STUDIES ON REACTIVITY AND MOLECULAR STRUCTURES OF URANYL (VI) ION IN RESPONSE TO O, N, S– BASED ACYCLIC AND CYCLIC ORGANIC SPECIES IN NON–AQUEOUS MEDIUM

JYOTI

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

SEPTEMBER 2022

STUDIES ON REACTIVITY AND MOLECULAR STRUCTURES OF URANYL (VI) ION IN RESPONSE TO O, N, S– BASED ACYCLIC AND CYCLIC ORGANIC SPECIES IN NON–AQUEOUS MEDIUM

by

JYOTI

Submitted

In fulfilment of the requirements of the degree of

DOCTOR OF PHILOSOPHY

to the

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

SEPTEMBER 2022

Dedicated to

My

Supportive Teachers,

Angelic Parents, and Beloved Husband

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled, ***"Studies on Reactivity and Molecular Structures of Uranyl (VI) Ion in Response to O, N, S– based Acyclic and Cyclic Organic Species in Non–Aqueous Medium"*** *being submitted by* ***Ms. Jyoti****, to the* ***Indian Institute of Technology Delhi*** *for the award of degree of* ***'Doctor of Philosophy'*** *in Chemistry is a bonafied research work carried out by her. Ms. Jyoti has worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements for the submission of thesis, which to my knowledge has reached the requisite standard. The results contained in this thesis have not been submitted in part or in full, to any other University or Institute for award of any degree or diploma.*

Date:

Dr. Jai Deo Singh

Professor

Department Chemistry

Indian Institute of Technology Delhi

New Delhi– 110016

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to express my sincere gratitude to my thesis supervisor, ***Prof. Jai Deo Singh,*** *for his continuing support throughout my PhD studies and associated research, as well as his patience, motivation, and vast expertise. His advice was invaluable during research and writing of this thesis. I could not have imagined having a better advisor and mentor for my PhD studies. The completion of my PhD projects would not have been possible without his active involvement during all stages from the conception to the actual culmination of this thesis.*

In addition, sincere thanks to the former and present Head of Chemistry Department, Prof. N. D. Kurur (Head), Prof. A. J. Elias, Prof. A. K. Ganguli, and Prof. Ravi Shankar (former Heads), for providing the necessary facilities in the department and keeping them in good working condition.

The staff of the Instrumentation Laboratory of the Chemistry Department also deserves a special mention. I sincerely acknowledge the University Grant Commission (UGC), Government of India for providing the financial assistance to carry out my research work. My sincere thanks to Prof. R. J. Butcher, Dept. of Chemistry, Howard University, Washington D.C., USA for generously helping me in solving the single crystal data.

Lab mates play a vital role during the research work of a student. I would like to thank Dr. Abhishek Kumar, Dr. Shipra Yadav, Dr. Jagriti Singh, Dr. Renu Kumari, Deepa Bhardwaj, Kaushal Kishor Yadav, Preeti Mishra, Dharmendra Maurya, and Rahul Yadav. Additionally, I want to express my appreciation and warm feelings to my colleagues, Deepa, and Kaushal for being such a supportive and kind presence for me in the laboratory.

Heartiest thanks to all my friends whom I met during my stay in IIT Delhi. I

am very thankful to Shaziya, Pooja, Megha, Bharti, Archishmati, Preeti, Upasana and Shalini for their company in the campus.

I would like to convey my sincere thanks to all my teachers during my school and college life. Specially, I thank Dr. Govind Goyat who developed my interest in chemistry.

Acknowledgements would be incomplete without giving thanks to my family; this thesis would have been impossible without their support. My heartiest thanks to my mother ***Mrs. Rani Devi*** *and father* ***Mr. Raghbir Singh Punia*** *for raising me to believe that anything was possible. I would also like to thank my grandparents Smt. Nihali Devi and Sh. Karan Singh Punia for their blessings. I would like to thank my siblings, Ms. Rekha Punia, Mr. Rahul Punia, Ms. Pushpa Poriya (sister–in–law) and Mr. Manish Beniwal (brother–in–law) for their unfailing love and support.*

I would like to express my sincere gratitude to my beloved husband ***Mr. Arvind Barak*** *for his unconditional support during my good and bad times and for making everything possible. In addition, I would also like to acknowledge the assistance of my in–law's Mrs. Sunita Devi, Mr. Jag Prakash, Ms. Sonia Barak, and Mr. Vikash Rajain.*

Last but not the least I would like to mention a note of love to the kids of my family, Palak Punia, Mannat Beniwal, and Vansh Rajain. Even though we were separated by hundreds of miles, your mesmerising little smiles, made the difficult days bearable.

Due acknowledgements are to them, whose name are unintentionally missed out despite their help for this thesis.

Jyoti

ABSTRACT

The thesis entitled ***"Studies on Reactivity and Molecular Structures of Uranyl (VI) Ion in Response to O, N, S– based Acyclic and Cyclic Organic Species in Non–Aqueous Medium"*** deals with the study on UO_2^{2+} ion towards a series of acyclic and cyclic species bearing phenolic (–OH), (–HC=N–), (–C=O) and (O, N, S) groups as donor functionalities for evaluating its functional activity in non–aqueous medium. The thesis is divided into six chapters including general introduction on uranyl ion, materials and methods and the research findings are discussed in four chapters (III–VI).

