the coordination of two CAPh ligands through the oxygen atoms of the carbonyl and phosphoryl groups was confirmed. Based on the structural data, it was determined that the La³⁺ ion is octocoordinated (surrounded by four oxygen atoms from two chelated phosphoryl ligands and four nitrogen atoms from two 2,2'-bipyridine molecules). The coordination polyhedron of central ion is interpreted as a square antiprism. Complex cations and tetraphenylborate anions are connected both by electrostatic interaction and by weak intermolecular C – H … π -contacts between phenyl substituents of BPh₄ and molecules of 2,2'-bipyridine. It was established by thermogravimetric analysis that the complex [La(L)₂bipy₂]BPh₄ obtained is thermally stable up to a temperature of 150 °C. Significant decomposition of the complex begins at a temperature of 150 °C, occurs in one stage and most intensively continues up to 300 °C. The total weight loss is 78 %.

Keywords: CAPh ligands, carbacylamidophosphates, lanthanum, mixed-ligand complexes, X-ray structural analysis.

М. Стругацкая, студ., И. Олишевец. асп..

olishevetsirina@gmail.com.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

В. Дьяконенко, мл. науч. сотр.,

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина

В. Овчинников, канд. хим. наук,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

С. Шишкина, канд. хим. наук,

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина

В. Амирханов, д-р хим. наук,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗНОЛИГАНДНОГО КАТИОННОГО КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА [La(L)2bipy2]BPh₄ С ЛИГАНДОМ КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТНОГО (КАФ) ТИПА И α,α'-ДИПИРИДИЛОМ

Синтезирован и исследован методами ИК, ¹Н ЯМР спектроскопии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа новый катионный разнолигандний комплекс состава [La(L)₂bipy₂]BPh₄, где L⁻ = бис(N,N'-диэтиламид)(N'-трихлорацетил)триамидофосфат-анион, bipy = α,α'-дипиридил. Соединение было получено в виде бесцветных устойчивых на воздухе монокристаллов. Методом РСтА установлена структура комплекса, доказано его ионное строение и подтверждено координацию двух КАФ лигандов в ацидоформе через атомы кислорода карбонильной и фосфорильной групп. На основании анализа структурных данных определено, что ион La³⁺ является октокоординированным (окружен четырьмя атомами кислорода от двух хелатных фосфорильных лигандов и четырьмя атомами азота от двух молекул α,α'-дипиридила). Координационный полиэдр центрального иона интерпретировано как квадратную антипризму. Методом термогравиметрического анализа установлено, что полученный комплекс [La(L)₂bipy₂]BPh₄ термически устойчив до температуры 150 °C.

Ключевые слова: КАФ лиганды, карбациламидофосфаты, лантан, разнолигандные комплексы, рентгеноструктурный анализ.

УДК 541.49+546.56+547,792 DOI: https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).5

> Д. Хоменко, канд. хім. наук, dkhomenko@ukr.net Р. Дорощук, канд. хім. наук, I. Одарич, асп. I. Распертова, канд. хім. наук, Р. Лампека, д-р хім. наук, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ БІЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ МІДІ(ІІ) НА ОСНОВІ 2-(5-(1,2,4)ТРИАЗОЛ-1-ІЛМЕТИЛ-1Н-(1,2,4)-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ)-ПІРИДИНУ В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ КАТЕХОЛІВ

Описано методику синтезу 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)-триазол-3-іл)-піридину та біядерного комплексу міді на його основі. Будова комплексу встановлена методом рентгеноструктурного аналізу. Комплекс є центросиметричним димером. Відстань Си-Си дорівнює 4,0408(3)Å. Іони міді мають октаедричну геометрію та з'єднані між собою двома містковими триазольними кільцями. Досліджено катехолоксидазну активність біядерного комплексу міді(II) на основі 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)-триазол-3-іл)-піридину.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, комплекси купруму(ІІ), рентгеноструктурний аналіз, каталітична активність.

Вступ. Катехолоксидаза – мідєвмісний фермент, що каталізує процеси окиснення катехолів до відповідних о-хінонів, які є високоактивними сполуками і швидко зазнають автополімеризації з утворенням забарвлених поліфенольних пігментів (меланінів). Значний інтерес дослідників у моделюванні біядерного мідного активного центру катехолоксидази й інших мідєвмісних протеїнів (гемоціаніну та тирозинази) пояснюється тим, що, незважаючи на велику кількість описаних у літературі модельних комплексів, механізм дії цих природних каталізаторів досі залишається незрозумілим [1–4].

