

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

ІВАНОВА ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 546.98+547-304.9+54.057 541.49 +547.821 +547.792

### ДИСЕРТАЦІЯ

МОНО- ТА ТЕТРАЯДЕРНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ПАЛАДІЮ(II)  
НА ОСНОВІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОХІДНИХ 2-(1*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛ-  
3-ІЛ)ПІРИДИНУ

102 – Хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ (Іванова Г.В.)

Науковий керівник: Лампека Ростислав Дмитрович, доктор хімічних наук,  
професор.

Київ – 2025

## АНОТАЦІЯ

*Іванова Г.В.* Моно- та тетраядерні координаційні сполуки Паладію(II) на основі функціоналізованих похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора філософії за спеціальністю 102 – хімія (10 – природничі науки). Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2025.

Дисертація присвячена одержанню, встановленню будови та вивченню фізико-хімічних властивостей нових функціоналізованих похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину та координаційних сполук Паладію(II) на їх основі. Хелатуючий 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридиновий ліганд був модифікований шляхом введення в триазольний цикл розгалужених замісників різної природи, зокрема електронодонорних алкільних та циклоалкільних замісників та електроноакцепторних естерних груп. У роботі досліджено таутомерію функціоналізованих похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину у розчині DMSO-*d*<sub>6</sub> та DMF-*d*<sub>7</sub> методами ЯМР спектроскопії. Досліджено вплив співвідношення вихідних компонентів, природи ліганду та умов реакції на формування координаційних сполук Паладію(II) різного складу. Оцінено потенціал каталітичної активності моноядерного паладієвого комплексу.

У *першому розділі* наведений літературний огляд, в якому описані короткі характеристики похідних 1,2,4-триазолу, зокрема їх таутомерія, методи одержання та сфери використання. Окремо розглянуто основні напрямки досліджень та потенційних застосувань комплексів перехідних металів з похідними 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину та сполук Паладію(II) з N,N-донорними хелатуючими лігандами. Сучасні дослідження координаційних сполук перехідних металів розглядаються в контексті підходів до

конструювання відповідних лігандних систем задля одержання функціональних комплексів з бажаними або заданими властивостями.

У *другому розділі* описано експериментальні методики синтезу лігандів та координаційних сполук Паладію(II) різного складу. Наведено спектральні характеристики сполук отримані за допомогою ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, мас-спектрометрії та дані елементного аналізу. Наведені вихідні матеріали та прилади, що використовувалися в роботі та інструментальних дослідженнях.

У *третьому розділі* описані особливості синтезу та спектральні характеристики лігандів і координаційних сполук Паладію(II) в твердому стані та у розчині. Синтез триазольних лігандів проводили шляхом ацилювання гідразидів карбонових кислот іміноестерами з отриманням ациламідразонів, які в подальшому циклізували в 1,2,4-триазольний гетероцикл. Циклізація ациламідразонів у відповідний 1,2,4-триазол потребувала підбору спеціальних умов реакції залежно від природи субстрату. Визначення положення хімічних зсувів в  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^{15}\text{N}$  ЯМР спектрах, записаних у  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\text{DMF-}d_7$  або  $\text{CDCl}_3$  для таутомерних форм лігандів та координаційних сполук Паладію(II) на їх основі, було проведено сукупним аналізом одновимірних ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , NOE) та двовимірної ( $[^1\text{H-}^{15}\text{N}]$  HMQC) методик. Була встановлена закономірність співвідношення таутомерних форм в розчинах  $\text{DMSO-}d_6$  та  $\text{DMF-}d_7$  залежно від природи замісників у 3-му положенні 1,2,4-триазольного циклу. Тридцять п'ять координаційних сполук було одержано шляхом взаємодії ліганду та  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  у відповідних співвідношеннях у середовищі ацетонітрилу або диметилформаміду. Серед тридцяти трьох комплексів – двадцять три моноядерні та одинадцять тетраядерних сполук Паладію(II). Для семи координаційних сполук (п'яти моно- та двох тетраядерних) було встановлено кристалічну будову за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що центральні атоми Паладію(II) мають плоско-квадратне координаційне оточення та координаційне число чотири. Зокрема моноядерні сполуки є планарними, а тетраядерні складаються з двох кристалографічно еквівалентних

фрагментів  $\{Pd_2L_2\}$ , що утворюють чотириядерну структуру у вигляді викривленого паралелограма за рахунок зв'язків Pd-N. Координація лігандів у комплексах, одержаних еквімолярним співвідношенням метал : ліганд, відбувається двома атомами Хлору та двома атомами Нітрогену піридинового та триазольного ( $N^4$ ) циклів. У комплексах, одержаних взаємодією двохкратного надлишку ліганду відносно солі Паладію(II), координація двох лігандів відбувається атомами Нітрогену піридинового та триазольного ( $N^1$ ) циклів, реалізуючи транс конфігурацію. У тетраядерних комплексах до координаційного оточення всіх паладієвих центрів входять атом Хлору, Нітроген піридину та два атоми Нітрогену триазольних гетероциклів, зокрема 1,2,4-триазольний фрагмент проявляє 1,2- та 1,4-бідентатно-місткову координацію. Одержання всіх комплексів Паладію(II) на основі функціоналізованих похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридинів було підтверджено за допомогою ІЧ та ЯМР спектроскопії. В  $^1H$  ЯМР спектрах сигнали координаційних сполук в порівнянні з сигналами некординованих лігандів зазнають слабкопольного зсуву, зокрема найбільш сильного зсуву зазнають сигнали груп протонів, що знаходяться поблизу центру координації. Для координаційних сполук різного складу за допомогою двовимірного ЯМР експерименту проведено віднесення наявних сигналів у спектрах  $^1H$  та  $^{15}N$ .

У *четвертому розділі* для моноядерного комплексу, синтезованого еквімолярним співвідношенням Паладію(II) та ліганду, був проведений первинний скринінг каталітичної активності у реакції Судзукі-Міяура. Експеримент проводили за стандартною методикою з використанням бромбензолу та фенілборонової кислоти, як субстратів, у суміші розчинників пропанол-вода (1 : 1) в атмосфері повітря. Паладієвий комплекс каталізує реакцію кількісно впродовж години, утворюючи суміш біфенілу та терфенілу, як продуктів реакції (90% та 10%, відповідно). Наведені запропоновані механізми взаємодії субстратів в присутності моноядерного комплексу Паладію(II).

*Ключові слова:* 1,2,4-триазол, координаційні сполуки Паладію(II), тетраядерні комплекси, ІЧ спектроскопія, ЯМР спектроскопія, ЯМР спектри, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура, циклізація, фотокаталітичний, каталіз, каталітичні властивості, каталітична активність.

## SUMMARY

*Ivanova H.V.* Mono- and tetranuclear coordination compounds of Palladium(II) based on functionalized derivatives of 2-(1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine. Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in Chemistry (specialty 102 – Chemistry, 10 – Natural Sciences). – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2025.

The thesis is devoted to the preparation, characterization of the structure and study of the physicochemical properties of functionalized derivatives of 2-(1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine and coordination compounds of Palladium(II) based on the ligands. The chelating 2-(1,2,4-triazol-3-yl)pyridine ligand was modified by introducing branched substituents of various nature into the triazole ring, in particular electron-donating alkyl and cycloalkyl substituents and electron-withdrawing ester groups. The work investigated the tautomerism of functionalized 2-(1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine derivatives in DMSO-*d*<sub>6</sub> and DMF-*d*<sub>7</sub> solutions by NMR spectroscopy. The influence of the ratio of starting components, the nature of the ligand, and reaction conditions on the formation of coordination compounds of Palladium(II) of various compositions was investigated. The potential of catalytic activity of the mononuclear palladium complex was estimated.

The ***first chapter*** includes a literature review focusing on brief characteristics of 1,2,4-triazole derivatives, in particular the tautomerism, methods of synthesis and applications. The primary research areas and the potential applications of transition metal complexes with 2-(1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine derivatives and Palladium(II) compounds with N,N-donor chelating ligands are examined separately. The contemporary research on coordination compounds of transition metals is examined in the context of designing suitable ligand systems to develop functional complexes with targeted or predefined properties.

The *second chapter* describes experimental methodologies for the synthesis of ligands and various types of Palladium(II) complexes. The spectral data of the compounds obtained by IR and NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis are mentioned. The reagents and equipment used for research and instrumental studies are presented.

The *third chapter* details the synthesis and spectral analysis of ligands and Palladium(II) coordination compounds in the solid state and in solution. The triazole ligands were synthesized by acylating carboxylic acid hydrazides with iminoesters to form acylamidrazones, which were subsequently cyclized into 1,2,4-triazole heterocycles. The cyclization of acylamidrazones into the corresponding 1,2,4-triazole required optimized reaction conditions tailored to the specific nature of the substrate. The chemical shifts positions in  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR spectra of tautomeric forms of ligands and Palladium(II) complexes, recorded in  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\text{DMF-}d_7$  or  $\text{CDCl}_3$ , were determined through a combined analysis of one- ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , NOE) and two-dimensional ( $[^1\text{H-}^{15}\text{N}]$  HMQC) methods. The relationship between the ratio of tautomeric forms in  $\text{DMSO-}d_6$  and  $\text{DMF-}d_7$  solutions and the nature of the substituents at the 3-position of the 1,2,4-triazole ring was established. The coordination compounds were obtained by the interaction of the corresponding ratios of the ligand and  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  in acetonitrile or DMF. Among all the complexes, twenty-three mononuclear and eleven tetranuclear Palladium(II) compounds were identified. The crystal structures of seven coordination compounds (five mono- and two tetranuclear) were determined using X-ray structural analysis. The X-ray crystallography reveals that the central Palladium(II) atoms exhibit a square-planar coordination environment with a coordination number of four. Mononuclear compounds are planar, while tetranuclear compounds consist of two crystallographically equivalent  $\{\text{Pd}_2\text{L}_2\}$  fragments. These fragments form a tetranuclear structure resembling a curved parallelogram due to Pd–N bonds. In the complexes obtained with an equimolar metal-to-ligand ratio, coordination occurs via two chloride atoms and two nitrogen atoms from the pyridine and triazole ( $\text{N}^4$ ) rings.

In complexes formed by reacting a twofold excess of ligand relative to Palladium(II), coordination of two ligands occurs through the nitrogen atoms of the pyridine and triazole ( $N^1$ ) rings, resulting in a trans configuration. In the tetranuclear complexes, the coordination environment of all Palladium centers includes a Chloride atom, a pyridine nitrogen, and two nitrogen atoms of triazole heterocycles, in particular, the 1,2,4-triazole fragment exhibits 1,2- and 1,4-bidentate-bridge coordination. The preparation of all Palladium(II) complexes based on functionalized 2-(1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine derivatives was confirmed by IR and NMR spectroscopy. In the  $^1H$  NMR spectra, the signals of the coordination compounds exhibit a slight downfield shift compared to those of the uncoordinated ligands, with the signals closest to the coordination center showing the strongest shift. The assignment of the existing signals of complexes in the  $^1H$  and  $^{15}N$  spectra was performed using a two-dimensional NMR experiment.

In *the fourth chapter*, a primary screening of catalytic activity in the Suzuki-Miyaura reaction was investigated for a mononuclear complex synthesized with an equimolar ratio of Palladium(II) and ligand. The experiment was studied according to the standard procedure, using bromobenzene and phenylboronic acid as substrates in a 1:1 mixture of propanol and water under atmospheric conditions. The Palladium complex catalyzes the reaction quantitatively within one hour, producing a mixture of biphenyl and terphenyl as the reaction products (90% and 10%, respectively). The proposed mechanisms of substrate interaction in the presence of a mononuclear Palladium(II) complex are presented.

*Keywords:* 1,2,4-triazole, Palladium(II) complexes, tetranuclear complexes, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, NMR spectra, X-ray spectroscopy, crystal structure, cyclization, photocatalytic, catalysis, catalytic properties, catalytic activity.

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; **Ivanova, H. V.**; Zakharchenko, B. V.; Raspertova, I. V.; Vaschenko, O. V.; Shova S.; Dobrydnev A. V; Yurii S. Moroz Y. S.; Oleksandr O. Grygorenko O. O; Lampeka, R. D. Synthesis of  $\alpha$ -substituted 2-(1H-1, 2, 4-triazol-3-yl) acetates and 5-amino-2, 4-dihydro-3H-pyrazol-3-ones via the Pinner strategy. *Tetrahedron lett.* **2021**, 69, 152956. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2021.152956> (Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних та написання частини статті)
2. **Ivanova, H. V.**; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Stoica, A. C.; Zakharchenko, B. V.; Rusanova, J. A.; Raspertova, I. V.; Shova S.; Lampeka, R. D. Structure and Peculiarities of  $^1\text{H}$  NMR-Spectra of Palladium (II) Complexes with 3-(2-pyridyl)-5-Alkyl-1, 2, 4-triazoles. *ChemistrySelect* **2024**, 9(35), e202402258. <https://doi.org/10.1002/slct.202402258> (Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних та написання частини статті)
3. Dyakonenko, V. V.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; **Ivanova, G. V.**; Lampeka, R. D. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of dichlorido-[2-(3-cyclopentyl-1,2,4-triazol-5-yl- $\kappa\text{N4}$ )pyridine- $\kappa\text{N}$ ]palladium(II) dimethyl-formamide monosolvate. *Acta Cryst.* **2024**, E80, 956-960. <https://doi.org/10.1107/S2056989024007801> (Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних та написання частини статті)
4. **Ivanova, H. V.**; Lampeka, R. D. Mono- and Tetranuclear Palladium(II) Coordination Compounds Based on 3-(2-Pyridyl)-1,2,4-Triazole-5-Acetic Acid Esters. In *Modernization of natural science education and natural sciences in the context of digitalization*; Baltija Publishing, **2023**; pp 26–29. <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-385-9-7>. (написання тез, усний виступ)

5. **Ivanova H. V.**; Khomenko D. M.; Lampeka R. D. Preparation and spectral characteristics of tetranuclear palladium(II) complexes based on 5-substituted 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazoles. In XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine 2024 (XXI ICICU, 2024). Book of abstracts of XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine (XXI ICICU) (Uzhhorod 2024, June 3-6). Uzhhorod: Publishing House of UzhNU «Hoverla» **2024**. 57 p. (написання тез, постерний виступ)
6. **Ivanova H.V.**, Khomenko D.M., Lampeka R.D., Studzinsky S.L., Smokal V.O., Chuprina N.G., Kravchenko V.V. Some features of photoelectrophysical properties of new photoconductive film composites based on electron donor polymers doped by Pd-complex. The International research and practice conference 'Nanotechnology and nanomaterials' (NANO-2024). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 21 - 24 August 2024, Uzhhorod. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: **2024**/ - P. 497. (написання тез, постерний виступ)

