

Д. М. Хоменко, Р. О. Дорощук, Р. Д. Лампека

Синтез та дослідження нового тетраядерного комплексу паладію з етиловим естером 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Вивчено синтез та досліджено новий комплекс паладію (II), що містить фрагмент (2-піридил)-1,2,4-триазолу. $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$ отримано з $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ (HL — етиловий естер 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти) шляхом нагрівання в розчині ДМФА. Молекулярна та кристалічна структури $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$ були доведені методом РСА. Комплекс — тетраядерна частинка, в якій кожен 1,2,4-триазолільний фрагмент виконує роль бідентатного ліганду та містка між металоцентрами, причому в межах однієї тетраядерної частинки триазол координується двома різними способами. Виходячи з даних, отриманих із ЯМР-спектрів $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$ можна зробити висновок, що навіть у розчині DMSO-d_6 тетраядерна структура комплексу зберігається.

Вивчення координаційно-хімічної поведінки комплексів благородних металів, до складу яких входять похідні 1,2,4-триазолу, привертає значну увагу дослідників, що зумовлено, зокрема, їх фотофізичними та фотохімічними властивостями [1–3]. Іншим можливим способом їх застосування є створення каталізаторів різноманітних хімічних реакцій [4]. Наприклад, комплекси паладію використовуються у важливих перетвореннях, таких як реакція Хека та Сузукі [5], а також як люмінесцентні матеріали [6–9].

У даному повідомленні описано синтез та результати досліджень будови тетраядерної комплексної сполуки складу $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$, де HL — етиловий естер 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти.

Об'єкти та методи дослідження. Етиловий естер 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти та комплекс $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ синтезовані нами за раніше описаними методиками [10]. $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$ було отримано нагріванням $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ у розчині диметилформаміду.

ЯМР-спектри отриманих сполук були записані на приладі “Mercury 400” фірми “Varian” при кімнатній температурі. Як розчинник використовували DMSO-d_6 .

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічної структури було отримано на автодифрактометрі “Bruker Apex II CCD”. Усі розрахунки виконували за програмою SHELX [11, 12].

Результати та їх обговорення. В результаті рентгеноструктурного дослідження було встановлено, що сполука $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$ має тетраядерну будову. Ліганд у комплексі депротонований за триазольним циклом, за рахунок чого азол виконує функцію містка. При цьому слід відзначити, що металоцентри поєднуються як через N(1), N(2), так і через N(1), N(4) атоми триазолу. Таким чином, L^- координований двома різними способами, а атоми Pd мають два різних види координаційного оточення (рис. 1). Усі структурні одиниці, що складаються з центрального атома і хелатотвірною ліганду, практично плоскі — максимальне відхилення від середньоквадратичних площин не перевищує 0,011 нм. Плоскоквадратні

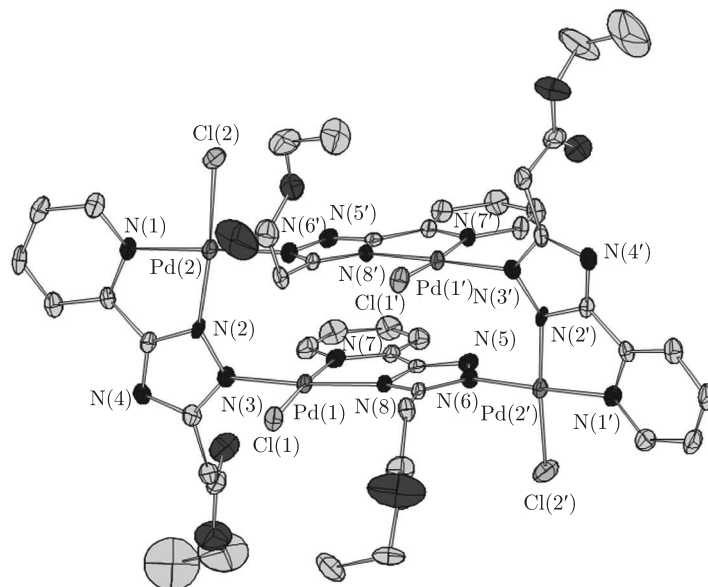


Рис. 1. Молекулярна будова сполуки $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$

угруповання навколо центрів Pd(1) й Pd(1') практично компланарні (двогранний кут між ними становить лише $5,1^\circ$). Двогранний кут між системами, що утворюють координаційне оточення Pd(2) й Pd(2'), дорівнює $34,3^\circ$, двогранні кути між сусідніми моноядерними угрупованнями — $70,3\text{--}75,6^\circ$.

