

Д. М. Хоменко, Р. О. Дорошук, Р. Д. Лампека

Дослідження будови етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти та комплексу з нітратом цинку на його основі

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Синтезовано новий ліганд етиловий ефір 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти (L) та комплекс з нітратом цинку на його основі – $Zn(L)_2(NO_3)_2$. Їх молекулярна будова встановлена методом РСА. ЯМР (1H) спектроскопічні дослідження показали, що в розчині $Zn(L)_2(NO_3)_2$ може існувати у вигляді кількох конформацій або у вигляді частинок з різним оточенням центрального атома.

Триазолвмісні сполуки знаходять своє застосування як лікарські засоби та напівпродукти для їх отримання. Так, наприклад, на основі похідних біарил-піридилтриазолу було синтезовано ряд сполук, що використовуються як агенти блокування дії гістаміну в організмі людини [1–3]. До того ж 1,2,4-триазол та його похідні є цікавими з точки зору синтезу координаційних сполук перехідних металів. За рахунок наявності трьох атомів азоту триазол та його похідні як ліганди можуть утворювати широкий спектр координаційних сполук, які можна застосовувати в біології, медицині для отримання магнітоактивних речовин. Особливо цікавими є комплекси Fe(II) з поліазотвмісними лігандами, зокрема незаміщеним 1,2,4-триазолом та його 4-заміщеними похідними. В ряді координаційних сполук феруму спостерігається спіновий перехід $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$, який супроводжується термохромізмом (перехід кольору рожевий \leftrightarrow білий) [4]. Тому дослідження координаційних сполук карбетоксіалкілтриазолів представляє як практичний, так і теоретичний інтерес. Перспективність синтезу та дослідження таких комплексів викликана можливістю їх дизайну за рахунок зміни природи замісника в другому та п'ятому положеннях триазолу.

У роботі синтезовано та досліджено будову нового ліганду етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти (L) та комплексу з нітратом цинку на його основі – $Zn(L)_2(NO_3)_2$.

Об'єкти та методи дослідження. Етиловий ефір 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти було синтезовано шляхом конденсації гідразиду піколінової кислоти з хлоргідратом моноімідоєфіру маленової кислоти [5, 6]. Комплекс отримували зливанням розчинів ліганду в хлороформі та солі металу в ацетонітрилі. З розчину випадали безбарвні кристали складу $Zn(L)_2(NO_3)_2$, що відфільтровували, промивали хлороформом і сушили на повітрі.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ були записані на приладі UR-20 (таблетки KBr). Віднесення коливальних частот виконувалося на підставі порівняльного дослідження ІЧ-спектрів комплексу та ліганду.

ЯМР-спектри отриманих сполук були записані на приладі “Mercury 400” фірми Varian при кімнатній температурі. Як розчинник був використаний DMSO- d_6 .

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на автодифрактометрі Bruker Apex II CCD. Усі розрахунки виконані за програмою CRYSTALS [7].

