

Б. В. Захарченко, Д. М. Хоменко, Р. О. Дорощук, Р. Д. Лампека

Синтез та дослідження будови комплексу паладію (II) на основі 3-(2-піридил)-5-пропіл-1,2,4-триазолу

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. І. Пезньо)

Описані синтез та дослідження будови нового комплексу паладію (II) на основі ліганду 3-(2-піридил)-5-пропіл-1,2,4-триазолу (**HL**). Будову PdL_2 у кристалічному стані встановлено методом РСА. У 1H ЯМР-спектрі комплексу відбувається зсув сигналів усіх протонів у слабке поле в порівнянні з положенням сигналів протонів у спектрі “вільного” ліганду. Цікавим є факт незвично сильного слабкопольного зсуву орто-протона піридинового кільця, що може бути зумовлено його близькістю до неподіленої пари електронів нітрогену триазольного циклу другого ліганду.

Ключові слова: паладій, триазол, координаційні сполуки, ЯМР спектроскопія.

Плоскоквадратні координаційні сполуки паладію (II) здатні проявляти біологічну активність [1, 2], а відомості про використання паладієвих комплексів як люмінесцентних матеріалів дають змогу застосовувати ці сполуки як люмінесцентні мітки для досліджень деяких біологічних процесів [3, 4]. Також відомо, що люмінесцентні властивості, які проявляють комплекси паладію (II), значною мірою залежать від лігандів, утворюючих координаційне оточення, що, в свою чергу, вимагає розвитку нових лігандних систем.

У даному повідомленні описано синтез, результати досліджень будови та спектральних властивостей комплексу складу PdL_2 , де **HL** — 3-(2-піридил)-5-пропіл-1,2,4-триазол. Ліганд такого класу здатен до хелатоутворення, що сприяє підвищенню стійкості отримуваних комплексів. Також важливим є те, що піридиновий і триазольний фрагменти є хорошими хромофорами, вони можуть слугувати спектроскопічними мітками, які ідентифікуються за допомогою спектро- й фотометричних методів досліджень [5].

Об'єкти та методи дослідження. Синтез HL. У 100 мл метанолу розчиняли 15,8 г (0,115 моль) гідрохлориду імідоестеру кислоти, прикапували при перемішуванні еквімолярну кількість триетиламіну. До отриманого розчину додавали 13,64 г (0,1 моль) гідразиду піколінової кислоти, кип'ятили зі зворотним холодильником впродовж 5 год. Практично відразу після розчинення всієї кількості гідразиду спостерігалось утворення осаду білого кольору, що є продуктом приєднання гідразиду піколінової кислоти до імідоестеру. Осад фільтрували, промивали метиловим спиртом і сушили на повітрі. Отриманий адукт розплавляли з метою подальшої циклізації в триазол. Плав — чистий продукт.

Вихід 93% ($m = 16,4$ г) Теоретично розраховано для $C_{10}H_{12}N_4$, %: С 64,50; Н 5,41; N 30,09. Знайдено, %: С 64,62; Н 5,38; N 30,01.

Синтез комплексу PdL_2 . До суспензії $PdCl_2 \cdot 2CH_3CN$ 0,13 г (0,5 ммоль) у 15 мл CH_3CN додавали при легкому нагріванні розчин **HL** (0,232 г, 1 ммоль) та еквімолярну кількість NEt_3 у 15 мл CH_3CN . Отриманий кристалічний осад відфільтровували та висушували на повітрі.

