

**Висновки.** Розроблено і вдосконалено методики синтезу лігандів. Досліджено отриманні лігандні системи і відповідні їм комплекси методом ЯМР спектроскопії. Запропонована структура комплексних сполук на основі отриманих даних та результатів попередніх досліджень.

**Список використаних джерел**

1. Kolarik Z. Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines / Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner // Solvent Extr. Ion Exch. – 1999. – 17. – P. 23–32.
2. Дорошук Р.О. Синтез та дослідження нових координаційних сполук ураніл-йону на основі 3-(2'-гідроксифеніл)-5-(2"-піридил)-1,2,4-триазолу / Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека, І.В. Распертова // Доповіді НАН України. – 2012. – №7 – С. 139-143.
3. I. Raspartova, R. Doroschuk, R. Lampeka; Bis(methanol-κO)dioxido[3,3'-(1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)diphenolato-κ<sup>3</sup>O, N<sup>1</sup>, O']uranium(VI) methanol monosolvate // Acta Crystallogr., Sect. C. – 2012. – 68. – P. m61–m63.

4. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс – М.: Мир, 2004. – 728 с.
5. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений / Т. Джилкрист – М.: Мир, 1996. – 464 с.
6. Бартон Д. Общая органическая химия / Д. Бартон, У.Д. Оллис. – М.: Химия, 1985. – Т. 8. – 750 с.
7. Syntheses, structures and thermal stabilities of four complexes with 4-amino-3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-triazole ligand / Jing-jing Liu, Xiang He, Min Shao, Ming-Xing Li // J. Mol. Struct. – 2008. – 891. – P. 50–57.
8. In Situ Solvothermal Generation of 1,2,4-Triazolates and Related Compounds from Organonitrile and Hydrazine Hydrate: A Mechanism Study / L. Cheng, W.X. Zhang, B.H. Ye et al. // Inorg. Chem. – 2007. – 46. – P. 1135–1143.
9. Яковлев И.П. Взаимодействие 1,3-оксазин-4,6-дионов и их производных с замещенными гидразинами / И.П. Яковлев, Т.Л. Семакова, А.В. Препьялов, В.Э. Захс // Журн. орг. химии. – 1998. – Т. 68, № 2. – С. 324–327.

Надійшла до редколегії 14.06.13

О. Гавриленко, студент, Д. Хоменко, канд. хім. наук, Р. Дорошук, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛ-ИОНА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛА

*Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойств координационных соединений уранил-иона с лигандами на основе производных 3-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазола. Было синтезировано 8 лигандов и 8 новых комплексов уранил-иона на их основе. Полученные соединения исследованы с помощью РСА и ПМР-спектроскопии. Исходя из экспериментальных данных были сделаны выводы о координационно-химических свойствах лигандов. На основе данных ПМР-спектроскопии были предложены строения координационных соединений.*

*Ключевые слова:* 1,2,4-триазол, депротонирование, уранил-ион.

O. Gavrylenko, Student, D. Khomenko, PhD, R. Doroschuk, PhD, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SYNTHESIS AND STUDY OF URANILE COORDINATION COMPOUNDS WITH DERIVATIVES OF 3-(2-HYDROXYPHENYL)-1,2,4-TRIAZOLE

*Several complex-compounds based on derivatives of 3-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole were synthesized. Obtained compounds were studied by means of NMR-spectroscopy. The structure of synthesized complexes were offered according to the results.*

*Keywords:* 1,2,4-Triazole, deprotonation, uranile.

УДК 547+546.712'742'562

Б. Захарченко, студ., Д. Хоменко, канд. хім. наук, Р. Дорошук, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК ПАЛАДІЮ(II) НА ОСНОВІ 3-(2-ПІРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛІЛВІСНИХ ЛІГАНДІВ

*Синтезовано ряд лігандів на основі 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу та їх координаційні сполуки з палладієм(II) в мольних співвідношеннях метал-ліганд 1:1 та 1:2. Встановлено вплив замісників на координаційно-хімічну поведінку лігандів. Отримані сполуки було досліджено за допомогою ІЧ- та ЯМР-спектроскопії.*

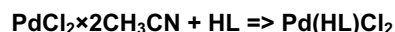
*Ключові слова:* 1,2,4-триазол, депротонування, паладій.

**Вступ.** Значний інтерес, що проявляється в даний час до хімії гетероциклічних сполук і, зокрема, до похідних 1,2,4-триазолів спричинений своєрідністю будови і властивостями цих азолів. Вивчення координаційних сполук цього класу є досить перспективним напрямком роботи, оскільки наслідком комплексоутворення може бути зміна фізіологічної активності, як неорганічних солей, так і гетероциклічних лігандів [1].

