

УДК 541.49+546.791.6-381+547.792.4

Ю. Петренко, студ., juli.number13@gmail.com,  
 Д. Хоменко, канд. хім. наук,  
 Р. Дорошук, канд. хім. наук,  
 Р. Лампека, д-р хім. наук,  
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСІВ МІДІ(II) ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Описано методики синтезу комплексів міді(II) із 3-(2-піридин)-5-метил-1Н-1,2,4-триазолом. Показано, що структура отримуваних координаційних сполук значною мірою залежить від співвідношення метал-ліганд та наявності триетиламіну. Було синтезовано два моноядерних та одну біядерну координаційні сполуки. Їхню будову встановлено методом рентгеноструктурного аналізу.

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

**Вступ.** Протягом останніх кількох десятиріч багатоядерні комплекси 1,2,4-триазолів знайшли широке використання у різних галузях хімічної науки. Наразі велика увага приділяється не тільки дослідженню їхньої унікальної будови та властивостей, але й розробці та оптимізації методів одержання. Триазолвмісні сполуки є основою для багатьох антимікробних [1], антигістамінних [2], протизапальних препаратів [3], а також ліків проти раку [4], саме тому вони набувають загального практичного поширення в терапевтичній сфері [5]. Деякі триазоли, що містять як замісник бензольне чи гетероциклічне кільце, порушують метаболізм клітин, вклинюючись у нуклеїнові кислоти. Цим пояснюється їхня антивірусна та протиракова дія [6]. Комплекси феруму(II) із заміщеними піридинвмісними триазолами проявляють здатність до спін-кросоверу, що знаходить потенційне застосування у нанотехнологіях [7–9]. З іншими металами заміщені 3-(2-піридин)-1,2,4-триазоли утворюють комплекси, що володіють слабкими антиферромагнітними властивостями. Магнітно-структурні кореляції біядерних комплексів купруму(II) з піридинтриазолами є достатньо цікавими через пряму залежність міжмолекулярних магнітних взаємодій від геометрії місточкової одиниці  $\text{Cu}-(\text{N}=\text{N})_2-\text{Cu}$  [10].

**Об'єкти та методи дослідження.** Як вихідні сполуки для синтезу органічних лігандів використовували гідразид оцтової кислоти (ч.д.а.), метилат натрію (ч.д.а.), нітрилпіколінової кислоти (ч.). Метанол і диметилформамід були очищені за стандартними методиками [11].

ЯМР-спектри 3-(2-піридин)-5-метил-1Н-1,2,4-триазолу та проміжних продуктів були записані в розчині  $\text{DMSO}-d_6$  на приладі "Mercury 400" фірми Varian. Як стандарт для відліку хімічних зсувів використано сигнал залишкових протонів  $\text{DMSO}$  ( $\delta = 2,503$  м.ч. [12]). Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур отримано на дифрактометрі Oxford-Diffraction XCALIBURECCD. Усі розрахунки виконані за програмою SHELXS.

**Синтез  $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{dmf})_2$ .** Розчин HL (0,080 г, 0,05 ммоль) та триетиламіну (0,0509 г, 0,05 ммоль) в 1 мл диметилформаміду приливали до розчину  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,0138 г, 0,05 ммоль) в 1 мл диметилформаміду. Отриманий зелений розчин залишали при кімнатній температурі на добу. Утворені зелені кристали відфільтровували, промивали диметилформамідом і сушили на повітрі. Вихід  $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{dmf})_2$  становив 67%. ІЧ ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3450, 3096, 1650, 1616, 1576, 1482, 1326, 765. Розраховано для  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cu}$  (%): С 36,87; Н 3,91; N 23,46. Знайдено: С 36,75; Н 4,11; N 23,06.

**Синтез  $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ .** Розчин триазолу HL (0,0160 г, 1 ммоль) і триетиламіну (0,1019 г, 0,1 ммоль) у 2 мл диметилформаміду приливали до розчину  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,0138 г, 0,05 ммоль) в 1 мл диметилформаміду. Отриманий зелений розчин залишали за кімнатної температури на добу. Утворені сині кристали відфільтровували, сушили на повітрі. Вихід  $[\text{Cu}(\text{L})_2]$  склав 72%. ІЧ ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3419, 3082, 1618, 1483, 1440, 1396, 745. Розраховано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Cu}$  (%): С 50,32; Н 3,7; N 29,34. Знайдено: С 50,77; Н 3,91; N 28,96.

**Синтез  $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)]$ .** Розчин триазолу HL (0,0160 г, 0,1 ммоль) у 2 мл води приливали до розчину  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,0138 г, 0,05 ммоль) в 1 мл води. Отриманий синій розчин залишали при кімнатній температурі на добу. Утворені сині кристали відфільтровували, сушили на повітрі. Вихід  $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)]$  склав 83%. ІЧ ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3450, 3062, 1608, 1588, 1538, 1458, 1378, 1278, 1103, 754, 718. Розраховано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_3\text{Cu}$  (%): С 43,10; Н 3,62; N 28,27. Знайдено: С 43,47; Н 3,7; N 28,15.