© Б. В. Захарченко, Д. М. Хоменко, Р. О. Дорощук, Р. Д. Лампека, 2015

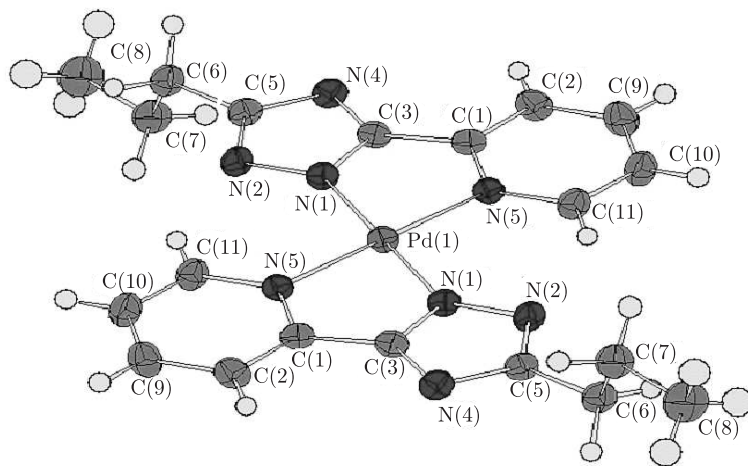


Рис. 1. Молекулярна будова комплексу складу PdL_2

Вихід комплексу складу PdL_2 73%. Теоретично розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{Pd}$, %: С 47,74; Н 4,01; N 24,75. Знайдено, %: С 44,96; Н 3,89; N 24,28.

ЯМР-спектри отриманих сполук записували на приладі “Mercury 400” фірми “Varian” при кімнатній температурі. Як розчинник використовували CDCl_3 .

ІЧ спектроскопічне дослідження синтезованих сполук проводилося на приладі “Spektrum BX Perkin Elmer” у діапазоні від 400 до 4000 cm^{-1} у таблетках KBr .

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічної структури отримано на автодифрактометрі Oxford Diffraction XCALIBUR E CCD. Усі розрахунки виконані за програмою SHELX [6, 7].

Елементний аналіз синтезованих сполук виконували на CHN -аналізаторі фірми “Carlo Erba”.

Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів сполук у CH_2Cl_2 з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л записували в діапазоні від 200 до 1000 нм при кімнатній температурі на приладі Cary 50 (“Varian”).

Результати та їх обговорення. За допомогою рентгеноструктурного дослідження було встановлено, що комплекс PdL_2 має плоскочватратне оточення (рис. 1). Координаційне оточення паладію утворене двома атомами нітрогену піридинового N(5) та двома атомами нітрогену N(1) триазольного циклів ліганду, координованих бідентатно-хелатно з утворенням п’ятичленних циклів.

Представлено величину деяких довжин зв’язків у комплексі PdL_2 , нм: $\text{Pd}(1)\text{--N}(1) = 0,2039$; $\text{Pd}(1)\text{--N}(5) = 0,1994$ та значення валентних кутів: $\text{N}(5)\text{--Pd}(1)\text{--N}(1) = 100,66^\circ$; $\text{N}(1)\text{--Pd}(1)\text{--N}(5) = 79,34^\circ$.

ІЧ-спектр комплексу PdL_2 у порівнянні зі спектром ліганду не містить смуги поглинання валентних коливань $\nu(\text{N--H})$ триазольного фрагмента, що є наслідком депротонування останнього з утворенням внутрішньокмлексної сполуки паладію (II).

Дані ІЧ спектроскопії підтверджуються відсутністю в ^1H ЯМР-спектрі координаційної сполуки PdL_2 сигналів N–H протонів триазольного фрагмента. Крім того, в спектрі комплексу спостерігається зсув сигналів усіх протонів у слабке поле в порівнянні з положенням сигналів протонів у спектрі “вільного” ліганду, що викликано зменшенням електронної гус-