Відомо, що плоско-квадратні комплекси паладію(II) здатні проявляти антимікробні, атівірусні та протипухлинні властивості, тобто можуть слугувати аналогами цисплатини [2], але через свою лабільність та високу швидкість гідратації використання сполук паладію(II) суттєво обмежується [3–4]. Тому актуальним є синтез термодинамічно та кінетично-інертних комплексів Pd(II) з лігандами, що мають гідрофобні залишки. Таким умовам відповідають похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу, оскільки по-перше: вони здатні до хелатоутворення, що сприяє отриманню стабільних комплексів; по-друге: шляхом різних хімічних перетворень можна варіювати замісники в потрібному положенні; по-третє: піридинові та триазольні фрагменти є хорошими хромофорами, а отже можуть бути ідентифіковані за допомогою фотометричних методів досліджень.

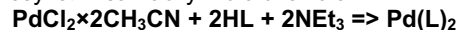
**Об'єкти і методи досліджень.** Похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу було синтезовано за наведеною схемою, що базується на ацилюванні гідразиду імідоестером з подальшою циклізацією отриманих продуктів (рис. 1) [5–6].

Синтез координаційних сполук паладію(II) мольного складу метал-ліганд 1:1 проводився за наступною схемою:



Розчин ліганду HL (1 ммоль) в 5 мл CH<sub>3</sub>CN приливали до розчину PdCl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (0,259 г, 1 ммоль) в 5 мл CH<sub>3</sub>CN. Одержаний темно жовтий розчин залишали при кімнатній температурі на одну добу. Оранжевий осад, що утворився, відфільтровували та сушили на повітрі. Вихід комплексів складу Pd(HL)Cl<sub>2</sub> становив 63–70%.

Комплекси в мольних співвідношеннях метал ліганд 1:2 синтезували за наступною схемою:



До суспензії PdCl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (0,13 г, 0,5 ммоль) в 15 мл CH<sub>3</sub>CN додавали при нагріванні розчин HL (0,232 г, 1 ммоль) та еквмолярну кількість NEt<sub>3</sub> в 15 мл CH<sub>3</sub>CN. Після чого випадав світло-зелений кристалічний осад. Осад відфільтровували та сушили на повітрі. Вихід комплексів складу Pd(L)<sub>2</sub> становив 68–73%.

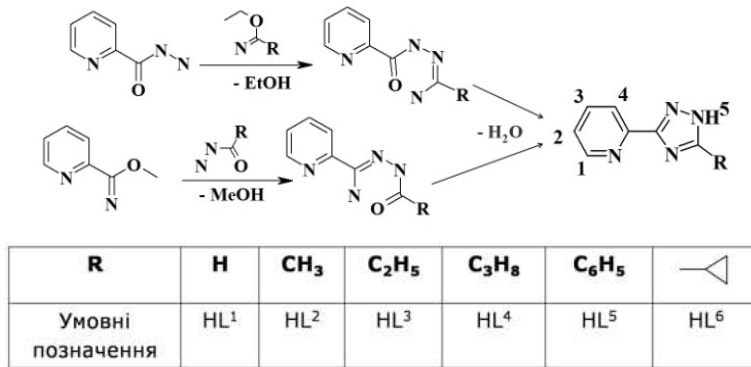


Рис. 1. Схема синтезу лігандів та їх умовні позначення

<sup>13</sup>C-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук проводилося на приладі "Spectrum BX Perkin Elmer" в діапазоні 400–4000 см<sup>-1</sup> з використанням таблеток KBr. ЯМР-спектри отриманих сполук були записані на приладі "Mercury 400" фірми Varian. Як розчинники були використані DMSO-d<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub>. Елементний аналіз синтезованих сполук був виконаний на CHN-аналізаторі фірми "Carlo Erba".

**Результати та їхнє обговорення.** Однією з особливостей 1,2,4-триазолів є їх знаходження в декількох таутомерних формах, внаслідок чого в ПМР-спектрах спостерігається подвоєння або потроєння сигналів протонів відповідних сполук (рис. 2).

В ПМР-спектрах (рис. 3) отриманих сполук загального складу Pd(HL)Cl<sub>2</sub>, порівняно з не координованим лігандом, не спостерігається подвоєння сигналів протонів, що свідчить про стабілізацію певної конформації за рахунок комплексоутворення. Слід відзначити, що внаслідок комплексоутворення протони піридинового та

триазольного фрагментів зазнають слабкопольного зсуву, що пояснюється зменшенням електронної густини у відповідних гетероциклах.

Одним із наслідків стабілізації певної конформації лігандів є присутність в <sup>13</sup>C-спектрах комплексів (рис. 5) інтенсивної смуги в області близько 3380 см<sup>-1</sup>, що відповідає валентним коливанням зв'язку N-H триазольного кільця.