Координаційне оточення міді в катехолоксидазі утворене атомами азоту імідазольних кілець гістидинових фрагментів білка (не враховуючи гідроксогрупи, що виконує роль містка між металоцентрами та вступає в реакцію безпосередньо з молекулою субстрату). Тому для створення функціональних моделей такого типу ензимів перспективними є системи, структурними фрагментами яких є азотовмісні гетероцикли, що за своєю структурою й донорними властивостями близькі до імідазолу [5–7]. Виходячи з цього нами було синтезовано 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1H-(1,2,4)триазол-3-іл)-піридин (HL). На основі цього ліганду з нітратом міді було отримано біядерний комплекс складу [Cu₂(L)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]·H₂O. У кристалічному стані [Cu₂(L)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]·H₂O – центросиметричний димер. Роль містка між двома металоцентрами виконує центральний триазольний фрагмент, що у процесі утворення координаційної сполуки депротонується, сприяючи підвищенню її стійкості.

Об'єкти та методи дослідження. В експериментальній роботі було використано органічні розчинники метанол і диметилформамід, очищені за стандартними методиками [8].

ЯМР-спектри ліганду та проміжних продуктів реєстрували в розчині DMSO-d₆ на приладі "Mercury 400" фірми Varian. Як стандарт для відліку хімічних зсувів було використано сигнал залишкових протонів DMSO (δ = 2,503 м. ч. [9]). Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на дифрактометрі OxfordDiffraction XCALIBUR E CCD. Усі розрахунки виконано за програмою SHELXS.

Синтез 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)триазол-3-іл)-піридину (HL) проводився за такою схемою:



На першій стадії синтезу метанольний розчин нітрилу піколінової кислоти (1,04 г, 0,01 моль) з гідразидом триазолілоцтової кислоти (1,41 г, 0,01 моль) кип'ятили у присутності каталітичних кількостей метилату натрію. Отриманий кристалічний осад жовтого кольору – продукт ацилювання гідразиду триазолілоцтової кислоти іміноестером піколінової кислоти. Циклізацію продукту, отриманого на першій стадії, проводили шляхом кип'ятіння в дифеніловому ефірі протягом 10 хв. Після охолодження реакційної суміші до 40 °С отриманий осад фільтрували, промивали гексаном. Для отримання спектрально чистого продукту бежевий осад додатково перекристалізовували з ацетонітрилу й отримували білі кристали(1,57 г, 75 %).

Синтез [Cu₂(L)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]·H₂O. Синтез комплексу на основі 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1H-(1,2,4)триазол-3-іл)-піридину проводили у воді. Через декілька годин після змішування теплих розчинів Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,0605 г, 0,00025 моль) і HL (0,118 г, 0,0005 моль) починали утворюватись сині кристали складу [Cu₂(L)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]·H₂O. Вихід комплексу склав 67 %. Розраховано для C₂₀H₂₂Cu₂N₁₆O₉ (%): C, 31,71; H, 2,93; N, 29,58. Знайдено: C, 31,34; H, 3,20; N, 28,85.

Результати та їхнє обговорення. Виходячи з попередніх досліджень [10] нами було зроблено припущення, що синтезу саме біядерних сполук на основі 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу сприяє можливість ліганду утворювати п'яти- та шестичленний хелатні цикли в межах однієї молекули. Утворення п'ятичленного циклу реалізується завдяки системі піридин-триазол, а шестичленного – завдяки присутності додаткового замісника, що містить донорні атоми в 5-му положенні азольного циклу. У нашому випадку таким замісником став ще один триазольний цикл.