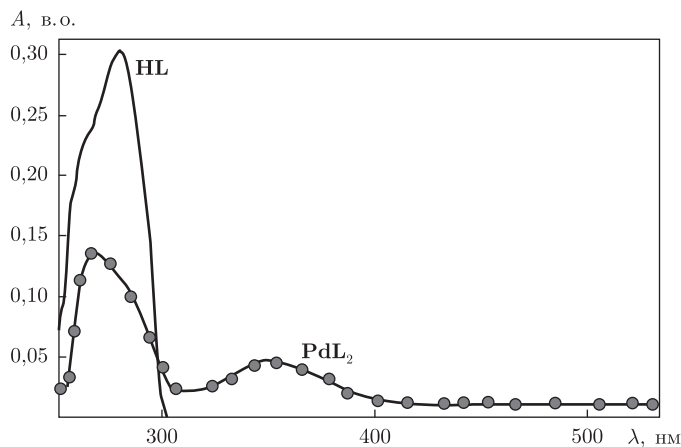


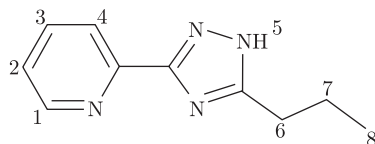
Рис. 2. Електронні спектри поглинання комплексу **PdL₂** та ліганду **HL**

тини в органічному фрагменті за рахунок координації (табл. 1). Слід звернути увагу на те, що при координації найбільшого зсуву в піридиновому фрагменті зазнає протон, який знаходиться в *ortho*-положенні. Такий перерозподіл електронної густини в органічній молекулі свідчить про участь нітрогену піридинового кільця в утворенні координаційного зв'язку і може бути зумовленим його близькістю до неподіленої пари електронів нітрогену N(2) триазольного циклу другого ліганду.

Аналіз електронних спектрів поглинання показав, що комплексоутворення приводить до зростання оптичної густини в порівнянні з некоординованим лігандом та появи другого максимуму в довгохвильовій області спектрів поглинання (рис. 2). У спектрі ліганду спостерігається інтенсивна смуга при $\lambda = 282$ нм із значенням молярного коефіцієнта $\varepsilon^{282} = 3,0 \cdot 10^4$, яку можна віднести до внутрішньолігандних $\pi-\pi^*$ -переходів. У спектрі комплексу **PdL₂** смугу в області $\lambda = 357$ нм $\varepsilon^{357} = 4,5 \cdot 10^3$ відносять до смуги дозволених d-d-переходів у плоскоквадратному оточенні для паладію (II).

Таким чином, нами синтезовано та досліджено будову нового ліганду 3-(2-піридил)-5-пропіл-1,2,4-триазолу (**HL**) та комплексу паладію (II) на його основі (**PdL₂**). Молекулярну будову встановлено методом РСА. Із даних ¹H ЯМР спектроскопічних досліджень випливає, що при координації відбувається зсув сигналів усіх протонів у слабке поле в порівнянні з положенням сигналів протонів у спектрі “вільного” ліганду. Відзначимо, що сильний слабкопольний зсув *ortho*-протону піридинового кільця може бути зумовленим його близькістю

Таблиця 1. Хімічні зсуви та мультиплетності протонів (груп протонів) у ¹H ЯМР-спектрах сполук **HL** й **PdL₂**, м. ч.*



| Сполука | Номер протона | | | | | | | |
|------------------------|---------------|---------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| HL | 8,74 (d) | 8,2 (m) | 7,86 (m) | 7,37 (m) | 10,2 (s)** | 2,85 (m) | 1,87 (m) | 1,02 (t) |
| PdL₂ | 9,75 (d) | 8,4 (m) | 7,99 (m) | 7,57 (m) | — | 2,86 (m) | 1,87 (m) | 1,03 (t) |

*Спектри записували в CDCl₃; **s — “ушириний” синглет.

до неподіленої пари електронів нітрогену триазольного циклу другого ліганду. Встановлено, що комплексоутворення приводить до підвищення оптичної густини в порівнянні із некоординованим лігандом.