Щодо сполук складу Pd(L)<sub>2</sub> то, як в ПМР-спектрах (рис. 4) так і в <sup>13</sup>C-спектрах (рис. 5) даних сполук не спостерігається сигналів від N-H протонів триазолу.

Цікавою особливістю ПМР-спектрів є суттєвий зсув ортопротону піридинового кільця в слабке поле (табл. 1). Це може бути зумовлено його близькістю до області від'ємної магнітної анізотропії, що утворена триазольним циклом другого ліганду [7–8].

З отриманих експериментальних даних ПМР-спектроскопії та CHN-аналізу (табл. 2) можна запропонувати наступну структуру комплексів PdL<sub>2</sub> та Pd(HL)Cl<sub>2</sub> (рис.6)

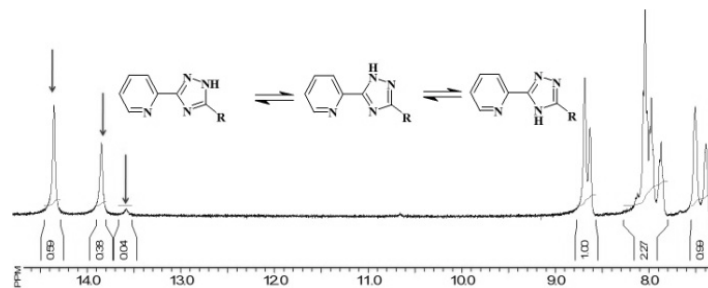


Рис. 2. Фрагмент ПМР-спектру сполуки HL<sup>6</sup>

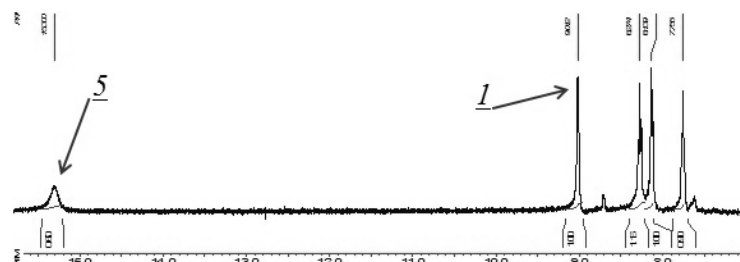


Рис. 3. Фрагмент ПМР-спектру комплексу складу Pd(HL<sup>6</sup>)Cl<sub>2</sub>

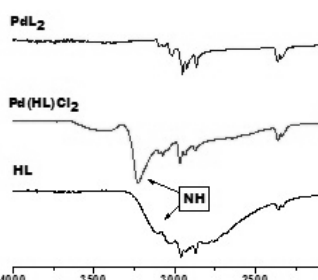


Рис. 4. Фрагмент <sup>13</sup>C-спектрів ліганду, комплексів складу Pd(HL)Cl<sub>2</sub> та Pd(L)<sub>2</sub>

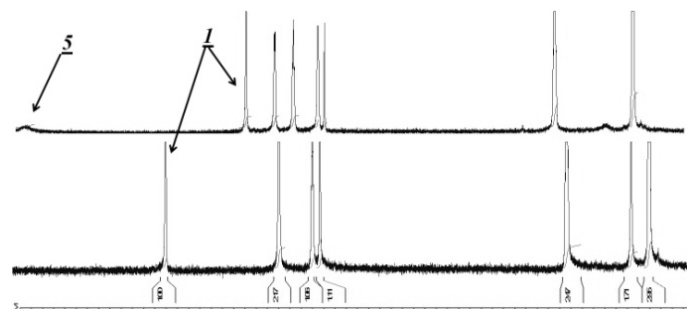


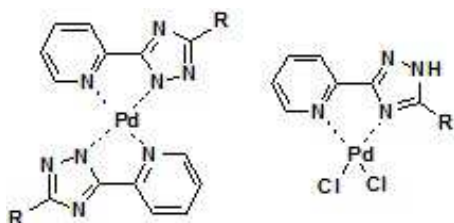
Рис. 5. Фрагмент ПМР-спектрів HL<sup>4</sup> та Pd(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>

Таблиця 1

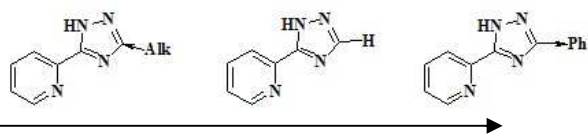
Хімічні зсуви сигналів протонів HL та комплексів паладію(II) на його основі, м.ч					
Сполука	1	2	3	4	5
HL	8,69	7,51	8,04	8,05	14,41
Pd(HL)Cl <sub>2</sub>	9,01	7,75	8,27	8,11	15,31
Pd(L) <sub>2</sub>	10,02	7,46	8,21	7,77	–

