

CHEMISTRY

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-385-9-7>

MONO- AND TETRANUCLEAR PALLADIUM(II) COORDINATION COMPOUNDS BASED ON 3-(2-PYRIDYL)-1,2,4-TRIAZOLE-5- ACETIC ACID ESTERS

МОНО- ТА ТЕТРАЯДЕРНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ПАЛАДІЮ(II) НА ОСНОВІ ЕСТЕРІВ 3-(2-ПРИДИЛ)-1,2,4- ТРИАЗОЛ-5-ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Ivanova H. V.

*Postgraduate Student at the Department
of Chemistry,
Taras Shevchenko National University
of Kyiv
Kyiv, Ukraine*

Іванова Г. В.

*аспірантка кафедри
неорганічної хімії,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка
м. Київ, Україна*

Lampeka R. D.

*Doctor of Chemical Sciences,
Professor,
Professor at the Department
of Chemistry,
Taras Shevchenko National University
of Kyiv
Kyiv, Ukraine*

Лампека Р. Д.

*доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри неорганічної хімії,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка
м. Київ, Україна*

Паладієвісні координаційні сполуки уже багато десятиліть представляють значний інтерес з практичної точки зору. Один з основних напрямків їх використання – це каталіз багатьох органічних реакцій. Зокрема, паладієві каталізатори широко використовуються в реакціях утворення С-С та С-N зв'язків (реакції Сузукі, Соногашири, Стілліе, Гека та інші) і є привабливими через свою високу активність при використанні низьких, «гомеопатичних» кількостей каталізатора [1]. Координаційні сполуки паладію також інтенсивно досліджуються для одержання нових функціональних матеріалів. Останнім часом були отримані серії паладієвісних металомезогенів з перспективою використання як компонентів для виготовлення оптичних носіїв інформації, сенсорів чи компонентів рідкокристалічних сумішей для люмінесцентних дисплеїв [2, 3]. Крім того, ведуться дослідження

цитотоксичної активності комплексних сполук паладію як більш ефективних та менш токсичних аналогів цисплатини [4]. Безперечно, координаційне оточення центрального атому відіграє ключову роль у різноманітності функціональних властивостей паладієвих комплексів. Тому N,N-донорні хелатні ліганди часто застосовують в проектуванні результатуючих сполук. Зокрема, функціоналізовані 3-(2-піридил)-1,2,4-триазоли є перспективними представниками полідентатних лігандів, які можуть бути використаними для досягнення бажаних результатів. Піридинвісний фрагмент найчастіше використовується для створення невеликих гетероатомних систем через можливість одержання хелатоутворюючого центру. Тому в його поєднанні з 1,2,4-триазольним циклом, в якому наявні три донорні центри та можливе депротонування гетероциклу, відкривається шлях для одержання різноманітних молекулярних архітектур, тобто варіативності молекулярного дизайну комплексів.

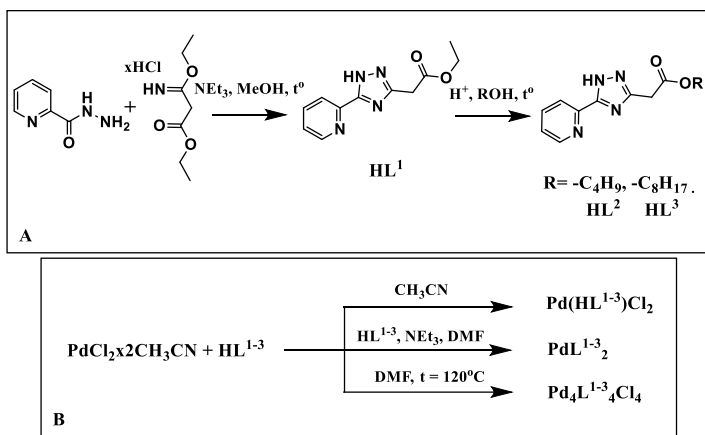


Рис. 1. Схеми синтезу (А) естерів 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол-5-оцтової кислоти (HL^{1-3}) та (В) моноядерних та тетраядерних координаційних сполук паладію(II) типу $Pd(HL^{1-3})Cl_2$, PdL^{1-3}_2 та $Pd_4Cl_4L^{1-3}_4$.