Chapter I provides a key introduction to inorganic chemist's evaluation of the behavior of uranyl (VI) ion in diverse environments including coordination chemistry, as well as the goals and objectives of the current research.

Chapter II provides the list of chemicals and reagents procured through various sources and details of the synthetic procedures adopted for the preparation of starting materials that are not commercially available. It also provides information about the physicochemical, spectroscopic, and crystallographic techniques used for the characterization of newly synthesized derivatives.

Chapter III discusses the behavior of UO_2^{2+} ion in geometrically constrained environment of di– and trianionic organic donor species derived from 2–hydroxyacetophenone and dialkyl –diamines, –triamines, –tetramines, alcohols, thio– and selenoethers. Coordinatively, UO_2^{2+} ion follow the classical pathways of coordination chemistry with donor species used herein forming mono and dinuclear complexes. The stability of the complexes in solution were found remarkable and thus, the donor species might prove interesting tools to evaluate their potential as an extractants for UO_2^{2+} ion in non–aqueous medium.

Chapter IV discusses the activities of UO_2^{2+} ion towards acyclic organic donor species bearing carbohydrazide or thio–carbohydrazide functionalities. This study is particularly interesting since the complexes have significantly different coordination geometries or ligand conformations than other oxo–metal (MoO_2^{2+}, VO_2^{2+}) cation complexes previously reported. Naturally, the behavior of UO_2^{2+} ion differs from that of other transition metal oxo–analogues. Nevertheless, these donor species are important in understanding the role of hydration water, in addition to the numerous parameters that determine the reactivity patterns of UO_2^{2+} species.

Chapter V discusses the functional activities of $U^{VI}O_2^{2+}$ ion with ($O_2N_2S_2$) type organic bases bearing (–OH), (–C=N–) and (–S–) donor functionalities. The UO_2^{2+} ion with these species revealed a unique bonding pattern, in particular, with intact $[NO_3]^-$ anion portion of the uranyl moiety. Indeed, isolation of the UO_2^{2+} ion from aqueous nitric media is a crucial step in *front*– and *back*– end of nuclear fuel cycle. The donor species may have the potential to be used in the separation process.

Chapter VI discusses the behavior of UO_2^{2+} ion towards cyclic azo–oxa and azo–thia crown ether type organic species with variable (O, N, S–) donor functionalities. Herein, two uranyl complexes of distinct anions (i.e., $OCOCH_3$ or NO_3) have been characterized by crystallographic methods. The donor species appeared to be in folded structure and therefore different behavior of UO_2^{2+} ion complexation with their respective anions is viable. The interaction of NO_3 or $OCOCH_3$ anions with UO_2^{2+} (VI) ions in reaction solvents is crucial and believed that under external influences they may provide the next advancement in structural complexities.

शोध प्रबंध का सार

गैर–जलीय माध्यम में ओ, एन, एस–आधारित अचक्रीय और चक्रीय कार्बनिक प्रजातियों के जवाब में यूरेनिल (VI) आयन की प्रतिक्रियाशीलता और आणविक संरचनाओं पर अध्ययन शीर्षक वाली थीसिस फेनोलिक (–OH), (–HC=N–), (–C=O) और (O, N, S) समूहों को दाता कार्यों के रूप में असर करने वाली अचक्रीय और चक्रीय प्रजातियों का यूरेनिल (VI) आयन की कार्यात्मक गतिविधि का मूल्यांकन करने के अध्ययन से संबंधित है। थीसिस को यूरेनिल आयन पर सामान्य परिचय सहित छह अध्यायों में विभाजित किया गया है, सामग्री और विधियों और शोध निष्कर्षों पर चार अध्यायों (III–VI) में चर्चा की गई है।

अध्याय I समन्वय रसायन शास्त्र सहित विभिन्न वातावरणों में यूरेनिल (VI) आयन के व्यवहार के साथ–साथ वर्तमान शोध के लक्ष्यों और उद्देश्यों के अकार्बनिक रसायनज्ञ के मूल्यांकन के लिए एक महत्वपूर्ण परिचय प्रदान करता है।

अध्याय II विभिन्न स्रोतों के माध्यम से प्राप्त रसायनों और अभिकर्मकों की सूची और व्यावसायिक रूप से उपलब्ध नहीं होने वाली प्रारंभिक सामग्री की तैयारी के लिए अपनाई गई कृत्रिम प्रक्रियाओं का विवरण प्रदान करता है। यह नए संश्लेषित डेरिवेटिव के लक्षण वर्णन के लिए उपयोग की जाने वाली भौतिक रासायनिक, स्पेक्ट्रोस्कोपिक और क्रिस्टलोग्राफिक तकनीकों के बारे में भी जानकारी प्रदान करता है।