У кристалічному стані [Cu₂(L)₂(NO₃)₂·2H₂O]·H₂O центросиметричний димер (рис. 1). Ліганд входить до складу комплексу в депротонованому стані. За рахунок цього триазол виконує роль містка між двома металоцентрами. Координаційні поліедри атомів міді – викривлені октаедри. Екваторіальна площина формується трьома триазольними атомами нітрогену й одним піридильним атомом нітрогену. Аксіальні положення займають молекула води та нітрат-іон. Водночас аксіальні зв`язки Cu(1)-O(1) 2.664(2) Å та Cu(1)-O(4) 2.229(2) Å суттєво подовжені порівняно з екваторіальними, що складають Cu(1)-N(2) 1.973(2) Å, Cu(1)-N(4) 2.038(2) Å, Cu(1)-N(5) 1.971(2) Å, Cu(1)-N(7) 2.041(2) Å. Ліганд виконує подвійну місткову функцію, утворючи п'яти- і шестичленний металоцикли з атомами міді. Внутрішній Cu₂N₄ фрагмент майже планарний (середньоквадратичне відхилення складає 0.049 Å). Відстань Си-Си складає 4.0408(3) Å, що узгоджується зі значеннями величин для відомих комплексів із µ-триазольним містком [11]. Центральний триазольний цикл утворює діедральні кути 7.78(8)° і 49.30(8)° з піридиновим і периферичним триазольним циклами, відповідно.

У ESI мас-спектрах розчину комплексу [Cu₂(L)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]·H₂O, знятого в режимі реєстрації позитивно заряджених частинок, зафіксовано ізотропні патерни, що відповідають біядерним мідним частинкам складу [Cu₂L₂H]*, із профілями, характерними для ізотопного розподілу двох ядер міді. Ці дані підтверджують наявність у розчині біядерного комплексу (рис. 2).



Рис. 1. Молекулярна будова Cu₂(L)₂(NO₃)₂(H₂O)₂



Кінетику модельних реакцій катехолазного типу досліджували методом початкових швидкостей із використанням модельного субстрату 3,5-ді-трет-бутилкатехолу (3,5-ДТБК). Кінетичні дані показують, що початкова швидкість реакції окиснення 3,5-ДТБК лінійно залежить від концентрації каталізатора. Водночас пряма не проходить через початок координат; відрізок, що відсікається нею на осі ординат, відповідає швидкості некаталітичного окиснення субстрату. Константа псевдопершого порядку k_{obs} (розрахована за рівнянням $v_0 = k_{obs}$ [каталізатор]₀) наведена в табл. 1.

За малих значень концентрацій 3,5-ДТБК залежність початкової швидкості окиснення від концентрації субстрату має лінійний характер, що відповідає першому порядку реакції за субстратом (рис. За). Проте графік залежності за більших концентрацій 3,5-ДТБК нелінійний і вказує на насичення каталізатора субстратом (рис. Зб). Такий вигляд залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату можна пояснити в межах моделі Міхаеліса – Ментен, що добре описує поведінку природних металоензимів. За методом Міхаеліса – Ментен, що застосовувався для опису каталітичного процесу, отримано значення параметрів k_{cat} , K_{M} , і k_{cat}/K_{M} (табл. 1). Отримані дані добре узгоджуються з літературними для димерних комплексів міді з лігандами піразолатного типу [12, 13].

Таблиця 1 Кінетичні параметри дослідження реакції окиснення 3,5-ДТБК киснем повітря у присутності

[Cu ₂ (L) ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] H ₂ O 3a 25 °C			
k _{obs} k	_{cat} K _M	K _{cat} /K _M	V _{max}
(XB ⁻¹) (X	в ^{−1}) (моль·л ^{−1})) (хв ^{-1.} моль ^{-1.} л)	(моль·л ⁻¹ ·хв ⁻¹)
0,803 1,6	3,6 · 10 ⁻⁴	4,69 · 10 ⁴	1,35 · 10 ⁻⁵



Рис. 3. Залежність початкової швидкості окиснення 3,5-ДТБК від концентрації комплексу [Cu₂(L)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]·H₂O (a) та у присутності [Cu₂(L)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]·H₂O від концентрації субстрату (б)

Висновки. Розроблено методику синтезу 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)триазол-3-іл)-піридину. Показано перспективність використання цього ліганду для отримання димерних координаційних сполук. Досліджено катехолоксидазну активність комплексу [Cu₂(L)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]·H₂O. Вигляд залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату пояснюється в межах моделі Міхаеліса – Ментен, що добре описує поведінку природних металоензимів.