Цитована література

1. Zhao G. H., Lin H. K., Yu P. et al. Study of the biological effects and DNA damage exerted by a new dipalladium-Hmtpo complex on human cancer cells // J. Inorg. Biochem. – 2002. – **90**. – P. 51–60.
2. Mehlstaebul M., Kottas G. S., Colella S., Cola L. D. Platinum and palladium-triazole complexes as highly potential antitumor agents // Dalton Trans. – 2008. – **18**. – P. 2385–2388.
3. Roppe J., Smith N. D., Huang D. et al. Metabotropic glutamate receptors: potential drug targets for psychiatric disorders // J. Med. Chem. – 2004. – **47**, No 19. – P. 4645–4648.
4. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. – Москва: Мир, 2004. – С. 728.
5. Sheldrick G. M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. – Göttingen: University of Göttingen, 1996.
6. Watkin D. J., Prout C. K., Carruthers J. R., Betteridge P. W. CRYSTALS, Iss. 8. – Oxford: Chem. Crystallogr. Lab., University of Oxford, 1996.
7. Воловенко Ю. М., Туров О. В. Ядерний магнітний резонанс. – Київ; Ірпінь: Перун, 2007. – 475 с.

References

1. Zhao G. H., Lin H. K., Yu P. et al. J. Inorg. Biochem. 2002, **90**: 51–60.
2. Mehlstaebul M., Kottas G. S., Colella S., Cola L. D. Dalton Trans. 2008, **18**: 2385–2388.
3. Roppe J., Smith N. D., Huang D. et al. J. Med. Chem., 2004, **47**, No 19: 4645–4648.
4. Joule J., Mills K. Chemistry of heterocycles compounds, Moscow: Mir, 2004 (in Russian).
5. Sheldrick G. M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data, Göttingen: University of Göttingen, 1996.
6. Watkin D. J., Prout C. K., Carruthers J. R., Betteridge P. W. CRYSTALS, Iss. 8, Oxford: Chem. Crystallogr. Lab., University of Oxford, 1996.
7. Volovenko Y. M., Turov A. V. Nuclear magnetic resonance, Kyiv, Irpin': Perun, 2007 (in Ukrainian).

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 13.11.2014

Б. В. Захарченко, Д. Н. Хоменко, Р. А. Дорощук, Р. Д. Лампека

Синтез и исследование строения комплекса палладия (II) на основе 3-(2-пиридил)-5-пропил-1,2,4-триазола

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Описаны синтез и исследование нового комплекса палладия (II) на основе лиганда 3-(2-пиридил)-5-пропил-1,2,4-триазола (HL). Строение PdL₂ кристаллическом состоянии установлено методом РСА. В ¹H ЯМР-спектре комплекса происходит смещение сигналов всех протонов в слабое поле по сравнению с положением сигналов протонов в спектре “свободного” лиганда. Интересным является необычно сильное слабopольное смещение орто-протона пиридинового кольца, что обусловлено его близостью к неподделенной паре электронов нитрата триазольного цикла второго лиганда.

Ключевые слова: палладий, триазол, координационные соединения, ЯМР спектроскопия.

B. V. Zakharchenko, D. M. Khomenko, R. O. Doroschuk, R. D. Lampeka

Synthesis and study of the structure of a palladium (II) complex based on 3-(2-pyridyl)-5-propyl-1,2,4-triazole

Taras Shevchenko National University of Kiev

*The synthesis and the characterization of a novel palladium (II) complex containing 3-(2-pyridyl)-5-propyl-1,2,4-triazole (**HL**) are described. Structure **PdL₂** was characterized by crystal X-Ray diffraction and ¹H NMR spectroscopy. It is necessary to highlight that, after the complexation, the protons of pyridine and triazole fragments undergo a low-field shift because of a decrease in the electron density in the corresponding heterocycles. An interesting feature is a significant shift of the ortho-pyridine ring proton in a low-field area. This may be due to its closeness to the lone electron pair of the nitrogen cycle of the second triazole ligand.*

Keywords: palladium, triazole, coordination compound, NMR spectroscopy.