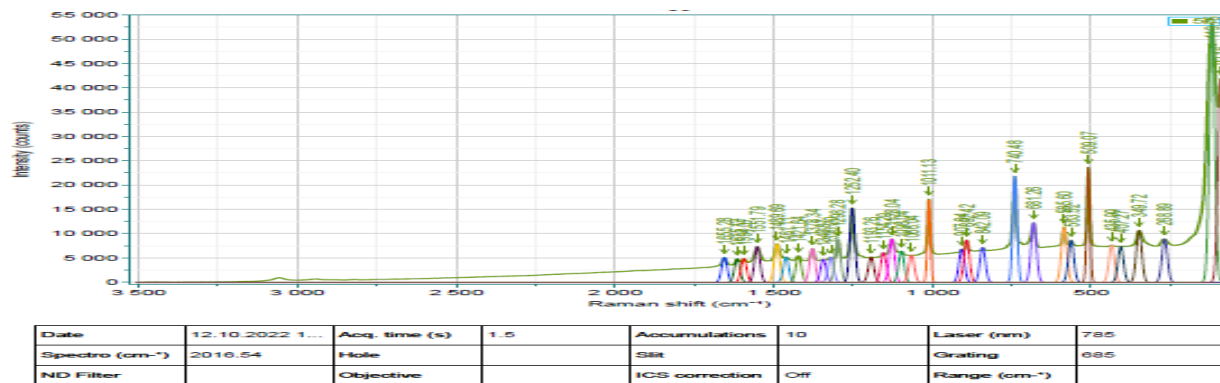


Рис. 3. КР -спектр комплексного соединения  $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2(\text{L}^2)]$

Диапазон первого разложения соответствует температуре  $120\text{--}200^\circ\text{C}$ , второго -  $200\text{--}450^\circ\text{C}$ , третьего -  $550\text{--}750^\circ\text{C}$  и область четвертого разложения соответствует температуре  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Анализ показывает, что первый интервал разложения комплекса происходит более интенсивно. Потеря массы в этом диапазоне составляет  $18,85\%$  и при этом выделяется  $\text{L}^1$  органический лиганд. Характер экзотермического эффекта при  $272,58^\circ\text{C}$  обусловлен интенсивным разложением органического лиганда  $\text{L}^2$ , при этом потеря масса составляет  $36,1\%$ . Согласно кривой ТГ, полученное промежуточное соединение при  $653^\circ\text{C}$  представляет собой метал сульфид. Экзотермический эффект следующем этапе масса увеличивается за счет частичного окисления урана. Общая потеря массы в интервале температур  $20\text{--}1000^\circ\text{C}$  по кривой ТГ составляет  $62,91\%$ . Остаточная часть оксида уранила составляет  $37,09\%$ . Исследование термических свойств комплекса подтвердило отсутствие молекул координационной и кристаллизационной воды.

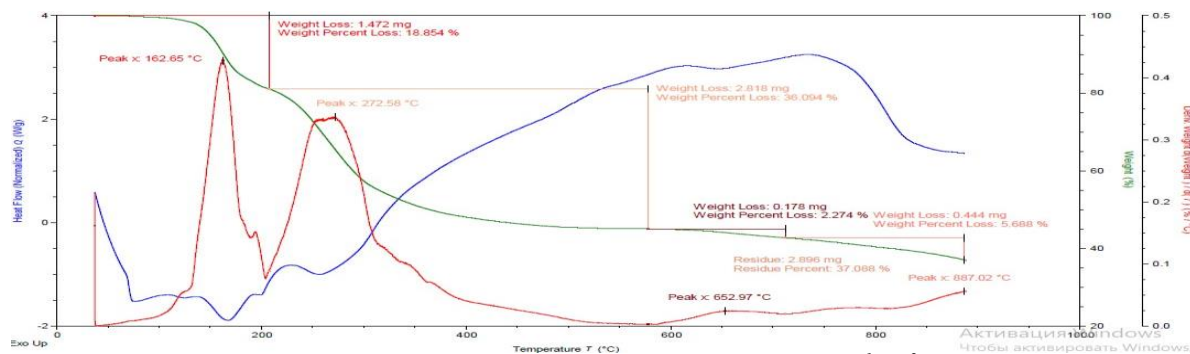


Рис.4. Дериватограмма комплексного соединения  $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2(\text{L}^2)]$