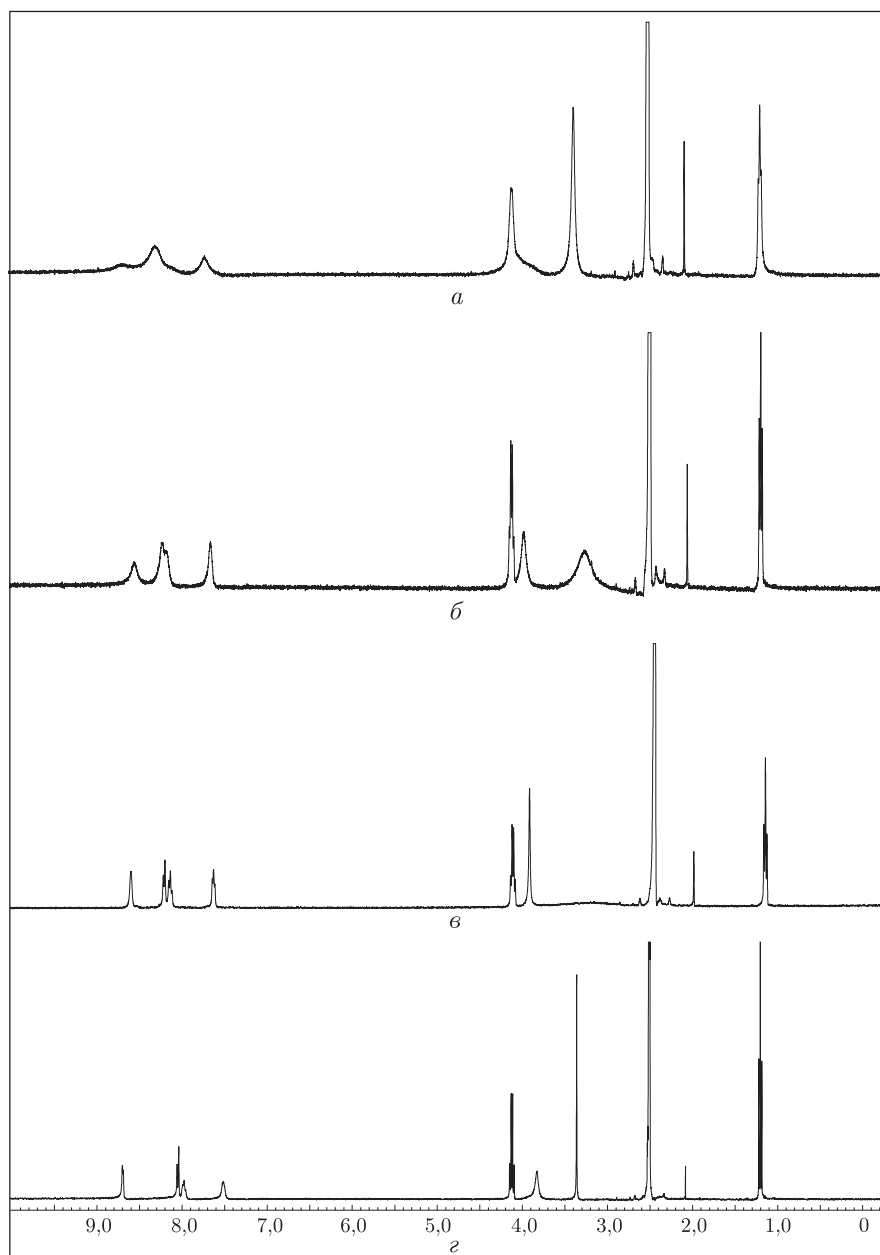


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектри $\text{Zn}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ при: *a* – 20 °C; *б* – 50 °C; *в* – 80 °C; *г* – L при 20 °C

Результати та їх обговорення. В ІЧ-спектрі вільного ліганду наявна широка смуга в області $2450 - 2850 \text{ cm}^{-1}$, яка зумовлена валентними коливаннями ν (N–H) триазольного фрагмента, а її форма зумовлена утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків у кристалі речовини. У випадку комплексу $\text{Zn}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ цей пік настільки сильно уширений, що це навіть унеможливає його коректну інтерпретацію. Смуги, що характерні для складноєфірної групи і зумовлені коливаннями ν (C=O) та ν (C–O–C), у вільному ліганді спостерігаються при 1739 та 1190 cm^{-1} відповідно і практично не зміщуються при координації. При цьому слід зазначити, що ν (C=O) у комплексі проявляється у вигляді дублета.

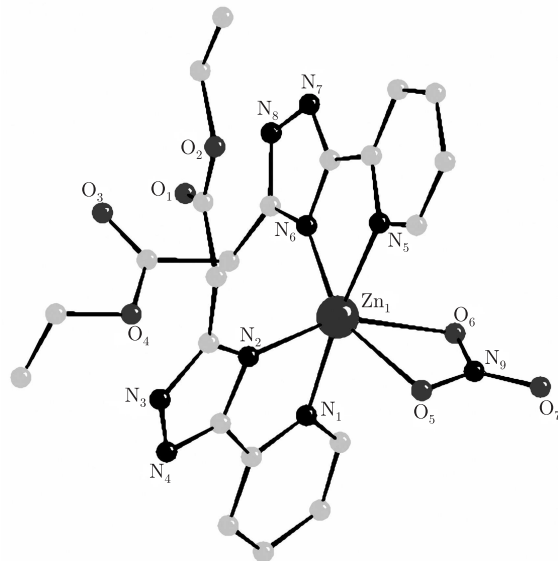


Рис. 2. Будова комплексної частинки $[\text{Zn}(\text{L})_2\text{NO}_3]^+$

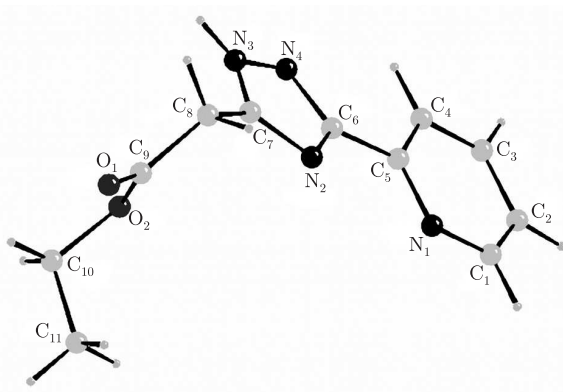


Рис. 3. Молекулярна будова етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти (L)