## ЗМІСТ

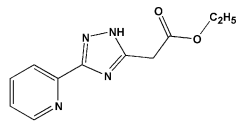
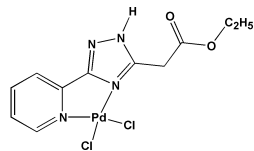
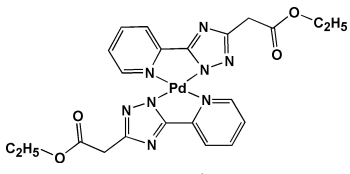
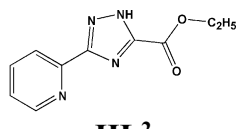
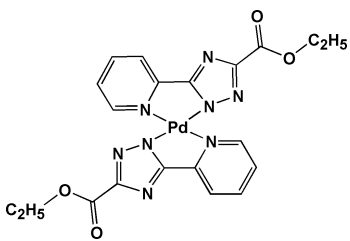
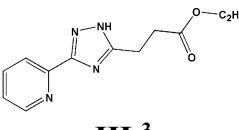
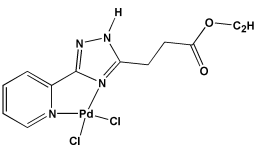
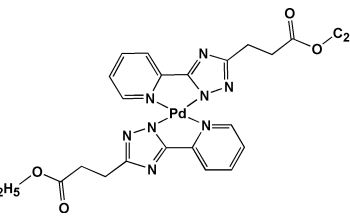
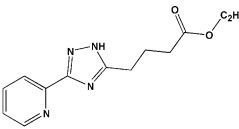
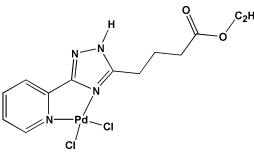
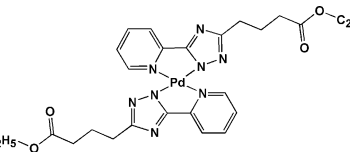
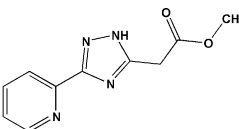
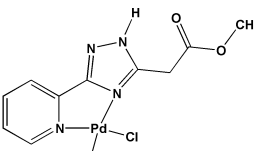
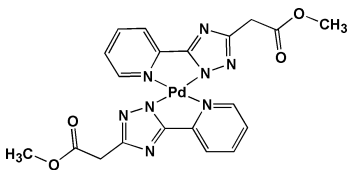
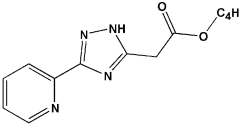
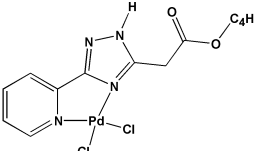
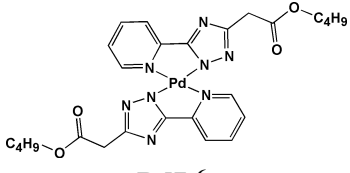
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	13
ПОЗНАЧЕННЯ ТА СТРУКТУРНІ ФОРМУЛИ.....	14
ВСТУП .....	16
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	22
1.1. Загальна характеристика 1,2,4-триазолу та його похідних. Таутомерія, шляхи одержання та практичне використання.....	22
1.1.1. Загальна характеристика 1,2,4-триазолу та його похідних, таутомерія. ....	22
1.1.2. Синтетичні підходи до отримання 1,2,4-триазольного циклу.....	25
1.1.3. Практичне використання 1,2,4-триазольвмісних сполук.....	27
1.2. Використання 2-(1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-3-іл)піридину як лігандної системи у координаційних сполуках перехідних металів для одержання нових протипухлинних препаратів.....	29
1.3. Застосування 2-(1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-3-іл)піридину як ліганду для одержання люмінесцентних координаційних сполук перехідних металів.....	33
1.4. Каталітичні властивості координаційних сполук Паладію на основі хелатуючих N-N-донорних лігандів у реакціях крос-каплінгу.....	37
1.5. Рідкокристалічні властивості координаційних сполук Паладію(II) на основі хелатуючих N-N-донорних лігандів.....	45
1.6. Супрамолекулярні архітектури побудовані комплексами Паладію(II) на основі N-N-донорних лігандів.....	48
1.7. Висновки до огляду літератури .....	51
1.8. Постановка задачі дослідження .....	52
РОЗДІЛ 2: ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОХІДНИХ 2-(1 <i>H</i> -1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ)ПІРИДИНУ ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II) НА ЇХ ОСНОВІ.....	53
2.1. Вихідні речовини.....	53
2.2. Фізичні методи дослідження.....	54
2.3. Методики синтезу функціоналізованих 2-(1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-5-іл)піридинів.....	55
2.4. Методики синтезу координаційних сполук Паладію(II).....	69
РОЗДІЛ 3: ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИ ПОХІДНІ 2-(1 <i>H</i> -1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ)ПІРИДИНУ ТА КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ПАЛАДІЮ(II) НА ЇХ ОСНОВІ. БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ .....	85
3.1 Підходи до конструювання лігандної системи функціоналізованих 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинів та координаційних сполук перехідних металів на їх основі.....	85
3.2 Особливості синтезу 2-(3-заміщених-1,2,4-триазол-3-іл)піридинів (HL <sup>1-13</sup> ).....	87
3.2.1 Спектральні характеристики функціоналізованих похідних 2-(1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-3-іл)піридину HL <sup>1-13</sup> .....	91
3.2.2. Дослідження таутомерії функціоналізованих похідних 2-(1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-3-іл)піридину HL <sup>1-13</sup> за допомогою ЯМР спектроскопії.....	93
3.3 Підходи до конструювання координаційних сполук Паладію(II) на основі функціоналізованих 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинів.....	97

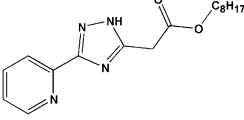
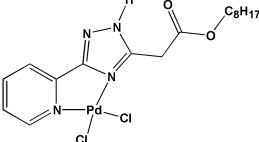
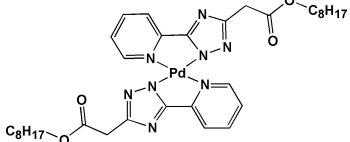
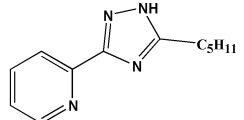
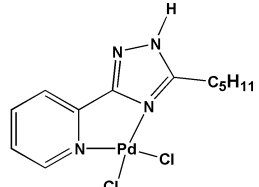
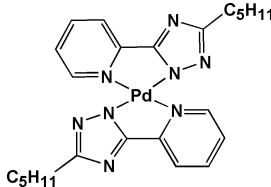
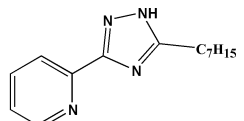
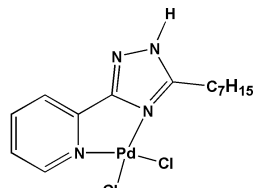
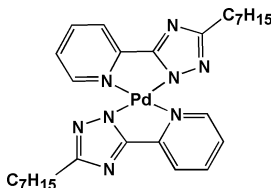
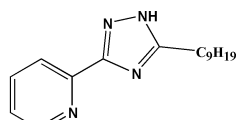
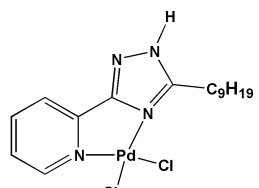
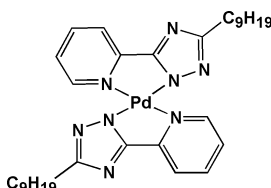
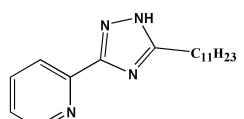
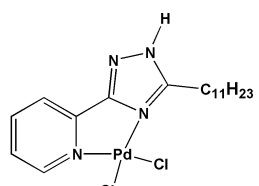
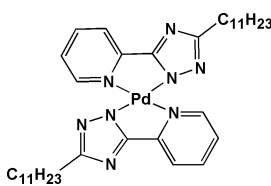
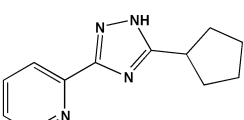
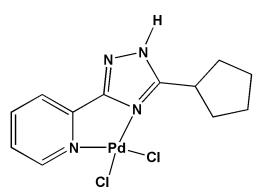
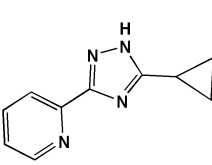
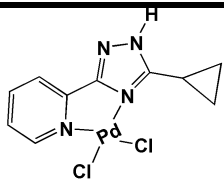
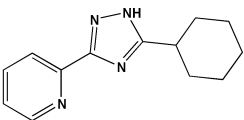
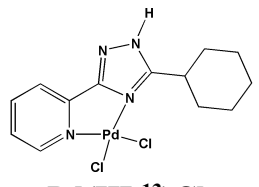
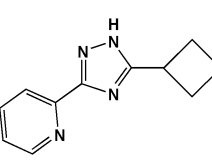
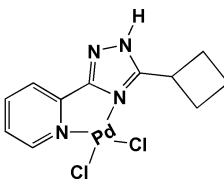
3.3.1 Координаційні сполуки Паладію(II) складу Pd(HL)Cl <sub>2</sub> на основі функціоналізованих 2-(1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-5-іл)піридинів (HL <sup>1-13</sup> ) .....	99
3.3.2. Спектральні характеристики комплексів Pd(HL <sup>1-7</sup> )Cl <sub>2</sub> .....	99
3.3.2.1. Спектральні характеристики комплексів Pd(HL <sup><i>c</i>-Pr, <i>c</i>-Bu, 8-13</sup> )Cl <sub>2</sub> . .....	105
3.3.2.2 Рентгеноструктурне дослідження комплексів Паладію(II) з 2-(3-циклопропіл-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-5-іл)піридином(Pd(HL) <sup><i>c</i>-Pr</sup> Cl <sub>2</sub> ),2-(3-циклобутил-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-5-іл)піридином (Pd(HL) <sup><i>c</i>-Bu</sup> Cl <sub>2</sub> ) та 2-(3-циклопентил-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-5-іл)піридином (Pd(HL <sup>12</sup> )Cl <sub>2</sub> ). .....	108
3.3.3. Координаційні сполуки Паладію(II) складу PdL <sub>2</sub> на основі HL <sup>8-11</sup> . Синтез та спектральні характеристики.....	115
3.3.3.1 Рентгеноструктурне дослідження комплексів Паладію(II) з 2-(3- <i>n</i> -пентил-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-5-іл)піридином (Pd(L <sup>8</sup> ) <sub>2</sub> ) та 2-(3- <i>n</i> -гептил-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-5-іл)піридином (Pd(L <sup>9</sup> ) <sub>2</sub> ). .....	121
3.3.4 Особливості синтезу комплексів Паладію(II) типу Pd <sub>4</sub> L <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> на базі 2-(3-заміщених-1,2,4-триазол-3-іл)піридинів та їх спектральні характеристики.....	124
3.3.4.1. Рентгеноструктурне дослідження комплексів Паладію(II) з бутил 2-[5-(піридин-2-іл)-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-3-іл]ацетатом (Pd <sub>4</sub> (L <sup>6</sup> ) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ) та 2-(3-пентил-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-5-іл)піридином (Pd <sub>4</sub> (L <sup>8</sup> ) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ). .....	126
3.3.4.2. Спектральні характеристики комплексів Паладію(II) складу Pd <sub>4</sub> L <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> .....	133
3.4. Висновки до розділу 3 .....	138
РОЗДІЛ 4: ПЕРВИННИЙ СКРИНІНГ КАТАЛІТИНОЇ АКТИВНОСТІ МОНОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ ПАЛАДІЮ(II) НА ОСНОВІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО ПОХІДНОГО 2-(1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ)ПІРИДИНУ У РЕАКЦІЇ СУДЗУКІ-МІЯУРА. ....	140
4.1. Первинний скринінг каталітичної активності Pd(HL <sup>8</sup> )Cl <sub>2</sub> у реакції Судзукі-Міяура. ....	140
ВИСНОВКИ.....	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	147
ДОДАТКИ.....	164

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

HMQC	Гетероядерна багатоквантова когерентність (Heteronuclear multiple quantum coherence)
<i>in vitro</i>	Техніка виконання експерименту у контрольованому середовищі поза живим організмом
LCMS	Мас-спектрометрія
ESI	Електроспрей або йонізація розпиленням в електричному полі
MTBE	Метил-третбутиловий етер
NOE	Ефект Оверхаузера
pH	Водневий показник
НЧ	Наночасточки
DMSO	Диметилсульфоксид
DMF	Диметилформамід
ІЧ	Інфрачервона спектроскопія
м.ч.	Мільйонна частка
TON	Показник, що вказує на кількість молів конвертованого субстрату 1 молем каталізатора до його дезактивації.
ТГФ	Тетрагідрофуран
ЯМР, NMR	Ядерний магнітний резонанс

Позначення та структурні формули синтезованих лігандів та комплексних сполук Паладію (II)

HL	Pd(HL)Cl <sub>2</sub>	PdL <sub>2</sub>	Pd <sub>4</sub> L <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>
 <p><b>HL<sup>1</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>1</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>PdL<sup>1</sup><sub>2</sub></b></p>	<b>Pd<sub>4</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b>
 <p><b>HL<sup>2</sup></b></p>	-	 <p><b>PdL<sup>2</sup><sub>2</sub></b></p>	-
 <p><b>HL<sup>3</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>3</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>PdL<sup>3</sup><sub>2</sub></b></p>	<b>Pd<sub>4</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b>
 <p><b>HL<sup>4</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>4</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>PdL<sup>4</sup><sub>2</sub></b></p>	<b>Pd<sub>4</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b>
 <p><b>HL<sup>5</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>5</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>PdL<sup>5</sup><sub>2</sub></b></p>	<b>Pd<sub>4</sub>(L<sup>5</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b>
 <p><b>HL<sup>6</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>6</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>PdL<sup>6</sup><sub>2</sub></b></p>	<b>Pd<sub>4</sub>(L<sup>6</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b>