**Результати та обговорення.** Синтез 3-(2-піридин)-5-метил-1Н-1,2,4-триазолу полягає в ацилюванні гідразиду оцтової кислоти іміноестером піколінової кислоти з утворенням амідразону та подальшою внутрішньомолекулярною циклізацією у триазол:

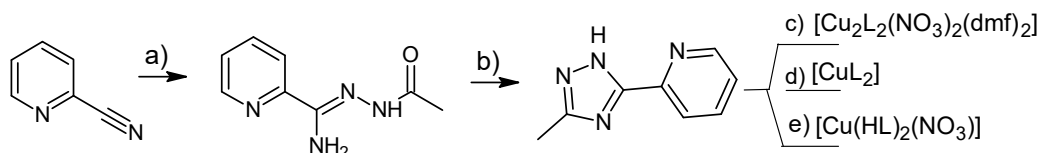


Рис. 1. Синтез ліганду й комплексів. Реагенти й умови реакції:

a)  $\text{MeONa}$ ,  $\text{MeOH}$ , нагрівання 1 год; b)  $\text{MeOH}$ , перемішування, 10 год;  
 c) 1 eq  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{dmf}$ , eq  $\text{Et}_3\text{N}$ ; d) 0,5 eq  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{dmf}$ , eq  $\text{Et}_3\text{N}$ ; e) 0,5 eq  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{dmf}$

За взаємодії  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  із двома еквівалентами HL відбувається утворення комплексу складу  $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ . Координаційний поліедр  $\text{Cu}$  у сполуці  $\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)$  (рис. 2) може бути охарактеризований як викривлений октаедр, утворений чотирма атомами азоту від двох молекул бідентатно-хелатно координованого ліганду та двома атомами кисню нітратної групи, координованої також бідентатно-хелатним способом. Ліганд входить до складу комплексу в ацидоформі. Друга, зовнішньосфе-

рна нітрогрупа утворює водневі зв'язки з протонами триазольних циклів лігандів, що належать двом сусіднім комплексним часткам. Отже, утворюються полімерні ланцюги типу  $\dots[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{NO}_3]^+(\text{NO}_3)^-[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{NO}_3]^+(\text{NO}_3)^-[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{NO}_3]^+\dots$

За взаємодії  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  з одним еквівалентом HL незалежно від присутності триетиламіну утворюється сполука  $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{dmf})_2$  (рис. 3). Структура є центросиметричним димером. Ліганд входить до складу компле-

ксу в депротонованій формі, триазол виконує роль місточки між двома металоцентрами. Координаційні поліедри атомів Cu є частково викривленими октаедрами, утворені двома іонами  $L^-$  та двома молекулами диметилформаміду в екваторіальних положеннях, доповнені нітрат-аніонами в аксіальних. Кожний з лігандів утворює п'ятичленний металоцикл з різними атомами міді. Координація іонами металів відбувається через азот піридинового кільця,  $N^1$  і  $N^2$  триазолу.



Рис. 2. Молекулярна будова  $Cu(HL)_2(NO_3)_2$

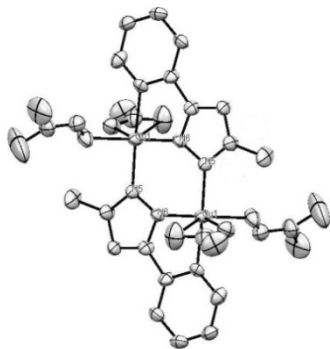


Рис. 3. Молекулярна будова  $Cu_2(L)_2(NO_3)_2(dmf)_2$

За взаємодії  $Cu(NO_3)_2$  з двома еквівалентами HL у присутності триетиламіну утворюється сполука  $Cu(L)_2$  (рис. 4). Комплекс є моноядерним, координаційне оточення міді близьке до плоскочватратного. Ліганди входять до складу комплексу в депротонованому стані та утворюють хелатні п'ятичленні металоцикли. Обидва ліганди координуються через піридиновий азот та  $N^1$  триазолу. Зв'язок Cu–N піридину подовжений порівняно з Cu–N триазолу.