Після детального вивчення кристалічної ґратки $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ приходимо до висновку, що вона містить два типи тетраядерних угруповань, які є дзеркальним відображенням одне одного. Отже, сполука представляє собою рацемічну суміш і $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ є хіральним комплексом, що не містить жодного стереоцентру.

У ^1H ЯМР спектрі сполуки $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ спостерігається чітке подвоєння всіх сигналів. Два дублети при 7,30 і 7,23 м. ч. — це сигнали від *meta*-протона піридилу, що знаходиться біля триазольного циклу. У ПМР-спектрі вихідного комплексу [10] цей дублет спостерігається при 8,18 м. ч., а в некоординаному ліганді — при 8,04 м. ч. Як правило, така зміна в хімічних зсувах обумовлюється введенням в ароматичне кільце електродонорних груп, що підвищують електронну густину в *ortho*- і *para*-положеннях. У даному випадку роль такого замісника виконує депротонований триазольний цикл, який несе негативний заряд.

Сигнал *ortho*-протона піридилу спостерігається у ПМР-спектрі при 9,00 і 8,12 м. ч. Така різниця в хімічних зсувах обумовлена неоднаковим оточенням цього протона в комплексі. А саме, у випадку металоцентрів Pd(2) й Pd(2') у безпосередній близькості до *ortho*-протона піридилу знаходяться практично ті самі атоми, що й у вихідному комплексі, тому і хімічний зсув у цьому випадку практично не змінюється при тетрамеризації (*a* на рис. 2). Сигнал іншої пари атомів водню сильно зміщений в область сильного поля. Це може бути зумовлено тим, що дані α -піридинові протони в комплексі знаходяться над площиною триазольного кільця, а отже, потрапляють в область позитивної магнітної анізотропії (див. *b* на рис. 2). Сигнали інших протонів піридилу зазнають незначного зсуву в сильне поле.

Ще більш складна ситуація спостерігається для метиленових протонів, що знаходяться між триазольним циклом і естерною групою. Їх сигнали мають вигляд, характерний для ді-

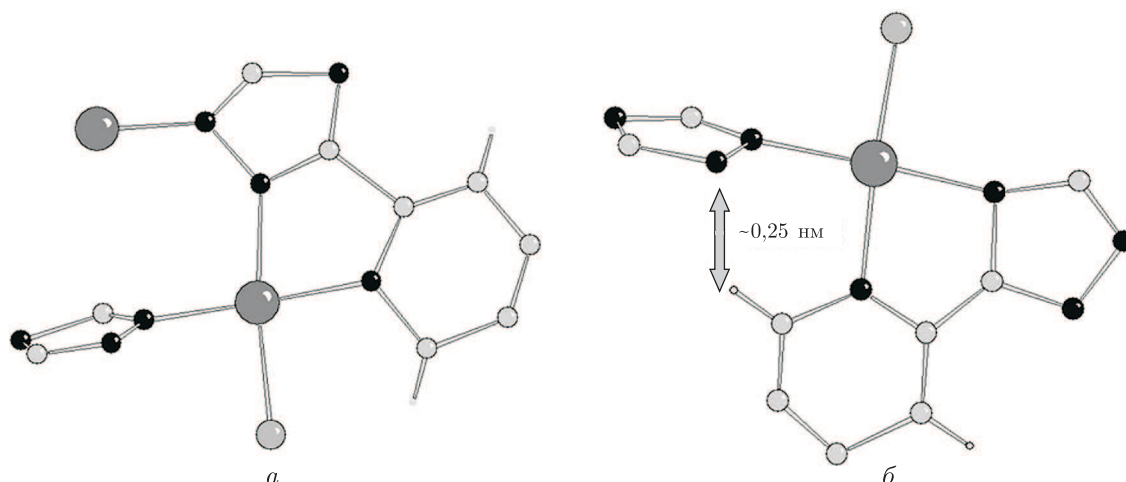


Рис. 2. Зображення координаційного оточення металоцентрів у сполуці $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$: *a* – Pd(2) й Pd(2'); *б* – Pd(1) й Pd(1')

астереотопних протонів, і проявляються у вигляді двох пар дублетів з гемінальною константою спин-спінової взаємодії 17 Гц. Це свідчить про магнітну нееквівалентність метиленових протонів, що є наслідком хіральності комплексу.