अध्याय III 2–हाइड्रॉक्सीएसेटोफेनोन और डायलकिल–डायमाइन, –ट्रायमाइन, –टेट्रामाइंस, अल्कोहल, थियो– और सेलेनोएथर्स से प्राप्त डाय और त्रिकोणीय कार्बनिक दाता व्युत्पन्न प्रजाति के ज्यामितीय रूप से विवश वातावरण में यूरेनिल (VI) आयन के व्यवहार पर चर्चा करता है। समन्वित रूप से, यूरेनिल (VI) आयन, मोनो और द्वि–परमाणु जटिल बनाने वाली दाता प्रजातियों के साथ समन्वय रसायन विज्ञान के शास्त्रीय रास्ते का अनुसरण करते हैं। समाधान में परिसरों की स्थिरता उल्लेखनीय पाई गई और इस प्रकार, दाता प्रजातियां गैर–जलीय माध्यम में यूरेनिल (VI) आयन के लिए एक निकालने वाले के रूप में अपनी क्षमता का मूल्यांकन करने के लिए दिलचस्प उपकरण साबित हो सकती हैं।

अध्याय IV कार्बोहाइड्राजाइड या थियो–कार्बोहाइड्राजाइड कार्यात्मकताओं को प्रभावित करने वाली अचक्रीय कार्बनिक दाता प्रजातियों के प्रति यूरेनिल (VI) आयन की गतिविधियों पर चर्चा करता है। यह अध्ययन विशेष रूप से दिलचस्प है क्योंकि परिसरों में पहले से बताए गए अन्य ऑक्सो–धातु (MoO_2^{2+}, VO_2^{2+}) कटियन परिसरों की तुलना में काफी भिन्न समन्वय ज्यामिति या लिगैंड अनुरूपता है। स्वाभाविक रूप से, यूरेनिल (VI) आयन का व्यवहार अन्य संक्रमण धातु ऑक्सो–एनालॉग्स से भिन्न होता है। फिर भी, ये दाता प्रजातियां यूरेनिल (VI) प्रजातियों के प्रतिक्रियाशीलता पैटर्न को निर्धारित करने वाले कई मापदंडों के

अलावा, जलयोजन जल की भूमिका को समझने में महत्वपूर्ण हैं।

अध्याय V यूरेनिल (VI) आयन ($O_2N_2S_2$) प्रकार के कार्बनिक आधार असर (–OH), (–C=N–) और (–S–) दाता कार्यात्मकताओं के साथ कार्यात्मक गतिविधियों पर चर्चा करता है। इन प्रजातियों के साथ यूरेनिल (VI) आयन ने एक अद्‌वितीय बंधन पैटर्न का खुलासा किया, विशेष रूप से, बरकरार $[NO_3]^-$ यूरेनिल की मात्रा के आयन भाग के साथ। दरअसल, जलीय नाइट्रिक मीडिया से यूरेनिल (VI) आयन का अलगाव परमाणु ईंधन चक्र के आगे और पीछे के अंत में एक महत्वपूर्ण कदम है। दाता प्रजातियों में पृथक्करण प्रक्रिया में उपयोग किए जाने की क्षमता हो सकती है।

अध्याय VI चक्रीय एज़ो–ऑक्सा और एज़ो–थिया क्राउन ईथर प्रकार कार्बनिक प्रजातियों के प्रति यूरेनिल (VI) आयन के व्यवहार पर चर (O, N, S) दाता कार्यात्मकताओं के साथ चर्चा करता है। इसके साथ ही, अलग–अलग आयनों (यानी, $OCOCH_3$ या NO_3) के दो यूरेनिल परिसरों को क्रिस्टलोग्राफिक तरीकों द्‌वारा चित्रित किया गया है। दाता प्रजाति मुड़ी हुई संरचना में प्रतीत होती है और इसलिए उनके संबंधित आयनों के साथ यूरेनिल (VI) आयन संकुलन का भिन्न व्यवहार व्यवहार्य है। प्रतिक्रिया सॉल्वैंट्स में यूरेनिल (VI) आयनों के साथ NO_3 या $OCOCH_3$ आयनों की बातचीत महत्वपूर्ण है और माना जाता है कि बाहरी प्रभावों के तहत वे संरचनात्मक जटिलताओं में अगली प्रगति प्रदान कर सकते हैं।

TABLE OF CONTENTS

LIST OF SCHEMES

Chapter I

Chapter II

Chapter III

Chapter IV

Chapter V

Chapter VI

LIST OF FIGURES

Chapter I

Chapter III

Chapter IV

Chapter V

Chapter VI

LIST OF TABLES

Chapter I

Chapter III

Chapter IV

Chapter V

Chapter VI

Abbreviations used

THF	Tetrahydrofuran
TFA	Trifluoroacetic acid
N,N'–DMF	*N,N'*–Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
IR	Infrared
Hz	Hertz
MHz	Mega Hertz
h	Hour
g	Gram
M	Molar
m.p.	Melting point
equiv.	Equivalent
mmol	Millimole
Anal. Calcd.	Analytically calculated
NMR	Nuclear magnetic resonance
mL	Milliliter
s	singlet
d	doublet
dd	double doublet
t	triplet
m	multiplet
br	broad
ppm	parts per million