 <p><b>HL<sup>7</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>7</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>PdL<sup>7</sup><sub>2</sub></b></p>	<b>Pd<sub>4</sub>(L<sup>7</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b>
 <p><b>HL<sup>8</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>8</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>PdL<sup>8</sup><sub>2</sub></b></p>	<b>Pd<sub>4</sub>(L<sup>8</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b>
 <p><b>HL<sup>9</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>9</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>PdL<sup>9</sup><sub>2</sub></b></p>	<b>Pd<sub>4</sub>(L<sup>9</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b>
 <p><b>HL<sup>10</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>10</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>PdL<sup>10</sup><sub>2</sub></b></p>	<b>Pd<sub>4</sub>(L<sup>10</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b>
 <p><b>HL<sup>11</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>11</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>PdL<sup>11</sup><sub>2</sub></b></p>	<b>Pd<sub>4</sub>(L<sup>11</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b>
 <p><b>HL<sup>12</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>12</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>HL<sup>c-Pr</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>c-Pr</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>
 <p><b>HL<sup>13</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>13</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>	 <p><b>HL<sup>c-Bu</sup></b></p>	 <p><b>Pd(HL<sup>c-Bu</sup>)Cl<sub>2</sub></b></p>

## ВСТУП

### Актуальність теми

За останнє десятиріччя дослідницькі роботи в галузі каталізу, одержання нових функціональних матеріалів та терапії раку все частіше висвітлюють координаційні сполуки Паладію на основі хелатуючих N,N-донорних лігандів. Безперечно Паладій добре відомий як ефективний каталізатор різних органічних перетворень, зокрема реакцій утворення C-C та C-N-зв'язків. Крім того, фізико-хімічні властивості Паладію є подібними до Платини, що робить метал перспективним фундаментом для розробки нових компонентів для оптоелектричних пристроїв або аналогів цисплатини. Не зважаючи на значні досягнення в цих галузях, залишаються деякі ускладнення, які пов'язані з недосконалістю існуючих активних сполук. Наприклад, у реакціях крос-каплінгу виникають труднощі через токсичність і нестабільність фосфоровмісних паладієвих каталізаторів у присутності повітря та вологи. В той час як, в терапії раку, недоліки протипухлинних препаратів Платини пов'язані з серйозними побічними ефектами та виникненням резистентності до цих ліків. Зазначені нюанси потребують вирішення шляхом раціонального синтезу нових координаційних сполук. Добре відомо, що різноманітність функціональних властивостей комплексів здебільшого залежить від координаційного оточення металевого центру, тобто від природи ліганду. Тому проектування лігандної системи є одним з ключових моментів. Загалом 1,2,4-триазольмісні сполуки знайшли своє застосування в агрохімічній та фармацевтичній промисловості, проте дослідження нових триазолових сполук в цих та суміжних галузях триває. Наразі функціоналізовані похідні 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридину використовуються в координаційній хімії як невеликі хелатуючі N-N-донорні полідентатні ліганди для одержання різних типів комплексів перехідних металів з широким спектром потенційних застосувань. Здебільшого це пов'язано зі значною кількістю оптимальних підходів до синтезу 1,2,4-триазольного фрагмента, які полегшують модифікацію лігандної

системи різноманітними замісниками, що можуть змінювати або надавати системі потрібні фізико-хімічні властивості. Також варто відмітити можливість депротонування триазольного циклу та наявності додаткових донорних центрів, що, в свою чергу, впливає на підвищення стабільності утворених комплексів та надання місткової функції ліганду. Дослідження комплексів перехідних металів з похідними 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридину вказує на перспективу використання цих сполук як компонентів різного роду емісійних матеріалів. Водночас комплексні сполуки Паладію(II) та Платини(II) з вищезазначеними лігандами проявили певну каталітичну та цитотоксичну активність. Таким чином, вивчення синтезу, будови та властивостей координаційних сполук Паладію(II) на основі 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридину є актуальним науковим напрямом, що може сприяти розробці нових ефективних сполук для каталізу та біомедичних застосувань. Тобто дослідження вищезгаданих комплексів відкриває нові можливості для вдосконалення каталізаторів, створення стабільних координаційних сполук та розширення арсеналу протипухлинних препаратів, що відповідає сучасним викликам науки та технологій.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка та пов'язана з тематичним планом науково-дослідних робіт Київського національного університету імені Тараса Шевченка (бюджетні теми №19БФ037-07 та №22БФ037-06).

### **Мета і завдання дослідження**

Метою даної роботи є розробка нових та вдосконалення існуючих експериментальних підходів до одержання нових функціоналізованих похідних 2-(1H-1,2,4-триазол-3-іл)піридинів та координаційних сполук Паладію(II) на їх основі для створення передумов практичного використання

отриманих сполук. Для досягнення поставленої мети необхідним є вирішення наступних задач:

1) Синтезувати серії лігандів 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину, що модифіковані по атому C<sup>3</sup>-1,2,4-триазольного циклу замісниками, що різняться природою, розмірами, формою та конформаційною гнучкістю.

2) Дослідити будову та фізико-хімічні властивості отриманих лігандів у розчині та кристалічному стані.

3) Синтезувати комплекси Паладію(II) різного складу на базі функціоналізованих 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридинів.

4) Встановити будову координаційних сполук та дослідити їх фізико-хімічні властивості у розчині та у кристалічному стані.

5) Дослідити каталітичні властивості координаційних сполук Паладію(II) на основі функціоналізованих 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридинів.

*Об'єкт дослідження:* координаційні сполуки Паладію(II), що містять 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридин функціоналізований складноестерними, аліфатичними та циклоаліфатичними групами.

*Предмет дослідження:* умови утворення комплексних сполук Паладію(II) з функціоналізованими похідними 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину. Фізико-хімічні властивості отриманих речовин.

*Методи дослідження:* Одновимірна та двовимірна ЯМР спектроскопія на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, інфрачервона спектроскопія, елементарний аналіз, мас-спектральний аналіз, рентгеноструктурний аналіз, каталітичний експеримент.

### **Наукова новизна отриманих результатів**

Вперше синтезовано 11 нових функціоналізованих похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину та досліджено їхню координаційно-хімічну поведінку. Також встановлено закономірності стабілізації таутомерних форм цих лігандів

залежно від природи замісника у  $C^3$ -положенні 1,2,4-триазольного циклу у дейтерованих розчинах  $DMSO-d_6$  та  $DMF-d_7$ .

Одержано 29 нових координаційних сполук Паладію(II) та встановлено їхню будову, зокрема вперше описано особливості одержання тетраядерних комплексів  $Pd_4L_4Cl_4$ . Також запропоновано новий синтетичний підхід для одержання тетраядерних комплексів, що дозволяє підвищити вихід продуктів реакції до 69%. Крім цього, встановлено будову семи комплексних сполук у кристалічному стані методом рентгеноструктурного аналізу.

Вперше проведено первинний скринінг каталітичної активності моноядерного комплексу Паладію(II) на основі 2-(пентил-1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину у реакції Судзукі-Міяура, який показав 100% конверсію субстратів впродовж однієї години.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Отримані в ході дослідження двадцять дев'ять нових координаційних сполук Паладію(II) з функціоналізованими похідними 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину мають потенціал для застосування в каталітичних процесах, зокрема в реакціях утворення С-С-зв'язків. Це відкриває можливості для розробки нових ефективних та стабільних каталізаторів, які можуть замінити традиційні фосфоровмісні паладієві комплекси, що схильні до деградації у присутності повітря та вологи.

Крім того, вивчення координаційно-хімічної поведінки похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину дає змогу прогнозувати будову результуючих комплексів у кристалічному стані та у розчині, що є важливим для подальшого проектування нових матеріалів з заданими фізико-хімічними властивостями. Дослідження таутомерії функціоналізованих похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину методами ЯМР спектроскопії дозволяє глибше зрозуміти механізми структурних перетворень цих сполук у розчинах органічних

розчинників, що має значення для розробки їхнього практичного застосування у хімічних та біохімічних системах.

Дослідження каталітичного потенціалу моноядерного комплексу Паладію(II) з похідним 2-(1*H*-1,2,4-триазоліл)піридину вказує на перспективність таких сполук у промислово важливих хімічних трансформаціях, що може сприяти створенню нових ефективних та екологічно безпечних каталізаторів.

Отримані результати також можуть бути корисними для розробки нових металовмісних матеріалів та активних речовин, зокрема функціональних матеріалів для оптоелектроніки та сполук для біомедичних застосувань.

### **Особистий внесок здобувача**

Дисертантом опрацьована наукова література за темою дисертації. Систематизацію літературних даних, основний обсяг експериментальної роботи, оформлення та узагальнення отриманих результатів, аналіз результатів спектральних досліджень та встановлення будови одержаних сполук було проведено здобувачем особисто. Постановку завдання дослідження, обговорення отриманих результатів проведено разом з науковим керівником д.х.н., проф. Лампекою Р.Д. та к.х.н. ст.н.с. Хоменком Д.М. Рентгеноструктурний аналіз проведено за участі В. Дьяконенко (Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України) та С. Шови (Інститут хімії високомолекулярних сполук «Петру Поні», Румунія). Частина ЯМР спектроскопічних досліджень була проведена спільно з проф. Фернандо Лопес-Ортісом (Університет Альмерії, Іспанія) та Міланом Мілуновичем (Університет Альмерії, Іспанія). Консультації та редагування матеріалів публікацій проводили спільно з к.х.н. ст.н.с. Распертовою І.В., к.х.н. ст.н.с. Дорощуком Р.О., к.х.н. Захарченком Б.В., к.х.н. Ващенком О.В., к.х.н. Огороднік Ю.М., к.х.н. ст.н.с. Добридневим О.В., д.х.н., проф. Григоренком

О.О. Використані в дисертації ідеї, положення чи гіпотези інших авторів мають відповідні посилання і використані лише для підкріплення ідей здобувача.

### **Апробація матеріалів дисертації**

Результати досліджень, покладених в основу дисертації, було представлено на наступних конференціях: International scientific conference “Modernization of natural science education and natural sciences in the context of digitalization” (Częstochowa, 2023), XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine (XXI ICICU) (Uzhhorod, 2024), 12th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2024 (Uzhhorod, 2024).

### **Публікації**

За темою дисертації опубліковано 3 статті у профільних міжнародних фахових журналах та тези 3 доповідей на конференціях.

### **Структура та обсяг дисертації**

Дисертація викладена на 147 сторінках, складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (109 найменувань) та додатків. Дисертація містить 44 рисунка, 2 схеми та 24 таблиці.

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1. Загальна характеристика 1,2,4-триазолу та його похідних. Таутомерія, шляхи одержання та практичне використання.

#### 1.1.1. Загальна характеристика 1,2,4-триазолу та його похідних, таутомерія.

1,2,4-триазол – один з представників класу п'ятичленних ароматичних нітрогеновмісних гетероциклів. Даний вид триазолу має два атоми Карбону у 3- та 5- і три атоми Нітрогену у 1-, 2-, 4-положеннях циклу, серед яких один атом Нітрогену пірольного та два атоми Нітрогену піридинового типів, які обумовлюють його амфолітні властивості. Цей незаміщений гетероцикл є симетричною сполукою через швидкий переніс протону між сусідніми атомами Нітрогену 1 та 2. Для 1,2,4-триазолів характерна таутомерія (рис.1.1).

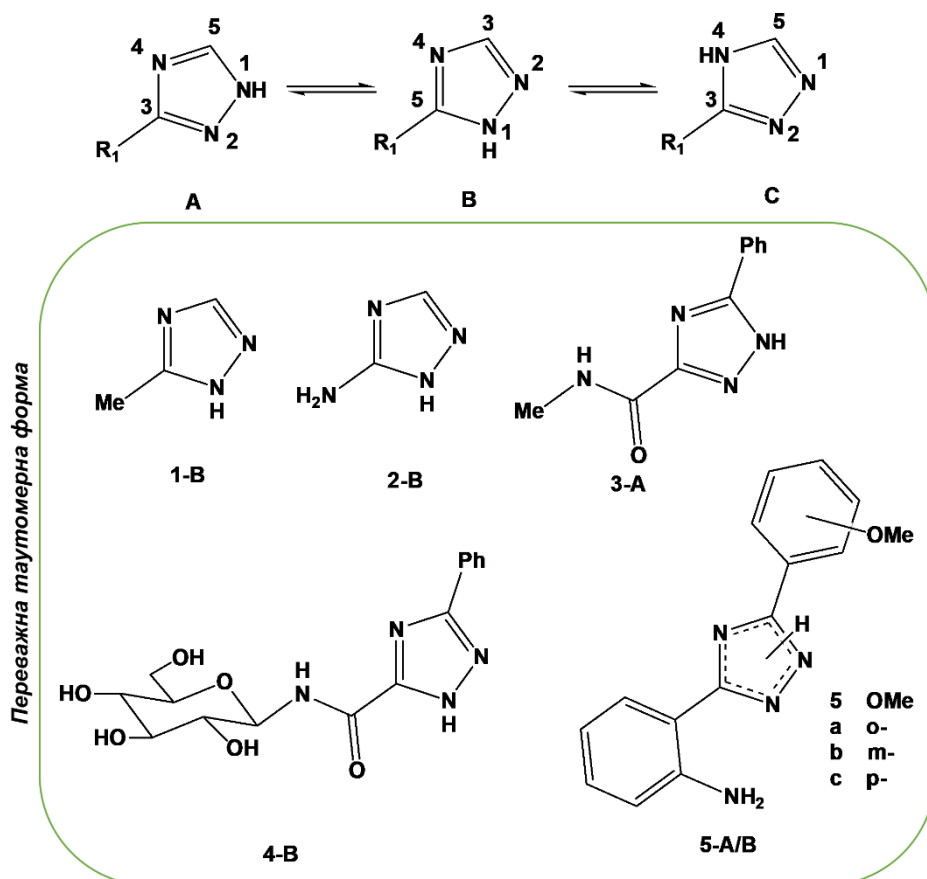


Рисунок 1.1. Таутомерні форми несиметричного 1,2,4-триазолу (А-С) та переважні таутомерні форми моно- та ди- С-заміщених 1,2,4-триазолів (1-5).