Ю. Петренко, студ., juli.number13@gmail.com,

Д. Хоменко, канд. хім. наук,

Р. Дорошук, канд. хім. наук,

Р. Лампека, д-р хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

### СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ЗАМЕЩЕННЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

*Описаны методики синтеза комплексов меди(II) с 3-(2-пиридин)-5-метил-1H-1,2,4-триазолом. Показано, что структура полученных координационных соединений в значительной мере зависит от соотношения металл-лиганд и присутствия триэтиламина. Были синтезированы два моноядерных и одно биядерное координационные соединения. Их строение подтверждено рентгеноструктурным методом.*

*Ключевые слова: 1,2,4-триазол, комплексы меди(II), рентгеноструктурный анализ.*

I. Petrenko, Student, juli.number13@gmail.com,

D. Khomenko, PhD,

R. Doroschuk, PhD,

R. Lampeka, Dr. Sci.,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

### THE SYNTHESIS OF COPPER(II)-CONTAINING 1,2,4-TRIAZOLE COMPLEXES

*Methods of the synthesis of the copper(II) containing 3-(2-pyridinyl)-1H-1,2,4-triazole complexes are reported. Systematic studies were devoted to the investigating an importance of triethylamine towards the complexation. The various coordination modes that have been observed in complexes were discussed. We noticed the correlations of coordination complexes structure and the metal-ligand correlation. Two mononuclear complexes and one dinuclear complex of a 2:2 composition were obtained.*

*The deprotonation of the ligand in the complex namely  $[Cu(L)_2(H_2O)_2]$  was eased by adding triethylamine. The octahedral complex  $[Cu(HL)_2(NO_3)](NO_3)$  was synthesized without triethylamine. In excess of ligands, mononuclear coordination compounds formed mostly. By adding the equal to ligand amount of triethylamine we obtained complex in a lower tetragonal symmetry. Deprotonated triazole is the high field ligand, therefore, due to the Jahn–Teller effect, square coordination is more desirable. In all coordination compounds formation of the 5-membered chelate cycle realizes through a pyridine-triazole binding site. The structures of three complexes have been determined by single crystal X-ray diffraction.*

*Keywords: 1,2,4-triazole, copper(II) complexes, X-ray crystallography.*

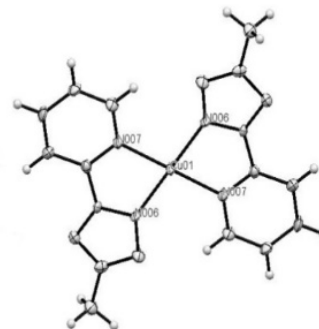


Рис. 4. Молекулярна будова  $Cu(L)_2$ .

**Висновки.** Координаційні поліедри в комплексах  $Cu(L)_2$  та  $Cu(HL)_2(NO_3)$  являють собою квадрат і викривлений октаедр відповідно. Це свідчить про те, що збільшення  $\sigma$ -донорних властивостей триазолу при депротонуванні приводить до збільшення ЕСПЛ, а отже, сприяє утворенню плоскочватратних комплексів.

#### Список використаних джерел

1. Bagihalli G.B., Avaji P. G., Sangamesh A. P., Badami P. S. Eur. J. Med. Chem., 2008, 43, 2639–2649
2. Alagarsamy V., Giridhar R., Yadav M. R. J. Pharm. Pharmacol., 2006, 58, 1249–1255
3. Paprocka R., Wiese M., Eljaszewicz A., Helmin-Basa A., Gzella A., Modzelewska-Banachiewicz B., Michalkiewicz J. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2015, 25, 2664–2667.
4. Romagnoli R., Baraldi P. G., Cruz-Lopez O., Cara C.L., Carrion M. D., Brancale A., Hamel E., Chen L., Bortolozzi R., Basso G., Viola G. J. Med. Chem., 2010, 53, 4248–4258
5. Ahmadi F., Ghayabashi M.R., Sharifzadeh M., Alipoor E., Ostad S.N., Vosooghi M., Reza khademi H., Amini M. Med. Chem., 2015, 11(1), 69–76.
6. Kaur R., Dwivedi A.R., Kumar B., Kumar V. Anticancer Agents Med. Chem., 2016, 16(4), 465–489.
7. Kahn O., Martinez C.J., Science, 1998, 279 (5347), 44–48.
8. Klingele J., Kaase D., Hilgert J., Steinfeld G., Klingele M.H., Lach J., Dalton Trans., 2010, 39, 4495–4507.
9. Miyazaki Y., Nakamoto T., Ikeuchi S., Saito K., Inaba A., Sorai M., Tojo T., Atake T., Matouzenko G.S., Zein S., Borshch S.A. J. Phys. Chem. B, 2007, 111(43), 12508–12517.
10. Kaase D., Gotzmann C., Rein S., Lan Y., Kacprzak S., Klingele J., Inorg. Chem., 2014, 53, 5546–5555
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиографи, Мир: Москва, 1976, 541 с.
12. Gordon A., Ford R. The chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references, Mir, Moscow, 1976, 541 p.
12. Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. J. Org. Chem., 1997, 62(21), 7512–7515.

Надійшла до редколегії 23.02.17