**Заключение.** На основании данных элементного, термического анализ, ИК-, Раман-спектроскопических исследований лигандов и комплекса можно сделать вывод, что лиганд  $\text{L}^2$  при синтезе комплекса с уранил ионом координируется монодентатно через атом гетероциклического азота, а второй лиганд  $\text{L}^1$  бидентатно координируется к металлу двумя атомами серы с образованием четырехчленного хелатного цикла и предполагается образование комплексов состава  $1:2:1 (\text{M}:\text{L}^1:\text{L}^2)$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Hernandez A., Chakraborty I., Ortega G. and Christopher J.D. Crystal structure of a trigonal polymorph of aquadioxidobis(pentane-2,4-dionato- $k^2\text{O},\text{O}$ )-uranium(VI) // Acta Cryst. -2022. E78. -P.40–43
- Khedr A.M. and Saad F.A. Synthesis, structural characterization, and antimicrobial efficiency of sulfadiazine azo-azomethine dyes and their bi-homonuclear uranyl complexes for chemotherapeutic use // Turkish Journal of Chemistry. -2015. -V.39. -N2. -P. 267–280.
- Doris M., Lin H., Andrew E.J., John Y.G., Turner P., Zsolt V., Lorenzo F., Thomas F., Klaus M. Raman spectroscopy of uranium compounds and the use of multivariate analysis for visualization and classification // Forensic Science International. - 2015. -V.251 -P.61–68.
- Sessler J.L., Melfi P.J., and Pantos G.D., Uranium complexes of multidentate N-donor ligands // Coordination chemistry reviews. -2006. -V.250. -N7-8. -P. 816–843.

5. El-Sonbati A.Z., Diab M.A., Morgan S., Seyam H.A. Supramolecular structures for determination and identification of the bond lengths in novel uranyl complexes from their infrared spectra // *Journal of Molecular Structure*. -2017. -V1154. -P.354-365.
6. Chakraborty S., Dinda S., Bhattacharyya R. and Mukherjee A.K. Syntheses, spectroscopic and X-ray structure analyses of two dioxouranium (VI) complexes: supramolecular framework built from O–H . . O, C–H . . O and stacking interactions. // *Z. Kristallogr.* -2006. -V.221. -P. 606–611.
7. Enriquez A.E., Scott B.L., Neu M.P. Uranium (III)/(IV) nitrile adducts including  $U_{14}(NCPh)_4$ , a synthetically useful Uranium (IV) complex // *Inorg. Chem.* -2005. -V.44. -P. 7403–7413.
8. Oldham W.J., Scott B.L., Abney K.D., Smith W.H., Costa D.A. Chloroheptakis (dimethyl sulfoxide) uranium (IV) trichloride // *Acta Cryst. C58*. -2002. m139–m140.
9. Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch., Sharipov X.T. IR spectroscopic study of transition metals with impregnated sorbents based on Porolas // *Uzbekistan chem. journal*. -2016. -N6. -P.3-9
10. Gordon H.J., Iain M., Mark J.S., Helen M.S., Collison D., Helliwell M. and McKinney J.D. The structural and spectroscopic characterisation of three actinyl complexes with coordinated and uncoordinated perrhenate:  $[UO_2(ReO_4)_2(TPPO)_3]$ ,  $[{(UO_2)(TPPO)_3}_2(O_2)] [ReO_4]_2$  and  $[NpO_2(TPPO)_4][ReO_4]$  // *Dalton Trans* 2004, 734-740.
11. Kannan S., Chetty K.V., Venugopal V., Drew G.B. Extraction and coordination studies of the unexplored bifunctional ligand carbamoyl methyl sulfoxide (CMSO) with uranium (VI) and cerium (III) nitrates. Synthesis and structures of  $[UO_2(NO_3)_2(PhSOCH_2CONiBu_2)]$  and  $[Ce(NO_3)_3(PhSOCH_2CONBu_2)_2]$  // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* -2004. -V.21. -P. 3604–3610.
12. Gatto C.C., Lang E.S., Jagst A., Abram U. Dioxouranium(VI) complexes with 2,6-acetylpyridinebenzoylhydrazones and -semicarbazones // *Inorganica chimica acta*. -2004. -V.357. -P. 4349–4644.