Таблиця 2

Комплекс	Теоретично розраховано			Знайдено		
	C, %	H, %	N, %	C, %	H, %	N, %
Pd(HL <sup>2</sup> )Cl <sub>2</sub>	25,99	1,87	17,32	25,72	1,85	17,45
Pd(HL <sup>3</sup> )Cl <sub>2</sub>	28,47	2,39	16,61	28,45	2,43	16,53
Pd(HL <sup>4</sup> )Cl <sub>2</sub>	30,75	2,87	15,94	31,02	2,61	16,35
Pd(HL <sup>5</sup> )Cl <sub>2</sub>	33,04	2,77	15,41	33,28	2,85	15,68
Pd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	42,39	2,54	28,25	42,51	2,45	28,51
Pd(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	45,24	3,32	26,38	45,32	3,41	26,45
Pd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	47,74	4,01	24,75	47,59	4,12	24,82
Pd(L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub>	49,89	4,56	23,29	49,95	4,61	23,35
Pd(L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub>	56,75	3,28	20,49	56,75	3,28	20,49
Pd(L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub>	50,38	3,81	23,51	50,52	3,69	23,74

Рис. 6. Запропонована структура комплексів складу PdL<sub>2</sub> та Pd(HL)Cl<sub>2</sub>

В даній роботі нам не вдалося синтезувати координаційні сполуки Pd(HL<sup>1</sup>)Cl<sub>2</sub> та Pd(HL<sup>5</sup>)Cl<sub>2</sub>. Це можна пояснити тим, що кислотність триазольного протону змінюється внаслідок електронних ефектів в наступному ряду:



**Висновки.** Синтезовано та вдосконалено методики синтезу лігандів похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу та отримано 10 комплексних сполук паладію(II) на їх основі. Розроблено нові методики синтезу комплексів пала-

дію(II) в співвідношеннях M:L = 1:2. Також встановлено вплив замісника у 5-му положенні триазольного кільця на координаційну поведінку лігандів.

#### Список використаних джерел

- Butler R.N. Tetrazoles / R.N. Butler // Comprehensive Heterocycle Chemistry / K.T. Potts (ed.) – 1984. – Vol. 5. – P. 791–838.
- Study of the biological effects and DNA damage exerted by a new dipalladium-Hmtpo complex on human cancer cells / K. Akdi, R.A. Vilaplana, S. Kamah et al. // J. Inorg. Biochem. – 2002. – 90. – P. 51–60.
- Ethylenediamine palladium(II) complexes with pyridine and its derivatives: Synthesis, molecular structure and initial antitumor studies / G.H. Zhao, H.K. Lin, P. Yu et al. // J. Inorg. Biochem. – 1999. – 73. – P. 145–149.
- Synthesis, characterization, DNA binding and cytotoxic studies of some mixed ligand Pd(II) and Pt(II) complexes of diimine and amino acids / R. Mital, T.S. Srivastava, H.K. Parekh, M.P. Chitnis // J. Inorg. Biochem. – 1991. – 41. – P. 93–103.
- Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс – М.: Мир, 2004. – 728 с.
- Potts K. T. 1:2:4-Triazoles. Part I. A synthesis of 3,5-disubstituted 1:2:4-triazoles / K. T. Potts // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 3461–3463.
- Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер – М.: Мир, 1984. – 478 с. 8. Воловенко Ю.М. Ядерний магнітний резонанс / Ю.М. Воловенко, О.В. Туров – Ірпінь: ВТФ "Перун", 2007. – 480 с.

Надійшла до редколегії 17.06.13

Б. Захарченко, студент, Д. Хоменко, канд. хим. наук, Р. Дорошук, канд. хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ОСНОВЕ 3-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛ СОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойств координационных соединений палладия (II) с лигандами на основе производных 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола. Двумя разными путями было синтезировано 6 лигандов и 10 новых комплексов палладия (II) на их основе. Разработана методика синтеза комплексов палладия в мольном соотношении M:L = 1:2. Полученные соединения охарактеризованы с помощью СНН-анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. На основе экспериментальных данных установлено влияние заместителя в 5-м положении триазольного фрагмента на координационно-химическое поведение лигандов.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол; депротонирование; палладий.

B. Zakharchenko, Student, D. Khomenko, PhD, R. Doroschuk, PhD, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SYNTHESIS AND STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS PALLADIUM (II) WITH DERIVATIVES 3-(2-PYRIDYL)-1,2,4-TRIAZOLE

We were synthesise ligands based on 3 (2-pyridyl)-1,2,4-triazole and their coordination compounds with palladium (II) in metal to ligand ratios 1:1 and 1:2. In compounds were determined the influence of substituents on coordination behavior of the ligands. Coordination compounds were studied by means of IR- and NMR-spectroscopy.

Key words: 1,2,4-Triazole, deprotonation, palladium.