N-незаміщені 1,2,4-триазоли можуть існувати в трьох таутомерних формах, залежно від положення Н(N) в гетероциклічній системі, які взаємоперетворюються шляхом кільцевої таутомерії (А, В і С, рис. 1.1).<sup>1</sup>

Різне розміщення протонів і електронної густини у таутомерах призводить до відмінностей їхніх фізико-хімічних властивостей (наприклад, розчинність, гідрофобність, рКа, електростатичний потенціал тощо).<sup>2</sup> Це, в свою чергу, впливає на можливості утворення Н-зв'язків для кожного конкретного таутомера внаслідок відмінностей між донорними та акцепторними ділянками цієї форми, що є важливим для розуміння і оцінки способів взаємодії системи з іншими реагентами та біомолекулами.<sup>3</sup>

Таутомерія 1,2,4-триазолів була широко вивчена як теоретично, так і експериментально. Мікрохвильове<sup>4</sup> та фотоелектронне<sup>5</sup> спектроскопічне дослідження показали, що незаміщений 1,2,4-триазол існує в газовій фазі як **В** таутомер і, в цьому випадку, форми **А** та **В** є виродженими структурами. Водночас кількість ізомеру **С** була нижче межі виявлення. Обчислювальні дослідження для газової фази, водного та метанольного розчинів показали подібні результати, тобто передбачали надзвичайно низьку концентрацію **С** таутомера в обох середовищах.

Для несиметричних моно- та дизаміщених 1,2,4-триазолів співвідношення форм **А** : **В** залежить від природи замісника та розчинника.<sup>6,7</sup> Аналіз впливу замісників на відносну стабільність таутомерів **С**-монозаміщених 1,2,4-триазолів за допомогою DFT розрахунків у газовій фазі показав, що електродонорні групи (-ОН, -NH<sub>2</sub>, -Cl, -F), що містяться в триазольному циклі, стабілізують **А** таутомер, тоді як **В** таутомер стабілізується електроноакцепторними замісниками (-CHO, -CO<sub>2</sub>H, -CONH<sub>2</sub>), хоча у випадку метильної та ціаногрупи спостерігались протилежні результати.<sup>8</sup>

Вплив розчинника також є важливим фактором у проходженні таутомерних рівноваг 1,2,4-триазолів. Обчислене співвідношення таутомерних форм для метильного похідного **1** (рис.1.1) у розчинниках  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{MeOH}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  показало, що форма **B** є переважною в розчині, а також, що різниця вільної енергії між формами **A** і **B** зменшується зі збільшенням полярності розчинника.<sup>9</sup> Подібні результати були отримані для амінотриазолу **2** (рис. 1.1), тобто розраховане співвідношення таутомерних форм залежало від розчинника. У газовій фазі та в неполярних розчинниках (аргон,  $\text{CCl}_4$ ) **A** таутомер був найбільш стабільною формою. На противагу цьому полярні розчинники сприяли стабілізації **B** таутомера.<sup>10</sup> Аналіз інфрачервоних спектрів цієї сполуки, виміряних в матрицях аргону та ксенону, підтвердив цей результат. Розрахункове співвідношення для таутомерів **A** : **B** становить приблизно 80:20, що узгоджувалось з результатами обчислень.<sup>11</sup> Крім того, дослідження за допомогою резонансної Раман спектроскопії та DFT обчислень мікросольватації **2-B** встановили переважне утворення кластерів типу розчинена речовина-розчинник сполуки **2** з двома молекулами води або метанолу.<sup>12</sup>

Замісники, що безпосередньо не приєднані до триазольного циклу, також можуть викликати значні зміни в співвідношенні таутомерів. Дослідження сполук **3** і **4**, як моделей інгібіторів глікогенфосфорилази (GP), показало яскравий приклад цього впливу. Переважні таутомерні форми **3-A**<sup>13</sup> і **4-B**<sup>14</sup> були визначені на основі розрахунків, враховуючи сольватацію води. Слід зауважити, що найстабільніші таутомери, ідентифіковані в розчині, також були найефективнішими лігандами для глікогенфосфорилази (GP). Аналогічно положення метоксигрупи в сполуці **5** визначало співвідношення таутомерів у метанольному розчині. Таутомер **A** був переважною формою сполуки **5a** з метоксигрупою в *орто*-положенні (приблизно 96%), тоді як для сполук **5b** (*m*-OMe) та **5c** (*p*-OMe) таутомерні форми **A** і **B** були у співвідношенні 30:70 і 47:52, відповідно.<sup>15</sup> Всі обчислювальні роботи оцінили очікуваний внесок **C**

ізомеру як незначний (<1%) як у газовій фазі, так і в розчині, за винятком **5a**, де внесок **C** у суміш таутомерних форм оцінювався як 3,55%.

### 1.1.2. Синтетичні підходи до отримання 1,2,4-триазольного циклу.

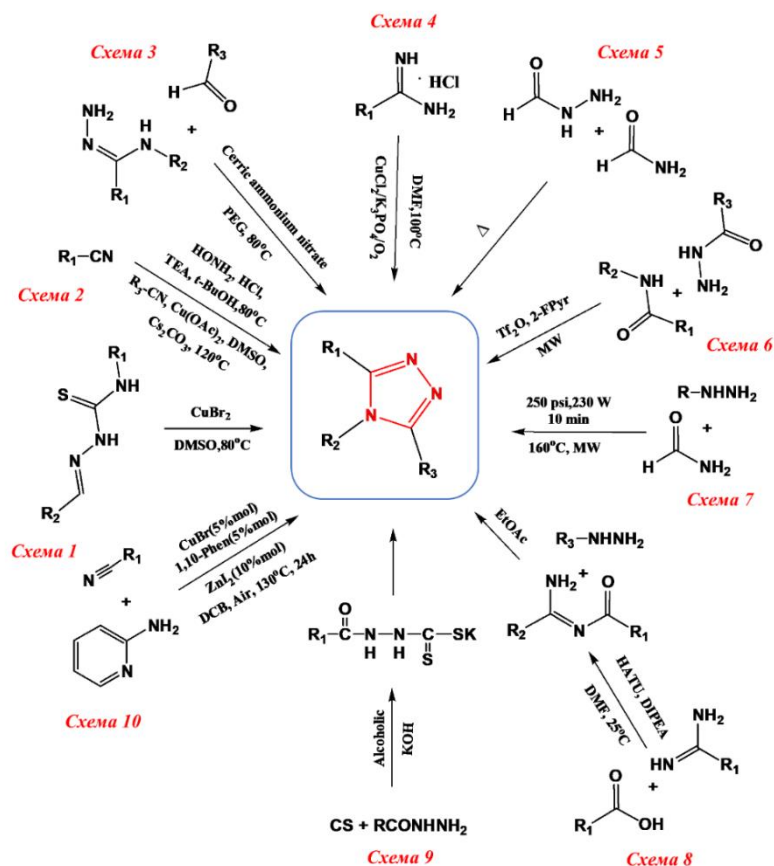


Рисунок 1.2. Шляхи синтезу 1,2,4-триазольного фрагменту.

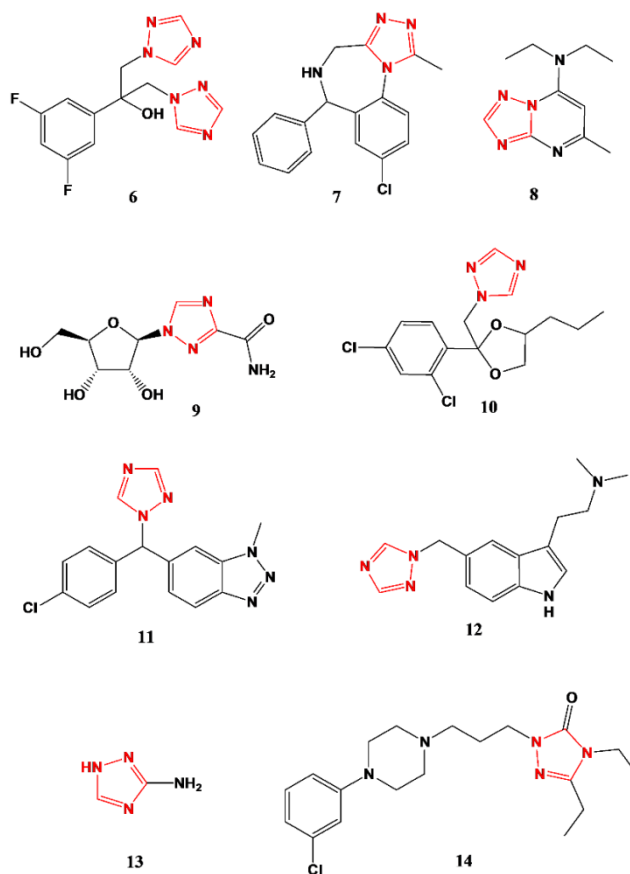
Для триазольного гетероциклу притаманне як нуклеофільне, так і електрофільне заміщення. Нуклеофільне заміщення в м'яких умовах відбувається в 3-тє та 5-тє положення гетероциклу внаслідок  $\pi$ -дефіцитної природи атомів Карбону (електронна густина – 0,744), зв'язаних з електронегативними атомами Нітрогену. На протипагу цьому електрофільне заміщення відбувається лише у положення атомів Нітрогену. Наприклад, внаслідок збільшення електронної густини на атомах Нітрогену 1,2,4-триазол легко протонується в положення 4 в присутності концентрованої HCl, утворюючи триазолій хлорид. Також 1,2,4-триазол проявляє кислотні та основні властивості. Показники  $pK_a$  слабкої основи та кислоти становлять 2,19 та 10,26 відповідно.<sup>16</sup>

Приклади методів синтезу 1,2,4-триазолів зображено на рис. 1.2 (схеми 1-10). Гогой та колеги одержували 1,2,4-триазоли з ариліденарилтіосемікарбазонів у DMSO при 80°C, каталізуючи реакцію  $\text{CuBr}_2$  (схема 1, рис. 1.2). Інший підхід отримання відповідного 1,2,4-триазолу полягав у взаємодії різних нітрilів з гідрохлоридом гідроксиламіну в присутності триетиламіну, як основи, та каталізатора  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  у DMSO за 80°C (схема 2, рис. 1.2). Накка та колеги синтезували 1,2,4-триазольний цикл шляхом окисної циклізації амідразону в поліетиленгліколі, що виступав як відновлювальне реакційне середовище, та використовуючи нітрат церію, як каталізатор (схема 3, рис. 1.2). Для синтезу 1,2,4-триазолу з амідинів та триалкіламінів у DMF було розроблено ефективну каталітичну систему, що складалась  $\text{CuCl}_2$  та  $\text{K}_3\text{PO}_4$  в присутності кисню (схема 4, рис. 1.2). Інший синтетичний шлях отримання 1,2,4-триазолів був створений Гвідо Пелліццарі в 1894 році з реакції формаміду та гідразиду, після чого реакція була названа на його честь (схема 5, рис. 1.2). Підхід до одержання 3,4,5-тризаміщених 1,2,4-триазолів полягає у взаємодії вторинних амідів і гідразидів у присутності трифторметансульфонового ангідриду та 2-фторпіридину, як основи, з подальшою мікрохвильовою циклодегідратацією (схема 6, рис. 1.2). Для синтезу 1,2,4-триазолів з алкілгідразинів з імідами в присутності нітрату церію при 160°C використовували мікрохвильове опромінення (схема 7, рис. 1.2). Метод синтезу 1,3,5-тризаміщених 1,2,4-триазолів полягав у послідовній взаємодії карбонових кислот, первинних амідинів та монозаміщених гідразинів в присутності агентів пептидного каплінгу (схема 8, рис. 1.2). Також заміщені 1,2,4-триазоли одержували взаємодією ацилгідразинів з  $\text{CS}_2$  в етанольному розчині гідроксиду калію (схема 9, рис. 1.2). Останній із прикладів – одержання 1,2,4-триазолів шляхом взаємодії нітрilів та 2-амінопіридинів в 1,2-дихлорбензолі, що каталізувався сполуками міді та цинку (схема 10, рис. 1.2).<sup>17</sup>

### 1.1.3. Практичне використання 1,2,4-триазолвмісних сполук

Похідні триазолу викликали значний інтерес багатьох дослідників завдяки своїм унікальним структурним властивостям і чудовій біологічній активності. Триазоловий фрагмент, стабільний гетероциклічний скелет, зберігає свою структуру в окислювальних, відновних і гідролітичних умовах. Триазол служить універсальною заміною біоелектронного рівномірного розподілу, ефективно імітуючи різні функціональні групи, такі як аміді, складні ефіри, і навіть замінюючи гетероцикли або діазосполуки. Унікальні структурні особливості триазолу забезпечують різноманіття нековалентних взаємодій з різними біологічними мішенями, демонструючи його здатність діяти і як донор, і як акцептор Гідрогену при утворенні водневих зв'язків. Ця подвійна роль робить його незамінним у створенні біоактивних гетероциклічних сполук.<sup>18</sup>

До прикладу, 1,2,4-триазолвмісні сполуки знаходять своє застосування в агрохімічній та фармацевтичній галузях. Збагачений електронами 1,2,4-триазольний цикл легко зв'язується з різними біологічними мішенями та ферментами, що продукує широкий спектр біологічної активності, включаючи антибактеріальну, протигрибкову, протипухлинну, протизапальну, протитуберкульозну, гіпоглікемічну, седативну, протисудомну та ін. Це в свою чергу призвело до появи 1,2,4-триазол-вмісних медичних препаратів широкого спектру дії (сполуки **6-14**, рис.1.3): протигрибкові (ітраконазол, вориконазол, флуконазол **6**), протисудомні (алпразолам **7**), гіпотензивні (трапідил **8**), противірусні (рибавірин **9**), фунгіцидні (третиконазол, тебуконазол, диніконазолітетраконазол, пропіконазол **10**), протипухлинні (ворозол **11**, анастрозол), протимігренні (ризатриптан **12**), гербіцидні (кафенстрол, флупоксам, амітрол **13**) та антидепресивні (тразодан, нефазодон, етоперидон **14**).<sup>17</sup>



6 – флуконазол, 7 – алпразолам, 8 – тразодил, 9 – рибавірин, 10 – пропіконазол, 11 – ворозол, 12 – ризатриптан, 13 – амітрол, 14 – етоперидон

Рисунок 1.3. Приклади діючих речовин медичних препаратів, що містять фрагмент 1,2,4-триазолу.