Нами було синтезовано гомологічний ряд естерів 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол-5-оцтової кислоти (HL^{1-3}), і на основі цих лігандів були одержані моноядерні та тетраядерні координаційні сполуки паладію(II) типу $Pd(HL^{1-3})Cl_2$, PdL^{1-3}_2 та $Pd_4Cl_4L^{1-3}_4$. Стратегія синтезу лігандної системи полягала у властивості іміноестерів ацилювати гідрозиди карбонових кислот з подальшою внутрішньомолекулярною циклізацією у

відповідний 1,2,4-триазол, який, в подальшому, модифікували переестерифікацією у бутиловому чи октиловому спирті (рис. 1. А). При взаємодії еквімолярних кількостей солі паладію(II) ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) та ліганду (HL^{1-3}) в ацетонітрилі утворювалась моноядерна сполука типу $\text{Pd}(\text{HL}^{1-3})\text{Cl}_2$. На противагу цьому, при заміні розчинника на DMF та підвищенні температури до 120°C , нам вдалось одержати тетраядерні комплекси типу $\text{Pd}_4\text{Cl}_4\text{L}^{1-3}_4$. Взаємодією двохкратного надлишку ліганду (HL^{1-3}) відносно солі паладію(II) ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) в DMF, в присутності основи, було одержано моноядерну сполуку типу PdL^{1-3}_2 (рис. 1. В). Одержані ліганди та координаційні сполуки паладію(II) були охарактеризовані ЯМР- та ІЧ-спектроскопією, термогравіметричним та рентгеноструктурним аналізом. За допомогою термогравіметрії було встановлено, що комплекси $\text{Pd}(\text{HL}^{1-3})\text{Cl}_2$ та PdL^{1-3}_2 мають високу термічну стійкість – їх температури розкладу варіюються в діапазоні $170 - 315^\circ\text{C}$.

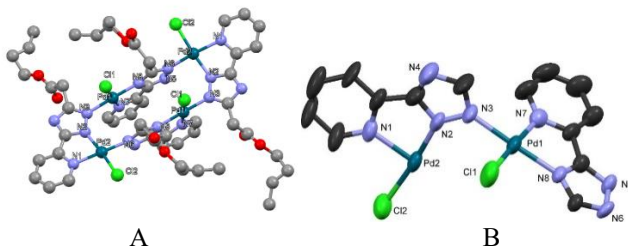


Рис. 2. Молекулярна будова (А) та кристалографічно еквівалентний фрагмент $\{\text{Pd}_2\text{L}_2\}$ (В) комплексу $\text{Pd}_4\text{L}_4\text{Cl}_4$ (для спрощення атоми гідрогену та естерні групи не позначені)

За допомогою рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що тетраядерний комплекс $\text{Pd}_4\text{L}_4\text{Cl}_4$ на основі бутилового естеру 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол-5-оцтової кислоти (HL^2), утворений з двох кристалографічно еквівалентних фрагментів $\{\text{Pd}_2\text{L}_2\}$, в яких обидва атоми паладію мають плоско-квадратне координаційне оточення (рис. 2. А, В). Два фрагменти $\{\text{Pd}_2\text{L}_2\}$ утворюють чотириядерну структуру за рахунок двох зв'язків Pd2-N6, з довжиною 1,99 Å. Координаційний поліедр було інтерпретовано як чотири попарно паралельні спотворені плоскі квадрати.

Література:

1. Reetz M. T., De Vries J. G. Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading. *Chemical Communications*.2004. № 14. С. 1559-1563.

2. Cuerva C. et al. Polycatenar pyrazole and pyrazolate ligands as building blocks of new columnar Pd (II) metallomesogens. *Dalton Transactions*. 2014.T. 43.№ 23. C. 8849-8860.

3. Cuerva C., Cano M., Schmidt R. Improving the mesomorphism in bispyrazolate Pd (II) metallomesogens: an efficient platform for ionic conduction. *Dalton Transactions*. 2023.T. 52. № 15.C. 4684-4691.

4. Bleloch J. S. et al. The palladacycle complex AJ-5 induces apoptotic cell death while reducing autophagic flux in rhabdomyosarcoma cells. *Cell Death Discovery*.2019.T. 5. № 1.C. 60.

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-385-9-8>

CHEMICAL COMPONENTS OF CAR PAINTS (ENAMELS) AND THEIR PROPERTIES

ХІМІЧНІ КОМПОНЕНТИ АВТОФАРБ (ЕМАЛЕЙ) ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Karpenko A. M.

*Master Student of Higher Education
Specialty 014 – Secondary education
(Chemistry)
Sumy State Pedagogical University
named after A. S. Makarenko
Sumy, Ukraine*

Карпенко А. М.

*магістр вищої освіти спеціальності
014 – Середня освіта (Хімія)
Сумський державний педагогічний
університет імені А. С. Макаренка
м. Суми, Україна*

Vakal Yu. S.

*Doctor of Philosophy,
Senior Lecturer at the Department
of Human Biology,
Chemistry and Methods
of Teaching Chemistry
Sumy State Pedagogical University
named after A. S. Makarenko
Sumy, Ukraine*

Вакал Ю. С.

*доктор філософії,
старший викладач кафедри
біології людини, хімії
та методики навчання хімії
Сумський державний педагогічний
університет імені А. С. Макаренка
м. Суми, Україна*

З кожним роком в Україні зростає попит на автомобілі. За даними Укравтопрому, в липні громадяни України серед транспорту з Китаю віддали перевагу електромобілям, загалом було придбано понад 900 легкових автомобілів. За вісім місяців 2023 року, кількість автобусів та мікробусів, що були придбані в Україні, збільшилася на 28%,