Таким чином, нами синтезовано тетраядерний комплекс сполуки $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$. Кристалічну структуру отриманої сполуки доведено методом РСА. Комплекс – тетраядерна частинка, в якій кожен 1,2,4-триазолільний фрагмент виконує роль бідентатного ліганду як містка між металоцентрами. Дані про структуру $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$ в розчині, що отримані із ПМР-спектрів, добре корелюють із даними РСА. Тому можна зробити висновок, що в розчині ДМСО- d_6 сполука $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{ДМФА}$, як і в кристалічному стані, існує у вигляді тетраядерних частинок.

1. Klingele M. H., Brooker S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – **241**, No 1./2. – P. 119–132.
2. Haasnoot J. G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands // *Ibid.* – 2000. – **200–202**, No 1. – P. 131–185.
3. Aromi G., Barrios L. A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials // *Ibid.* – 2011. – **255**, No 5–6. – P. 485–546.
4. Tsugi J. Palladium reagents and catalysts. Innovations in organic synthesis. – Chichester: Wiley, 1995. – P. 549.
5. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. – Москва: Мир, 2004. – 728 с.
6. Aleksanyan D. V., Kozlov V. A., Nelyubina Y. V. et al. Synthesis, catalytic activity, and photophysical properties of 5,6-membered Pd and Pt SCS-pincer complexes based on thiophosphorylated 3-amino(hydroxy)benzoic acid thioanilides // *Dalton Trans.* – 2011. – **40**, No 7. – P. 1535–1546.
7. Gareth Williams J. A. The coordination chemistry of dipyritylbenzene: N-deficient terpyridine or panacea for brightly luminescent metal complexes? // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – **38**. – P. 1783–1801.
8. Drouet S., Paul-Roth C., Fattori V. et al. Platinum and palladium complexes of fluorenyl porphyrins as red phosphors for light-emitting devices // *New J. Chem.* – 2011. – **35**. – P. 438–444.
9. Wing-Wah Yam V., Zhang L., Tao C.-H. et al. Synthesis and structural characterisation of luminescent di- and tri-nuclear palladium (II) acetylide complexes as building blocks for metallodendrimers // *Dalton Trans.* – 2001. – **30**. – P. 1111–1116.
10. Хоменко Д. Н., Дороцьук Р. А., Лампека Р. Д. Синтез и строение координационных соединений палладия с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол- α -илуксусной кислоты // *Укр. хим. журн.* – 2009. – **75**. – С. 30–34.

11. *Sheldrick G. M.* SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. – Göttingen: Univ. Göttingen, Germany, 1996.
12. *Carruthers J. R., Watkin D. J.* A weighting scheme for least-squares structure refinement // *Acta Crystallogr. A.* – 1979. – **35**, No 3. – P. 698–699.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 20.05.2013

Д. Н. Хоменко, Р. А. Дорощук, Р. Д. Лампека

Синтез и исследование нового тетраядерного комплекса палладия с этиловым эфиром 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты

Изучен синтез и исследован новый комплекс палладия (II), содержащего фрагмент (2-пиридил)-1,2,4-триазола. $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ был получен из $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ (HL — этиловый эфир 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты) путем нагревания в растворе ДМФА. Молекулярная и кристаллическая структуры $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ доказаны методом РСА. Комплекс представляет собой тетраядерную частицу, в которой каждый 1,2,4-триазолил фрагмент выполняет роль бидентатного лиганда и мостика между металлоцентрами, причем в пределах одной тетраядерной частицы триазол координирован двумя разными способами. Исходя из данных, полученных из ЯМР-спектров $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$, можно сделать вывод, что даже в растворе ДМСО- d_6 тетраядерная структура комплекса сохраняется.

D. M. Khomenko, R. O. Doroschuk, R. D. Lampeka

Synthesis and investigation of a new tetranuclear palladium complex with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazolyl acetic acid ethyl ester

This article describes the synthesis and the characterization of a novel palladium(II) complex containing (2-pyridyl)-1,2,4-triazolyl ligand. $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ was obtained from the initial complex $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ (HL is 3-(2-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole-5-acetic acid ethyl ester) by refluxing in a DMFA solution. The molecular and crystal structures of $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ have been studied by the single crystal X-ray diffraction. The structure of complex $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMFA}$ consists of a tetranuclear cluster of palladium atoms, and each 1,2,4-triazole moiety acts as a bidentate ligand bridging two palladium centers in two different ways. By means of NMR-spectroscopy, it is shown that the tetranuclear cluster of $\text{Pd}_4(\text{L})_4\text{Cl}_4 \cdot \text{DMF}$ is stable in a DMSO- d_6 solution.