Також 1,2,4-триазольний гетероцикл широко застосовується в координаційній хімії. Наявність трьох донорних центрів забезпечує полідентатну природу ліганду і, тим самим, надає місткову функцію системі, що відкриває варіативність у молекулярному дизайні результуючих сполук. Загальною стратегією контролю координаційної поведінки невеликих гетероатомних систем, таких як 1,2,4-триазол, є введення жорстких ароматичних замісників, що містять додаткові донорні атоми, створюючи таким чином бі- або полідентатні центри зв'язування, що підвищує стабільність результуючої координаційної сполуки за рахунок хелатного ефекту. Найбільш широко використовуваним замісником для цієї мети є 2-піридилна група.<sup>19</sup> Наразі різноманітні координаційні сполуки перехідних металів, таких як Pt, Pd, Ir, Ru та Re, на базі піридил-триазольних лігандів

стрімко синтезуються та досліджуються для одержання функціональних матеріалів та біоактивних речовин. Способи координації 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину, як хелатуючого ліганду, наведені на рис. 1.4

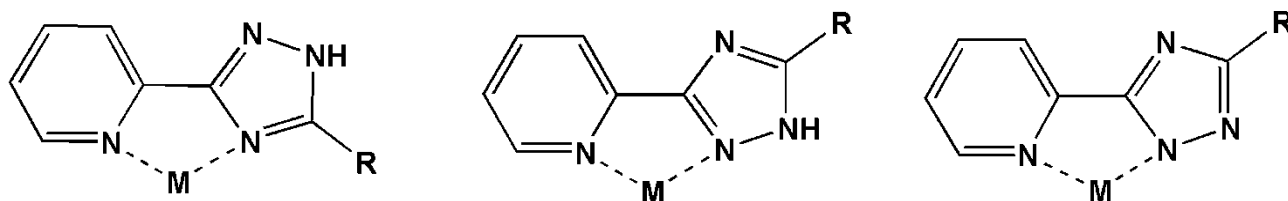


Рисунок 1.4. Способи координації 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину.

## 1.2. Використання 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину як лігандної системи у координаційних сполуках перехідних металів для одержання нових протипухлинних препаратів

Цисплатин і його аналоги широко використовувалися як ефективні протипухлинні препарати в клінічних дослідженнях, зокрема при лікуванні раку яєчників, сечового міхура та легенів. Незважаючи на те, що препарати Платини дуже ефективно зв'язуються з ДНК і пригнічують експресію пухлинних клітин, низька селективність цисплатину та його аналогів спричиняє серйозну токсичність для здорових клітин. Водночас розвиток резистентності до цих ліків підкреслює необхідність одержання нових сполук-аналогів з чіткими механізмами дії та покращеними цитотоксичними властивостями як потенційних протипухлинних засобів.<sup>20</sup> Наразі вибір оптимальної структури комплексів-аналогів цисплатини базується на поєднанні таких критеріїв, як: плоско-квадратна геометрія металевого центру, наявність двох легко відхідних груп (зазвичай хлорид або йодид аніони) і *N*-донорних лігандів (два монодентатні або один бідентатний, хелатоутворюючий ліганд) та електронейтральність результуючої сполуки.<sup>21</sup>

Наразі полідентатний хелатоутворюючий 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридин застосовують при синтезі комплексів металів для потенційного

застосування у цій галузі досліджень. Даний ліганд поєднує в своїй структурі як поширений в природі піридиний, так і виключно синтетичний триазольний компоненти, які є ізостерами бензену та амідного зв'язку відповідно. Як згадувалось в попередньому розділі, 1,2,4-триазольний фрагмент міститься у різного роду медичних препаратах, в тому числі протипухлинних. Особливо приваблює використання 1,2,4-триазолу при конструюванні нових біоактивних молекул через відносно легку його функціоналізацію по всіх атомах гетероциклу, що має вирішальне значення для модуляції активності сполуки. Водночас більшість природних сполук таких як вітаміни (PP та B6), коензими (NAD, NADP), алкалоїди (тригонелін, гуперзин А), антибіотики (нікоміцин, коліміцин) мають в структурі піридиновий цикл.<sup>22</sup> Наявність піридину в структурі молекули підвищує біоефективність, покращує проникність і метаболічну стійкість сполуки.<sup>23</sup>

В останні роки були опубліковані дослідження *in vitro* щодо цитотоксичної активності координаційних сполук Платини(II), Паладію(II) та Рутенію(II) на базі функціоналізованих лігандів 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину (сполуки **15-20**, рис.1.5).

Комплекси Pt(II)<sup>24,25</sup> та Pd(II)<sup>26</sup> на основі N-заміщених перфторалкіл-1,2,4-тріазоліл-піридинів (сполуки **15-17**, рис.1.5) були синтезовані задля дослідження антимікробної та протиракової дії сполук. Комплекс **15** продемонстрував значне концентраційно залежне інгібування ліній клітин гепатоцелюлярної карциноми (HepG2), раку молочної залози (MCF-7), колоректального раку (HCT116) та раку шийки матки (HeLa), не впливаючи на життєздатність здорової клітини Caco-2. Слід зазначити, що антипроліферативний ефект платинового комплексу **15** значно переважає показники цисплатину. Водночас **17** не провів біологічну активність, що пояснюється спотворенням планарності комплексу за рахунок координації ліганду монодентатним способом та можливої цис-транс ізомеризації і, як наслідок, наявності значних стеричних утруднень, що не сприяють

інтеркаляції з ДНК. В контексті досліджень антимікробної дії цих Pt(II) та Pd(II) комплексів повідомляється, що всі сполуки проявили активність проти грамнегативних штамів *Escherichia coli* ATCC 25922 і грампозитивних *Kocuria rhizophila* ATCC 93411, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 і *Staphylococcus aureus* ATCC 33862.

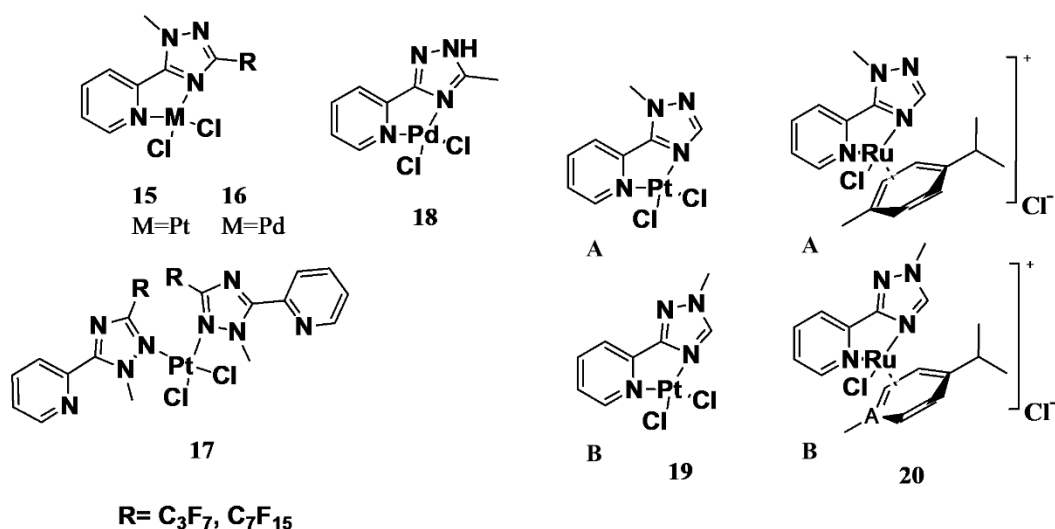


Рисунок 1.5. Структури цитотоксичних координаційних сполук, що містять функціоналізовані 2-(1H-1,2,4-триазол-3-іл)піридини.

Також було проведено дослідження цитотоксичної активності комплексу Pd(II), що містить N-незаміщений метил-1,2,4-триазоліл-піридин (сполука **18**, рис 1.5) щодо ліній клітин лейкозного лімфобласту (CCRF-CEM) та раку шийки матки (HeLa) впродовж 72 годин.<sup>27</sup> Показники цитотоксичної активності (IC<sub>50</sub>) координаційної сполуки **18** для клітин CCRF-CEM та HeLa становили 1,78 та 5,6 відповідно, що є кращим результатом відносно показників цисплатину (IC<sub>50</sub> = 2,83 та 7,15). Також був проведений концентраційно залежний експеримент впливу цього паладієвого комплексу на гемоліз еритроцитів. При низьких концентраціях сполуки **18** (1μM) процес гемолізу сповільнювався, а при збільшенні концентрації (10μM) спостерігалось пришвидшення цього процесу, що свідчить про необхідність врегулювання безпечних концентрацій сполуки.

В подальших дослідженнях повідомляється про синтез координаційних сполук Pt(II)<sup>28</sup> та Ru(II)<sup>29</sup> на базі N-метил заміщених 2-(1,2,4-триазоліл)піридинів (сполуки **19 A, B** та **20 A, B**, рис. 1.5). Протиракову активність лігандів та відповідних координаційних сполук Pt(II) та Ru(II) досліджували на цисплатин-чутливих та цисплатин-резистентних лініях клітин раку яєчників A2780 та A2780cis, відповідно, за допомогою колориметричного МТТ-тесту з 72-годинною експозицією. Серед досліджуваних сполук ліганди не проявили протиракову активність, на противагу цьому на досліджуваних лініях клітин була наявна активність у координаційних сполуках з порівняно низьким фактором резистентності (RF=0,9-3.3) відносно цисплатину (RF=19.5). Значення показників активності (IC<sub>50</sub>) сполук відносно ліній клітин A2780 та A2780cis: для **19A**= 26,5 ± 5 та 24 ± 2, для **19B** = 6,1 ± 0,6 та 20 ± 3, для **20A**= 86 ± 19 та 125 ± 47, для **20B**= 34 ± 10 та 77 ± 12, відповідно, що вказує на перспективу одержання цитотоксичних координаційних сполук на базі даної лігандної системи, шляхом її подальшої модифікації.

Слід зазначити, що в даному контексті, одержання аналогічних паладієвих комплексів є актуальною задачею, оскільки метал хоч і утворює подібні до Платини комплекси, але проявляє іншу кінетику та термодинамічну стабільність в оточенні однакових лігандів і відхідних груп. Також в порівнянні з платиновими координаційними сполуками комплекси Pd(II) значно реакційно здатніші (приблизно в 10<sup>5</sup> разів).<sup>29</sup> Так, в біологічному середовищі препарати на основі Паладію можуть гідролізувати швидше, ніж вони можуть досягнути фармакологічної цілі. Тобто це може призводити до низької протипухлинної активності або повної її відсутності, а також токсичності досліджуваних сполук. Крім того, відносна лабільність Паладію та схильність до утворення переважно транс-ізомерів можуть ініціювати цис-транс ізомеризацію, що теж може призводити до дезактивації паладієвих препаратів. Щоб нівелювати ці моменти (зменшення реакційної здатності іона Pd<sup>2+</sup>)

ліганди, що використовуються для синтезу комплексів, мають бути хелатоутворюючими і містити добре споріднені до Паладію донорні атоми, такі як Нітроген, Сульфур або Фосфор.<sup>21</sup> Виходячи з вище наведеного, модифікація 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинового ліганду, як представника хелатуючих N-донорних лігандів, а також одержання відповідних паладієвих комплексів можуть не тільки поповнити теоретичну базу знань координаційної хімії, а і мати важливе прикладне застосування.

### **1.3. Застосування 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину як ліганду для одержання люмінесцентних координаційних сполук перехідних металів.**

Люмінесцентні сполуки широко застосовуються у технологіях виготовлення OLED-дисплеїв, світлодіодного освітлення, фотоелектричних пристроїв, біологічних зондів та міток. На даний час 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридин є структурним мотивом люмінесцентних координаційних сполук перехідних металів, таких як Ir(III)<sup>30,31</sup>, Os(II)<sup>32,33</sup>, Pt(II)<sup>34-37</sup> та Cu(I)<sup>38,39</sup> які широко досліджують як матеріали для OLED пристроїв. В контексті даного напрямку важливим є розробка високоефективних емісійних матеріалів, що відображають усі три кольори RGB (червоний, зелений, синій). Зокрема зелені та червоні фосфоресцентні емітери є комерційно більш доступними, в той час як виробництво високоефективних синіх випромінювачів все ще залишається проблемою впродовж останніх років, що пов'язано з незадовільним терміном їх експлуатації.<sup>40</sup> Проте підбір металевого центру та функціоналізація обговорюваних лігандів відкриває шлях у одержанні високоефективних емітерів для обох вищезгаданих випадків.

Ліганди на основі 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину є хорошим фундаментом для отримання люмінесцентних координаційних сполук.<sup>41</sup> 1,2,4-триазолвмісні хелати є альтернативою 2-фенілпіридиновим та 2,2-біпіридилним лігандам, що добре відомі своєю здатністю утворювати

емісійні комплекси перехідних металів, зокрема Ir(III), Os(II) та Pt(II).<sup>42,43</sup> Але на відміну від вищезгаданих лігандів, поєднання сильного  $\sigma$ -донорного триазолату з  $\pi$ -акцепторним піридилним фрагментом забезпечує утворення високостабільного п'ятичленного металоциклу.<sup>44</sup> Водночас широкий спектр зручних підходів до синтезу 1,2,4-триазольного фрагмента дозволяє вводити в систему ліганду різноманітні замісники, що змінюють фізико-хімічні властивості результуючих сполук та забезпечує налаштування (зміну) їх фотофізичних властивостей (довжини хвиль поглинання та випромінювання, інтенсивність випромінювання, тривалість життя збудженого стану, Стоксів зсув тощо) в бажаному напрямку.<sup>45</sup> Тому останніми роками фокус досліджень зміщується на одержання комплексів перехідних металів з функціоналізованими 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридинами як емітерів у складі OLED.

Прикладом регулювання бажаної фотофізичної поведінки є дослідження плоско-квадратних комплексів Pt(II) на базі піридил-азолатних лігандів. Для планарних сполук Платини в твердому стані характерна міжмолекулярна специфічна взаємодія, що поєднує в собі нековалентні зв'язки Pt-Pt та для органічної частини  $\pi$ - $\pi$ -стекинг. Ці особливості впливають на «чистоту кольору», за рахунок появи додаткового випромінювання в довгохвильовій області.<sup>46</sup> Саме тому для використання повного потенціалу випромінювачів на основі Pt(II) необхідне цілеспрямоване моделювання структури ліганду, що спрямоване на налаштування кольору та, за необхідності, пригнічення самоагрегації комплексів Pt(II). Один з шляхів вирішення цієї проблеми є дизайн лігандної системи, шляхом введення об'ємних замісників поблизу координаційного центру.