Список використаної літератури

1. Klingele M. H. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4*H*-1,2,4-triazoles and related ligands / M. H. Klingele, S. Brooker // Coord. Chem. Rev. – 2003. – Vol. 241. – P. 119–132.

2. Kitchen J. A. Spin crossover in iron(II) complexes of 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazoles and 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazolates / J. A. Kitchen, S. Broker // Coord. Chem. Rev. – 2008. – Vol. 252. – P. 2072–2092.

3. Prins R. Magnetic properties of dimeric disubstituted-triazole copper(II) compounds. X-ray structure of bis[.mu.-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazolato-N',N1,N2,N"]bis[aqua(trifluoromethanesulfonato-O)copper(II)] / R. Prins, J. M. Paul, W. L. Birker // Inorg. Chem. – 1985. – Vol. 24. – P. 4128–4133.

 Martin Ldi, M. E. Darker, M. S. Cooperative Spin Crossover and Order-Disorder Phenomena in a Mononuclear Compound [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ [DAPP = [Bis(3-aminopropyl)(2-pyridylmethyl)amine], abpt = 4-Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole] / G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. A. Borshch // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43. – P. 227–236.
Moliner N. Light- and Thermal-Induced Spin Crossover in

5. Moliner N. Light- and Thermal-Induced Spin Crossover in {Fe(abpt)₂[N(CN)₂]₂}. Synthesis, Structure, Magnetic Properties, and High-Spin \leftrightarrow Low-Spin Relaxation Studies / N. Moliner, A. B. Gaspar, M. Carmen Muoz // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40. – P. 3986–3991.

6. Klingele J. Polynuclear transition metal complexes of metal---metalbridging compartmental pyrazolate ligands / J. Klingele, S. Decherta, F. Meyer // Coord. Chem. Rev. – 2009. – Vol. 253. – P. 2698–2741.

7. Catechol oxidase activity of dicopper complexes with N-donor ligands / K. Selmeczi, M. Réglier, M. Giorgi, G. Speier // Coord. Chem. Rev. – 2003. – Vol. 245. – P. 191–201.

8. Гордон А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М. : Мир, 1976.

9. Gottlieb H.E. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities / H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman // J. Org. Chem. – 1997. – Vol. 62. – P. 7512–7515.

 Хоменко Д. Н. Синтез и строение координационных соединений папладия с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол-α-илуксусной кислоты / Д. Н. Хоменко, Р. А. Дорощук, Р. Д. Лампека // Укр. Хим. Журн. – 2009. – № 7. – С. 30–34.

11. Haasnoot J. G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands / J. G. Haasnoot // Coord. Chem. Rev. – 2000. – Vol. 200. – P. 131–185.

 Tuning the Activity of Catechol Oxidase Model Complexes by Geometric Changes of the Dicopper Core / J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow // Chem. Eur. J. – 2002. – Vol. 8. – P. 247–258.
Oligonuclear Copper Complexes of a Bioinspired Pyrazolate-Bridging

13. Oligonuclear Copper Complexes of a Bioinspired Pyrazolate-Bridging Ligand: Synthesis, Structures, and Equilibria in Solution / A. Prokofieva, A. I. Prikhod'ko, E. A. Enyedy, E. Farkas, W. Maringgele, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer // Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 46. – P. 4298–4307.

D. Khomenko, PhD, dkhomenko@ukr.net, R. Doroschuk, PhD, I. Odarych, PhD-Student, I. Raspertova, PhD, R. Lampeka, Dr. Sci.,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

References

1. Klingele M.H., Brooker S. Coord. Chem. Rev., 2003, 241(1–2), 119–132. 2. Kitchen J.A., Brooker S. Coord. Chem. Rev., 2008, 252(18–20), 2072– 2092.

Prins R., Paul J.M., Birker W.L. Inorg. Chem, 1985, 24, 4128–4133.
Matouzenko G.S., Bousseksou A., Borshch S.A. Inorg. Chem., 2004,

43, 227–236.
5. Moliner N., Gaspar A.B., Carmen Muoz M. Inorg. Chem., 2001, 40,

3986–3991. 6. Klingele J., Decherta S., Meyer F. Coord. Chem. Rev, 2009, 253, 2698–

2741. 7. Selmeczi K., Réglier M., Giorgi M., Speier G. Coord. Chem. Rev., 2003,

245, 191–201.8. Gordon A., Ford R. The chemist's companion: A handbook of practical

data, techniques, and references, Moscow, Mir, 1976. 9. Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. J. Org. Chem., 1997, 62(21), 7512–7515.