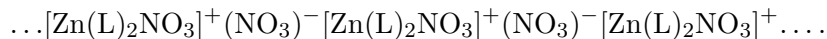
Вільний ліганд (L) та $\text{Zn}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ було досліджено методом ЯМР(^1H) спектроскопії. Характерною відмінністю спектрів вільного ліганду та комплексу є значне уширення сигналів при кімнатній температурі у випадку останнього. Але при підвищенні температури сигнали звужуються і вже при 80°C мають вигляд характерних мультиплетів (рис. 1). Це може бути зумовлено існуванням у розчині різних конформацій комплексу, перехід яких одна в одну при нагріванні пришвидшується, а отже, сигнали протонів усереднюються. Іншою причиною уширення сигналів може бути існування комплексу в розчині у вигляді частинок з різним оточенням центрального атома, а саме тетраедричних $[\text{Zn}(\text{L})_2]^{2+}$, октаедричних $[\text{Zn}(\text{L})_2\text{NO}_3]^+$ або часток з проміжною між цими двома крайніми випадками геометрією.

Як і можна було очікувати, сигнали протонів в ^1H ЯМР-спектрі комплексу $\text{Zn}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ зсуваються відносно сигналів протонів вільного ліганду. Найбільшого впливу зазнають піридинові та протони метиленової групи, що розділяє триазольний та естерний фрагменти. Сигнали протонів зсуваються в середньому на 0,1 м. ч. в слабке поле, крім α -піридинового

протону, що зсувається на 0,13 м. ч., навпаки в сильне поле, що може бути зумовлено його просторовою близькістю до іона цинку (див. рис. 1).

За допомогою рентгеноструктурного аналізу було встановлено будову етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти та комплексу з нітратом цинку на його основі. Як бачимо з рис. 2, 3, конформація ліганду у вільному стані та у комплексі відрізняються, що може бути зумовлено ефектами кристалічної упаковки.

Координаційний поліедр Zn у комплексі можна схарактеризувати як викривлений октаедр, що утворений чотирма атомами азоту від двох молекул бідентатно-хелатно координованих лігандів та двома атомами кисню нітрогрупи, координованої також бідентатно-хелатно. Відстані Zn–N дорівнюють 0,205–0,219 нм. Друга нітрогрупа утворює водневі зв'язки з протонами триазольних циклів лігандів, що належать двом сусіднім комплексним частинкам. Таким чином, утворюються полімерні ланцюги типу



1. *Lipinsky C. A., LaMattina J. L., Oates P. J.* Bioisosteric Prototype Design of Biaryl Imidazolyl and Triazolyl Competitive Histamine H₂ – Receptor Antagonists // *J. Med. Chem.* – 1986. – **29**. – P. 2154–2163.
2. *Ainsworth C., Reuben G. J.* 3-Aminoalkyl-1,2,4-triazoles // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1954. – **76**. – P. 5651–5654.
3. *Джозуль Дж., Миллс К.* Химия гетероциклических соединений. – Москва: Мир, 2004. – С. 728.
4. *Романенко Г. В., Бушуев М. Б., Бармин М. И. и др.* Синтез и кристаллическая структура комплекса (batre)[CuBr₄], где batre – бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазоли)этан // *Журн. структур. химии.* – 2003. – **44**, № 2. – С. 347–350.
5. *Органикум.* – Москва: Мир, 1992. – Т. 2. – 474 с.
6. *Рубцов М. В., Байчиков А. Г.* Синтетические химико-фармацевтические препараты. – Москва: Медицина, 1971. – 329 с.
7. *Sheldrick G. M.* SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. – Univ. Göttingen, 1996.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 29.08.2008

D. M. Khomenko, R. O. Doroschuk, R. D. Lampeka

Investigation of the structure of 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazol- α -ylacetic acid ethyl ester and the coordination compound with zinc nitrate

A new ligand 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazol- α -ylacetic acid ethyl ether (L) and a coordination compound with zinc nitrate (Zn(L)₂(NO₃)₂) have been synthesized. Both compounds are characterized by single crystal X-ray diffraction. NMR studies have illustrated that Zn(L)₂(NO₃)₂ exists in solution as a mixture of a few conformations or species with different environments of the central atom.