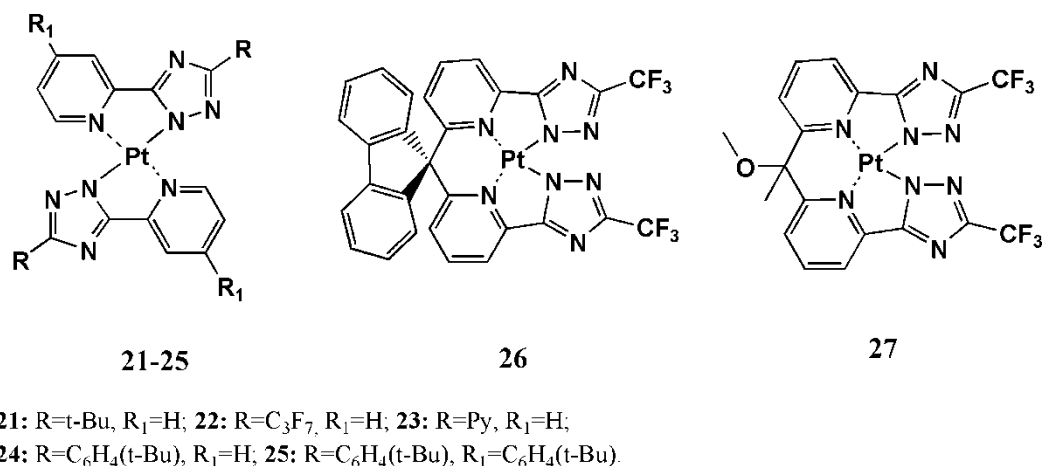


Рис. 1. 6. Люмінесцентні гомолептичні координаційні сполуки Pt(II) на базі заміщених 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридинів.

Автори роботи<sup>47</sup> досліджували ряд платинових гомолептичних координаційних сполук на базі заміщених піридин-азолів (серед яких комплекси **21** та **22** (рис. 1.6) – триазоловмісні) в контексті впливу електроноакцепторних замісників на фотофізичні властивості. Фотолюмінесценцію розчинів комплексних сполук вимірювали в дегазованому ТГФ за кімнатної температури, однак випромінювання 1,2,4-триазоловмісних зразків виявилось мало інтенсивним, в той час як зразки даних сполук у твердому стані показали високо інтенсивне зелене випромінювання з  $\lambda_{\max} = 564$  нм та 544 нм для **21** та **22**, відповідно.

Дані рентгеноструктурного аналізу люмінесцентних сполук **23-25** свідчать про утворення гомолептичних координаційних сполук Pt(II), в яких ліганди координуються в депротонованій формі, утворюючи два п'ятичленні металоцикли, і розташовуються за типом «голова до хвоста» навколо металоцентру. В кристалі **23** спостерігається стовпчате упакування молекул, що стабілізоване сильними міжатомними взаємодіями Pt(II)-Pt(II) (3,289 Å) а також  $\pi$ - $\pi$ -стекінгом ароматичних фрагментів. Даний комплекс є поганорозчинним, що обмежило дослідження його фотофізичних властивостей у розчині. Проте платиновий комплекс **23** застосовували як допант в СВР (4,40-біс(карбазол-9-іл)трифеніламініу) та в НМ-А1 (4-(дифенілфосфорил)-*N,N*-дифеніланілін) у емісійному шарі білих OLED.

Базуючись на попередніх дослідженнях аналогічних сполук, у комплексах **24** та **25** (рис.1.6), ліганд був модифікований третбутилфенільною групою задля покращення розчинності результуючих сполук. В цьому випадку наявність більш об'ємного третбутилфенільного замісника має суттєвий вплив на кристалічну структуру координаційної сполуки. Дані рентгеноструктурного аналізу показали шахове упакування молекул в кристалічній структурі та відсутність тісних контактів Pt(II)-Pt(II) (5,582 і 6,595 Å у **24** і **25** відповідно) зі збереженням близьких міжфазних відстаней ароматичних систем у сусідніх молекулах. Платинові сполуки **24** і **25** проявили сильну зелену ( $\lambda_{\max} = 502$  і 514 нм) та червону ( $\lambda_{\max} = 585$  і 625 нм) фосфоресценцію в розбавленому та концентрованому розчині, відповідно. У твердому стані сполук **24** та **25** наявна одна смуга випромінювання з показниками  $\lambda_{\max} = 600$  та 645 нм, відповідно.<sup>37</sup>

У роботах<sup>48,49</sup> були синтезовані комплекси Pt(II) (сполуки **26-27**, рис.1.6) на базі CF<sub>3</sub>-функціоналізованих тетрадентатних лігандів, що містять піридин-триазольні фрагменти, об'єднані об'ємними функціональними частинами (флуорен, метил- та метокси-заміщений метиленовий місток) розташованими ортогонально відносно металоцентру, що забезпечують цис-розташування координованих фрагментів піридин-триазолу. Даний підхід до дизайну ліганду має зменшити тісні міжмолекулярні взаємодії Pt(II)-Pt(II) та стекінгу ароматичних циклів в кристалічному стані та, водночас, покращити розчинність в органічних розчинниках. За даними рентгеноструктурного аналізу сполука **26** має димер-подібний мотив упаковки в кристалічній структурі з відстанню Pt(II)-Pt(II) 3,759 Å. В розчині дихлорметану сполуки **26** та **27** демонструють інтенсивне синє випромінювання з  $\lambda_{\max} = 452$  та 449 нм з квантовими виходами 60 та 81% відповідно, що вказує на перспективу у використанні цих комплексів як синіх люмінофорів для OLED.

#### 1.4. Каталітичні властивості координаційних сполук Паладію на основі хелатуючих N-N-донорних лігандів у реакціях крос-каплінгу.

Реакції крос-каплінгу, що каталізуються Паладієм, є одними з найбільш широко використовуваних синтетичних методів для утворення зв'язків C-C і C-X (X=гетероатом). Досягнення у цій галузі відзначено Нобелівською премією 2010 року, яка була присуджена видатним хімікам Річарду Хеку, Ей-Ічі Негіші та Акірі Судзукі.<sup>50</sup> Незважаючи на багаточисельні успішні дослідження щодо застосування інших металів (Cu, Ni, Fe), паладієві каталізатори все ще залишаються найбільш затребуваними для цього важливого типу реакцій.

Джерелами паладійвмісного каталізатора можуть бути як прості солі Паладію так і окремо синтезовані комплекси цього металу. В переважній більшості випадків Паладій, що додається в реакцію, є лише прекурсором справжньої активної форми. Шляхи утворення активних видів, на прикладі використання  $PdX_2$  та  $Pd(dba)_2$ , як джерел Pd(II) та Pd(0), зображені на *схемі 1*. Один із підходів полягає у генерації каталізатора *in situ*, тобто розраховані кількості джерела Паладію та ліганду додають безпосередньо в реакційне середовище. Альтернативний підхід полягає у використанні попередньо синтезованих комплексів Паладію на основі бажаних лігандів. Цей підхід може забезпечити кращий контроль співвідношення ліганд : Паладій і, як наслідок, ефективніше генерування активних видів Паладію. Паладій(0) необхідний для сприяння окислювальному приєднанню органічних галогенідів. Джерела Паладію(II) також можна ефективно використовувати в цих реакціях, але у цьому випадку до початку каталітичного циклу має відбутися відновлення частинок Pd(II) до Pd(0). Відновлення може відбуватися в присутності металоорганічних сполук, амінів або спиртів. Прості солі Паладію(II) ( $Pd(OAc)_2$ ,  $PdCl_2$ , тощо) зазвичай використовуються через їх нижчу вартість і вищу стабільність порівняно зі сполуками Pd(0).<sup>51</sup>

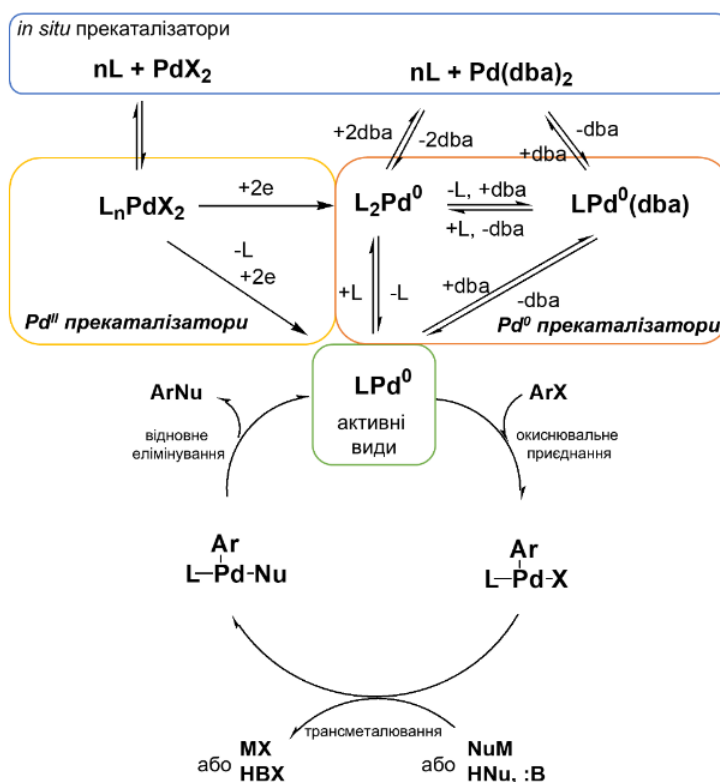


Схема 1. Методи генерування (утворення) активних видів  $LPd(0)$  в каталітичних умовах, на прикладі використання  $PdX_2$  та  $Pd(dba)_2$  як джерел  $Pd(II)$  та  $Pd(0)$ . Взято з роботи <sup>51</sup>

Реакції крос-каплінгу належать до найважливіших методів сучасного органічного синтезу, оскільки відкривають шлях до одностадійного одержання різних арилпохідних з високим виходом та селективністю.<sup>52–56</sup> Продукти реакцій Хека, Сузукі, Хійяма, Стіллі, Соногашири та ін. (схема 2), є структурними фрагментами сполук, що входять в агрохімічні засоби, полімерні або функціональні матеріали та фармацевтичні препарати.<sup>57,58</sup> Широке застосування цих продуктів реакцій є рушійною силою у вдосконаленні та розробці більш ефективних каталітичних систем.

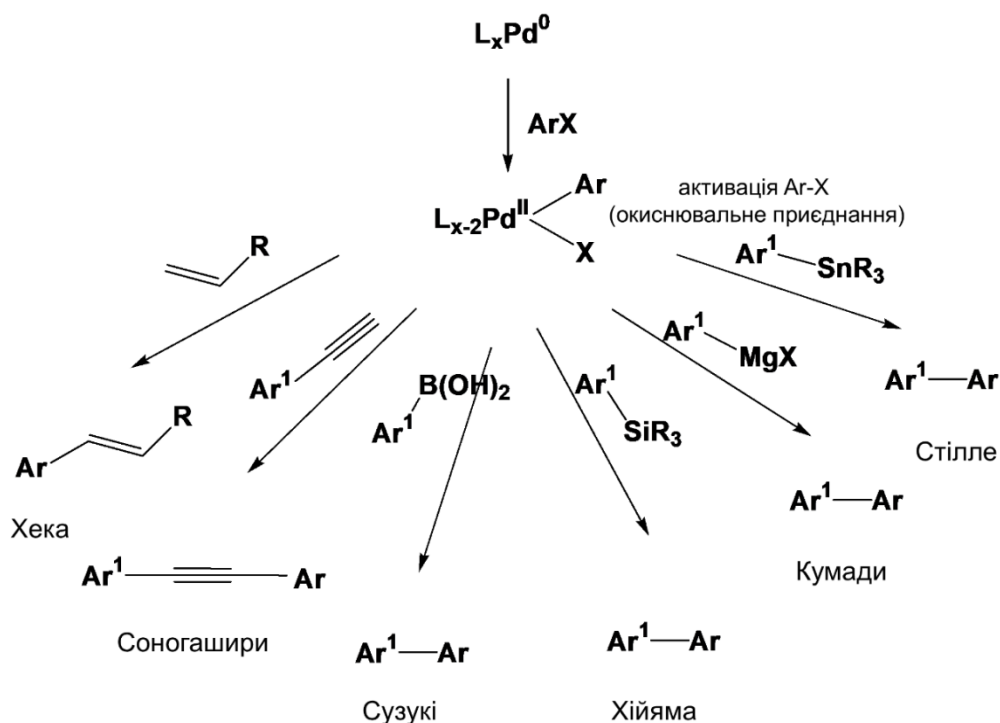


Схема 2. Реакції крос-каплінгу каталізовані Паладієм з ArX як субстратами. Взято з роботи <sup>59</sup>

Наразі Паладій є найбільш використовуваним металом для реакцій крос-каплінгу за рахунок своєї високої активності в умовах низьких концентрацій каталізатора з можливістю, в ряді випадків, його багаторазового використання (можна досягти значення TON  $10^6$ )<sup>60,61</sup> Кількість паладієвих каталізаторів зростає з тенденцією одержання нових сполук, що не містять фосфоровмісні ліганди. Оскільки останні мають суттєві недоліки в екологічному плані, а також токсичності та чутливості до повітря та вологи, що в свою чергу, призводить до утворення шкідливих домішок та деградації каталізатора. На противагу цьому фокус досліджень зміщується на каталітичну активність координаційних сполук Паладію на базі N-донорних лігандів.<sup>59</sup>

Активація хімічного зв'язку C-X (C-I, C-N, C-O, C-H тощо) в основному залежить від природи комплексів Паладію, які використовуються в каталітичних процесах. Активність і стабільність комплексів Паладію значною мірою залежить від геометричних параметрів металокомплексної частки, що, в свою чергу, обумовлюється будовою ліганду. Нещодавно Енгл і Ю

повідомили про важливість молекулярного дизайну лігандів в реакціях крос-каплінгу, каталізованих Pd(II).<sup>62</sup>

Природа та будова ліганду є важливим фактором в каталітичному циклі і відіграє, в багатьох випадках, визначальну роль у каталізі комплексами перехідних металів:

- Координація лігандів змінює структуру та реакційну здатність металевого каталізатора.

- Ліганд змінює енергію активації елементарних стадій каталітичного процесу, тобто має вплив на кінетику, що розширює область дії субстрату в реакції.

- Ліганди можуть впливати на селективність металокомплексних каталізаторів, включаючи хемо-, регіо- та стереоселективність.

- Ліганд регулює розчинність металевих каталізаторів і, як наслідок, може подовжувати термін служби каталізаторів.