10. Khomenko D.N., Doroschuk R.A., Lampeka R.D. Ukr. Khim. Zhurn., 2009, 75 (7), 30–34.

11. Haasnoot J. G. Coord. Chem. Rev., 2000, 200, 131–185.

12. Ackermann J., Meyer F., Kaifer E., Pritzkow H. Chem. Eur. J., 2002, 8, 247–258.

13. Prokofieva A., Prikhod'ko A.I., Enyedy E.A., Farkas E., Maringgele W., Demeshko S., Dechert, S., Meyer F. Inorg. Chem., 2007, 46, 4298–4307. Надійшла до редколегії 18.11.2020

CATECHOLASE ACTIVITY OF A COPPER(II) COMPLEX WITH THE 2-(5-(1,2,4)TRIAZOLE-1-ILMETHYL-1H-(1,2,4)-TRIAZOLE-3-IL)-PYRIDYL

Methods of the synthesis of 2-(5-(1,2,4)triazol-1-ylmethyl-1H-(1,2,4)-triazol-3-yl)-pyridine and a binuclear copper complex are described. The structure of the complex is established by X-ray structural analysis. The complex is a centrosymmetric $[Cu_2(L)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O] \cdot H_2O$ dimer. The Cu-Cu distance is 4.0408 (3) A. In the complex the ligand is in a deprotonated state. Due to this, the triazole fragment acts as a bridge between the two metal centers. Copper ions are in an octahedral environment. The equatorial plane is formed by three triazole nitrogen atoms and one pyridyl nitrogen atom. The availal positions are occupied by a water molecule and a nitrate ion.

Isotropic patterns corresponding to binuclear copper particles of the $[Cu_2L_2-H]^*$ composition were registered in the ESI mass spectra of the solution of the $[Cu_2(L)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]^{-}H_2O$ complex. These data confirm the presence of a binuclear complex in solution.

The catecholoxidase activity of the binuclear copper (II) complex based on 2-(5-(1,2,4)triazol-1-ylmethyl-1H-(1,2,4)-triazol-3-yl)-pyridine was studied. The kinetics of model reactions of the catecholase type were investigated by the method of initial velocities using a model substrate of 3,5di-tert-butyl catechol (3,5-DTBK). At low concentrations of 3,5-DTBK, the dependence of the initial oxidation rate on the concentration of the substrate is linear, which corresponds to the first order of the reaction on the substrate. However, the dependence graph at higher concentrations of 3,5-DTBK is nonlinear and indicates the saturation of the catalyst with the substrate. The form of the dependence of the initial reaction rate on the substrate concentration is explained within the framework of the Michaelis-Menten model, which well describes the behavior of natural metaloenzymes. Keywords: 1,2,4-triazole, copper(II) complexes, X-raycrystallography.

Д. Хоменко, канд. хим. наук,

dkhomenko@ukr.net,

Р. Дорощук, канд. хим. наук,

И. Одарыч, асп.,

И. Распертова, канд. хим. наук,

Р. Лампека д-р хим. наук,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ 2-(5-(1,2,4)ТРИАЗОЛ-1-ИЛМЕТИЛ-1Н-(1,2,4)-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)-ПИРИДИНА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КАТЕХОЛОВ

Описана методика синтеза 2-(5-(1,2,4)триазол-1-илметил-1H-(1,2,4)-триазол-3-ил)-пиридина и биядерного комплекса меди на его основе. Строение комплекса установлено методом рентгеноструктурного анализа. Комплекс является центросимметричным димером. Расстояние Cu-Cu раеняется 4,0408(3)А. Ионы меди находятся в октаэдрическом окружении и соединены между собой мостиковыми триазольными кольцами. Изучено катехолоксидазную активность биядерного комплекса меди(II) на основе 2-(5-(1,2,4)триазол-1-илметил-1H-(1,2,4)-триазол-3-ил)-пиридина.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, комплекси меди(II), рентгеноструктурний анализ, каталитическая активность.