Молекулярний дизайн N-донорних лігандів для паладієвих каталізаторів реакцій крос-каплінгу викликає значний інтерес у науковців. За останнє десятиріччя була одержана значна кількість багатообіцяючих результатів у цьому напрямку. Каталітичні системи, що містять N-донорні ліганди були досліджені в широкому спектрі реакцій крос-каплінгу арильних, гетероарильних, електронзбагачених та -дефіцитних, стерично утруднених арилгалогенідів з різними нуклеофілами.<sup>63</sup>

Кавано та колеги<sup>64</sup> отримали транс-бідентатні піридинові комплекси **28a-b** (рис.1.7) взаємодією PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> з транс-1,2-біс(2-піридилетиніл)бензолами в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>65</sup> Обидва комплекси були термічно стабільними та стійкими в присутності кисню та вологи. Комплексні сполуки були застосовані у реакції Хека при взаємодії арилгалогенідів з *трет*-бутилакрилатом у суміші Et<sub>3</sub>N/Bu<sub>3</sub>N при 100 °C. Високу активність

катализатора **28a** (при 0,001 мол.% TON = 79630 для йодобензолу) пояснюють природою хелатуючих лігандів, оскільки за аналогічних умов  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  мав TON лише 4790. Проте катализатор **28a** проявив помірну активність щодо арилбромідів, за винятком 1-бром-4-нітробензолу для якого вихід бажаного продукту виявився кількісним. Цис-комплекс **28c** з 2,2'-біпіридином як хелатуючим лігандом був порівняно менш активним за аналогічних умов реакції.<sup>66</sup> Запропонований механізм каталізу комплексами **28a-b** включає декілька етапів. Спочатку транс-хелатований комплекс Pd(0) (*I*), утворений попередньою активацією комплексу **28a**, при окислювальному приєднанні дає комплекс *II* з транс-конфігурацією. Розкриття хелату *II* відіграє істотну роль при утворенні комплексу *III* після міграційного введення олефіну. Саме перехід від комплексу *II* до комплексу *III* пояснює різницю в реакційній здатності комплексів **28a** і **28c**, оскільки комплекс **28c** із цис-хелатним типом координації ліганду утворює більш стійкий металоцикл, ніж транс-**28a** (схема. рис 1.7).

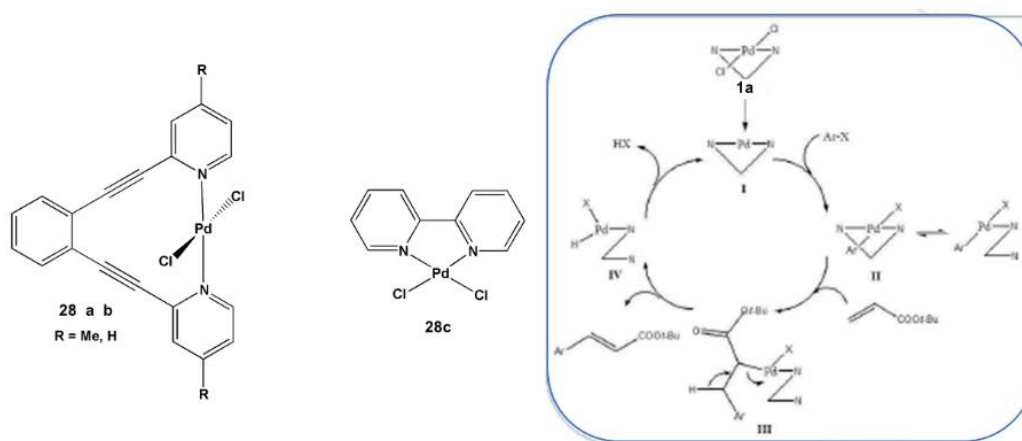


Рисунок 1.7. Каталітично активні комплекси Паладію (**28a-c**) у реакції Хека та запропонований механізм взаємодії комплексів з субстратом. Взято з роботи<sup>64</sup>

У дослідженні Монтоя та колег були модифіковані ліганди піридилпіразолу введенням алкільної або гідроксиалкільної групи в N<sup>1</sup>-положення піразольного циклу, з метою підвищення розчинності результатуючих комплексів, оскільки загальною проблемою лігандів

піридилпіразолу, а також комплексів на їх основі, є низька розчинність в органічних розчинниках.<sup>67</sup> Головним чином це пов'язано через взаємодії  $\pi$ - $\pi$ -стекінгу. Комплекси **29a-k**  $[\text{PdCl}_2(\text{La-k})]$ , що містять  $\text{N}^1$ -заміщені піридилпіразольні ліганди, показали хороші результати для реакції Хека при взаємодії фенілгалогенідів ( $\text{Hal}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) з *t*-бутилакрилатом в суміші розчинників  $\text{Et}_3\text{N}$ , ТВАВ і DMF при  $140^\circ\text{C}$ . Ліганди, що містили гідроксиетильний замісник (**29a** і **29e**), проявили найвищу активність, і навіть у випадку хлорбензолу як галогенарилу. Природу генерованих *in situ* каталізаторів аналізували шляхом приготування комплексів **29a-k** з еквімолярних кількостей  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  та вищезгаданих лігандів в ацетонітрилі за кімнатної температури (рис 1.8).

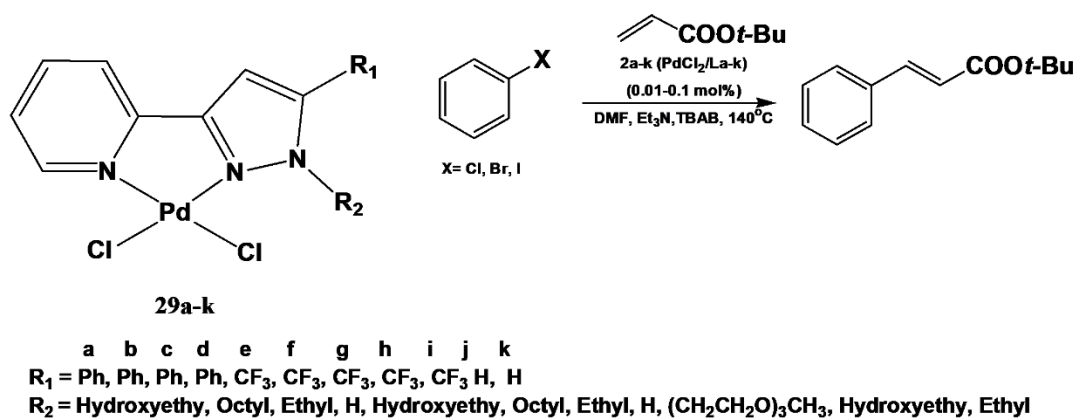


Рисунок 1.8. Каталітично активні комплекси паладію (**29a-k**) утворені *in situ* у реакції Хека

Ванг та ін. одержали водорозчинний іонний піридилімідазольний комплекс Pd(II) для перевірки його каталітичної активності у реакції Судзукі у воді (**30a**, рис. 1.9).<sup>68</sup> Пропонована структура комплексу була підтверджена рентгеноструктурним аналізом, який свідчив про подібний стиль координації Pd, як і у випадку 2,2'-біпіридинів. Спотворена плоско-квадратна геометрія навколо центру Pd(II) утворена двома аніонами хлору і одним піридиліним і одним імідазольним атомами нітрогену. Фактичними реакційноздатними видами є наночасточки ( $\text{PdHCl}$ ), що стабілізовані лігандною системою таким чином, що нітрогеновмісні донорні центри скоординовані з поверхнею  $\text{PdHCl}$ ,

водночас група амонію спрямована в протилежний бік від поверхні PdHЧ, що підтверджувалось ТЕМ-аналізом, тестом краплиною ртуті та експериментом з каталітичною отрутою. Каталітична система **30a** (PdCl<sub>2</sub>/L) показала високу активність в реакції Судзукі для ряду арил бромідів та хлоридів з використанням K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> як основи у воді при 120°C, з виходами реакції до 100% впродовж 1-6 годин. Слід зазначити, що водорозчинний каталізатор **30a** проявив вищу каталітичну активність в порівнянні з відповідним нерозчинним у воді каталізатором.

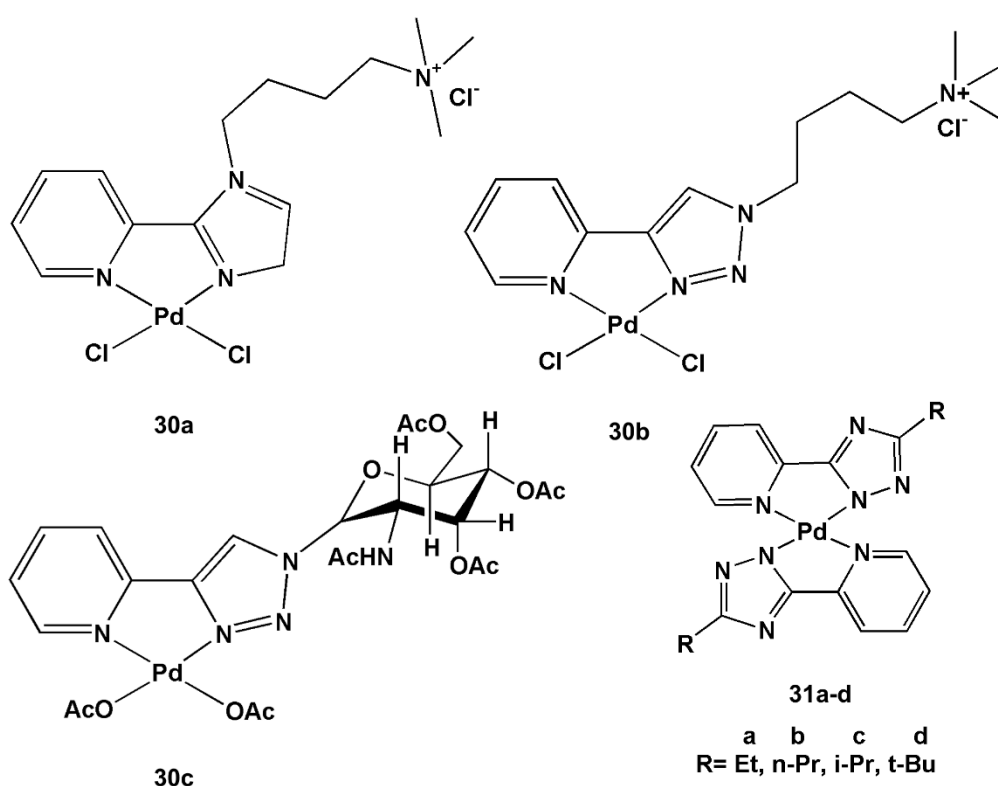


Рисунок 1.9. Каталітично активні комплекси Паладію **30a-c** та **31a-d**.

У наступному дослідженні цієї наукової групи повідомляється про одержання подібного хелатовмісного водорозчинного комплексу Pd(II), на основі піридил-1,2,3-триазолу, що був синтезований клік-реакцією з 2-етинілпіридину з подальшим утворенням комплексної сполуки Паладію (**30b**, рис.1.9).<sup>69</sup> Каталітичну активність комплексу **30b** досліджували у реакціях

Судзукі та Хіяма з арилбромідами як субстратами у воді з використанням  $K_2CO_3$  як основи в присутності ТВАВ при 120 °С.

Жанг та ін. повідомляли про синтез Pd-каталізатора для реакції Хека (**30c**, рис. 2.3) на основі піридил-1,2,3-триазолу, що був модифікований D-глюкозаміном. Реакція полягала у взаємодії різних арилгалогенідів з олефінами за відсутності розчинників при 80°C.<sup>70</sup> В свою чергу функціоналізація лігандних систем D-глюкозаміном є привабливою через дешевизну та легкодоступність цих хіральних каркасів, а також їх використанні як органокаталізаторів в інших органічних перетвореннях.<sup>71</sup> Також наявність взаємодії водневих зв'язків і особлива структура цукрового циклу відіграють важливу роль у запобіганні агрегації металевих НЧ, зберігаючи каталітичну активність сталою. Каталізатор **30c** (у кількостях 0.1 моль %) показав високу активність у реакціях каплінгу гідрокси-, хлоро-, ацетил- та трифторметил-арилгалогенідів з різними олефінами в присутності  $Et_3N$  при 80°C та за відсутності розчинника. Крім того, регенерація каталізатора шляхом простої фільтрації дає можливість повторного його використання ще принаймні шість разів без суттєвого зниження каталітичної активності.

Також Захарченко та колеги вже повідомляли про проведення первинного дослідження каталітичної активності гомолептичних комплексів Паладію(II) на основі функціоналізованих похідних 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридину (**31a-d**, рис 2.3) у реакціях крос-каплінгу Судзукі-Міяура та Анрі.<sup>72</sup> Сполуки ефективно каналізують нітроальдольну (Анрі) реакцію бензальдегіду з нітроетаном у воді, метанолі та етанолі з помітною діастереоселективністю син-ізомеру (син : анти до 81:19). Також сполуки каталізують реакцію крос-сполучення Судзукі-Міяури броманізолу з фенілборною кислотою в присутності основи в умовах мікрохвильового опромінення. Каталітична активність досліджуваних сполук залишилась сталою впродовж п'яти послідовних циклів.

### 1.5. Рідкокристалічні властивості координаційних сполук Паладію(II) на основі хелатуючих N-N-донорних лігандів.

Рідкі кристали вважаються четвертим станом речовини, є анізотропними матеріалами, що демонструють фізичні властивості, які відрізняються від властивостей твердого та рідкого станів. Вони мають велике значення для багатьох галузей, таких як матеріалознавство та нанотехнології. Водночас дослідження металомезогенів – рідких кристалів, що містять в своєму складі іони металів, привертає значну увагу завдяки унікальним властивостям, що можна досягнути поєднанням металу та органічного ліганду. Це поєднання покращує магнітні, спектроскопічні, окисно-відновні та інші властивості, пропонуючи ширший спектр застосувань. Зокрема підсилення певних фізичних властивостей металомезогенів можна досягти за допомогою правильної координаційної геометрії металоцентру. Поєднання металу з плоско-квадратною геометрією та органічної молекули є перспективним для застосування в області оптичних біосенсорів, компонентів високоєфективних органічних світловипромінювальних діодів (OLED), анізотропних органічних напівпровідників (OFET), органічних фотоелектричних пристроїв (OPV).<sup>73</sup>

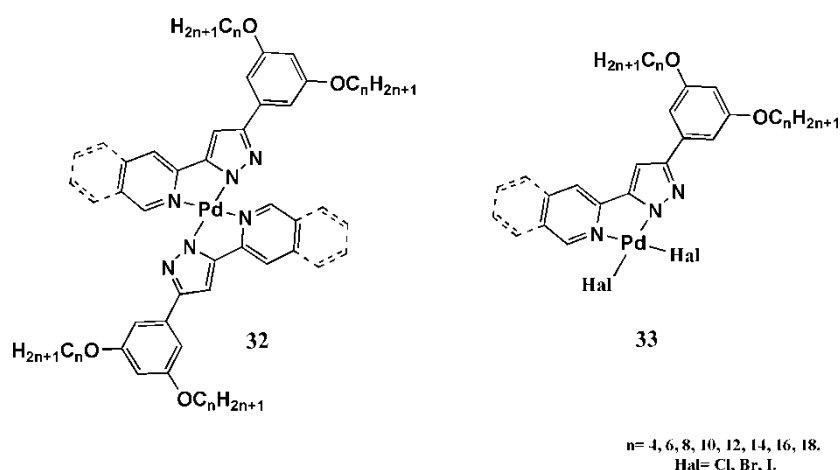


Рисунок 1.10. Серії металомезогенів Паладію(II).

Куерва та колеги одержували серії термотропних металомезогенів Pd(II) на базі функціоналізованих піридин- або ізохінолін-піразолів (сполуки **32** та **33**, рис.1.10) в контексті одержання матеріалів як з найбільш оптимальною температурою утворення мезофази, так і з широким робочим діапазоном

температур рідкокристалічної фази. Стратегія зміни цих параметрів базувалась на варіації будови паладієвих комплексів наступним чином: зміна співвідношення метал-ліганд; зміна довжини алкоксильних замісників; зміна піридинового циклу на ізохіноліновий; варіювання координованих галогенів ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  або  $\text{I}^-$  для сполук **33**); синтез структурно-асиметричних координаційних сполук типу **32** шляхом поєднання у структурі різних лігандів.<sup>74-77</sup>

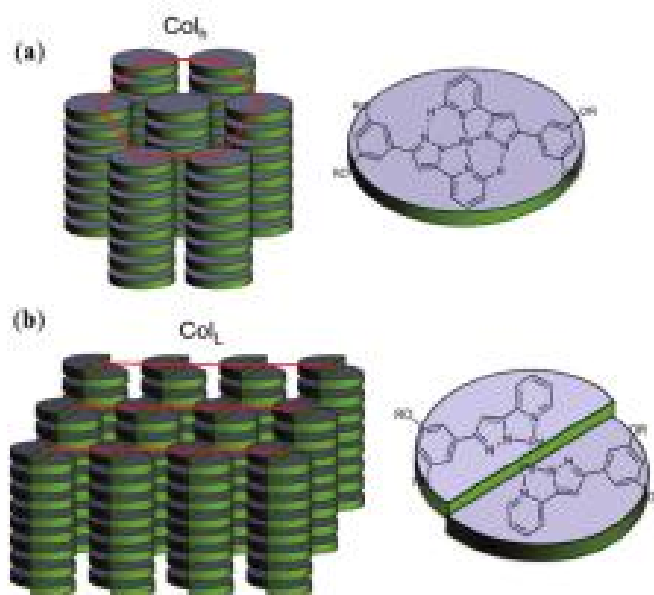
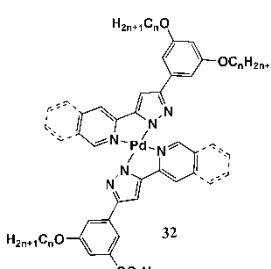
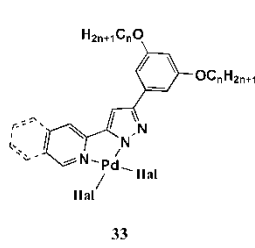


Рисунок 1.11. Схематичне зображення надмолекулярної організації металомезогенів в рідкокристалічному стані: а) гексагональна стовпчата мезофаза, б) ламелярна стовпчата мезофаза. Взято з роботи<sup>74</sup>

Поєднання плоско-квадратної геометрії паладієвого центру з вищезазначеними лігандами сприяє одержанню дископодібних молекул, які можуть самоорганізуватися для утворення стовпчастих мезофаз (рис. 1.11). Функціоналізація лігандів алкоксильними групами також сприяє утворенню цих самозбірок у мезофазі, тобто у рідкокристалічному стані. Не менш важливим для впорядкування комплексів у мезофазі виявилось координаційне оточення навколо металоцентру. Таким чином, було встановлено, що комплекси Паладію(II), одержані з двохкратного надлишку ліганду відносно металу (**32**, рис. 1.10) утворюють гексагональні стовпчасти мезофази ( $\text{Col}_h$ , рис.

1.11, а), в той час як сполуки, що синтезовані еквімолярним співвідношенням ліганду та Паладію (**33**, рис. 1.10) утворюють ламелярні стовпчасті мезофазу ( $Col_L$ , рис. 1.11, b).

Таблиця 1.1. Порівняльна характеристика температур фазових переходів для металомезогенів **32** та **33** (наведено середнє значення для кожної серії комплексів).

	Ліганд	Температура утворення мезофазу, °C (середнє значення)	Температура переходу в ізотропну рідину, °C (середнє значення)	$\Delta$ , °C (середнє значення)
 <p style="text-align: center;">32</p>	Піридин n=4-18	99	226	127
	Ізохінолін n=4-18	107	403	296
	Структурна асиметрія n=4-18	50	375	325
 <p style="text-align: center;">33</p>	Піридин, Cl <sup>-</sup> n=4-18	98	204	106
	Ізохінолін, Cl <sup>-</sup> n=4-18	110	280	170
	Піридин, Br <sup>-</sup> n=12-18	98	169	71
	Ізохінолін, Br <sup>-</sup> ,n=12-18	62.5	190.5	128
	Піридин, I <sup>-</sup> n=12-18	98	151	53
	Ізохінолін, I <sup>-</sup> ,n=12-18	86	156	70

У таблиці 1.1 наведені усереднені значення фазових переходів для металомезогенів **32** та **33** без урахування впливу довжини алкоксигруп. Збільшення довжини алкоксильних ланцюгів передбачувано зменшує температуру утворення мезофазу та її стабільність в ширшому температурному діапазоні, тому доцільно було би проаналізувати саме вплив

на властивості співвідношення метал-ліганд, варіювання галогенів та заміну піридинового циклу на ізохіноліновий (для гомо- та гетеролептичних комплексів).

Зміна співвідношення металу та ліганду (гомолептичні комплекси **32** та **33**) не призвела до значної відмінності температур утворення рідкокристалічного стану серед сполук з тотожними алкоксильними групами (98-110°C). Зміна піридину на ізохінолін у структурі комплексів призвела до одержання сполук з значно ширшим діапазоном стабільності рідкокристалічного стану (~296°C). Задля зменшення температури утворення мезофази були одержані структурно-асиметричні (гетеролептичні) комплекси **32**, для синтезу яких застосували галогенідні комплекси **33**. Застосування структурної асиметрії у проектуванні будови комплексів дозволило, як знизити температури утворення рідкокристалічного стану (50°C), так і розширити діапазон його існування (325°C). Введення в будову асиметричного лігандного оточення впливає на супрамолекулярне впорядкування мезофази за рахунок менших стеричних перешкод між ланцюгами сусідніх молекул та посиленням диполь-дипольних взаємодій між ними.

### **1.6. Супрамолекулярні архітектури побудовані комплексами Паладію(II) на основі N-N-донорних лігандів.**

В останні декілька десятиліть дослідження, що об'єднують галузі супрамолекулярної та координаційної хімії не втрачають своєї актуальності. Широкий спектр металосупрамолекулярних архітектур (металомакроцикли, гелікати, кліткоподібні молекули) легко можуть бути отримані шляхом комбінації лігандів та «вільних» або «захищених» іонів металів. Загалом поєднання лігандів зі специфічними дизайнами каркасів та перехідних металів з різною координаційною геометрією дозволяє легко функціоналізувати результуючу супрамолекулярну координаційну архітектуру потрібного розміру. Методи, які використовують для одержання макроциклічних

координаційних сполук, придатні для багатьох іонів перехідних металів, таких як Паладій(II), Купрум(II), Ферум(II), Цинк(II), Кобальт(III), Платина(II), лантаноїдів тощо.<sup>78</sup>

Зазвичай металосупрамолекулярні архітектури використовують як синтетичні аналоги білків та ферментів для їх імітації. Тривимірні металомакроцикли демонструють подібні до біологічних моделей властивості, як, наприклад, молекулярне розпізнавання та каталітична активність. Водночас спроможність металосупрамолекулярних архітектур зв'язувати різного роду субстрати відкриває шлях до застосування цих сполук у каталізі, транспортуванні ліків, у галузі очистки навколишнього середовища від забрудників та як носіїв для зберігання невеликих молекул.<sup>78</sup>

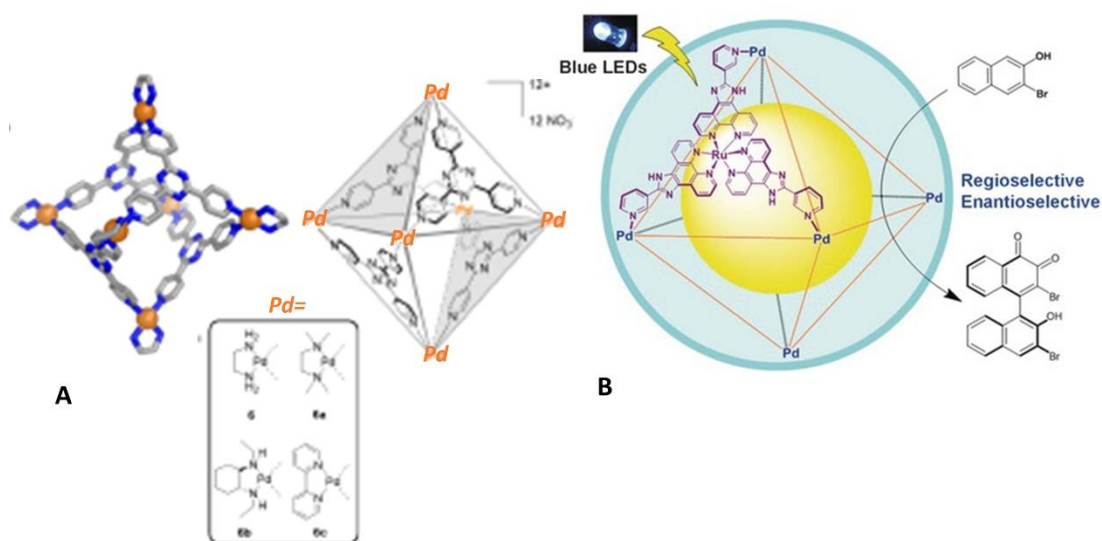


Рисунок 1.12. Поліядерні системи що були використані як фотокаталізатори органічних реакцій: (А) паладієвмісний супрамолекулярний октаедр та (В) Pd(II)-Ru(II) біметалічна система на основі похідних фенантролінімідазолів.<sup>79,80</sup>

Фуджіта та колеги одержали водорозчинний супрамолекулярний октаедр на основі шести іонів паладію(II), з'єднаних жорсткими тридентатними тріс-(4-піридил)-1,3,5-триазиновими лігандами, та які додатково координовані

бідентатними N,N-донорними лігандами (2,2-дипіридил, етилендіамін, тощо) як «блокуючими» одиницями, щоб унеможливити утворення координаційного полімеру. Отримана супрамолекулярна кліткоподібна структура показала високу здатність до фотоокиснення інкапсульованих циклічних алканів та адамантанів до відповідних спиртів та гідропероксидів (рис. 1.12, А).<sup>79</sup>

Гуо та колеги використовували комплекс Ru(II) на основі похідних фенантролінімідазолу (рис. 1.12, В) для одержання нанорозмірного реактору, оскільки подібні моноядерні рутенієві комплекси зарекомендували себе як ефективні фотокаталізатори. Рутенійвмісні металоліганди (відповідні комплекси Рутенію(II) ) в поєднанні з іонами Pd(II) утворили супрамолекулярний октаедр. Отримана супрамолекулярна клітка показала активність у фотоіндукованих реакціях 3-нафтолів з гостьовими молекулами.<sup>82</sup> Окрім використання як нанореакторів для реакцій синтезу органічних сполук, колективом цієї ж наукової групи була показана здатність супрамолекулярної клітки на основі Pd(II)-Ru(II) до фотохімічної генерації H<sub>2</sub>.<sup>81</sup>

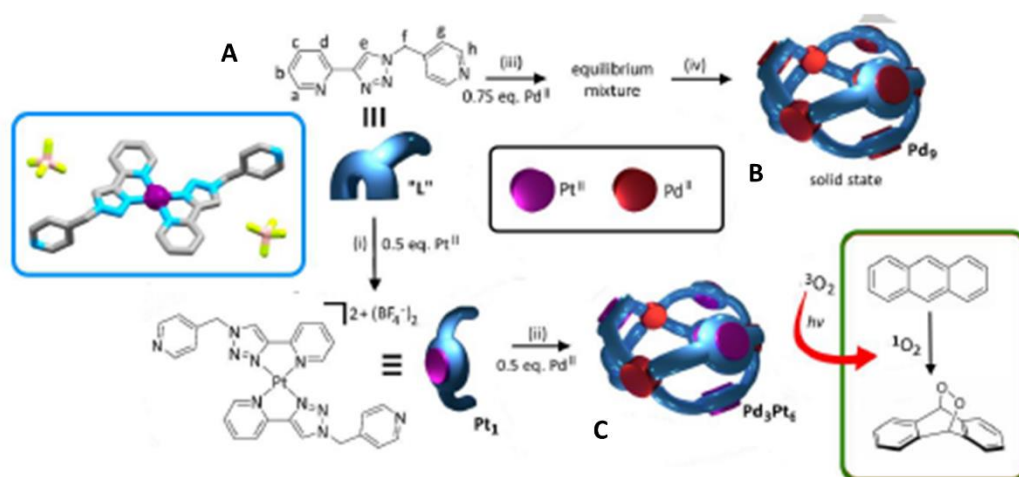


Рисунок 1.13. Схема синтезу (А) та модельне зображення (В, С) паладіє- та платиновмісних супрамолекул, що проявляють фотокаталітичну активність реакцій окислення антрацену.<sup>82</sup>

Престон та колеги розробили методику синтезу гетерометалічних металсупрамолекулярних систем на основі іонів Pd(II) та комплексу

Платини(II) з (1-(піридин-4-метил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-іл)-піридином як металоліганду. 2-піридил-1,2,3-триазольний фрагмент ліганду забезпечив бідентатно-хелатну координацію Платини(II) по типу «голова-хвіст» навколо плоско-квадратних іонів Pt(II) (рис 1.13, А). 4-піридилна група в 3-му положенні 1,2,3-триазолу, що відокремлена додатковою метиленовою групою (для надання системі напівгнучкості) виконує роль додаткового донорного центру для координації іону Pd(II). Цим підходом вдалось синтезувати дві нові металосупрамолекулярні системи Pd<sub>3</sub>Pt<sub>6</sub> та Pd<sub>9</sub> у формі "пончика" (рис. 1.13, В та С). Одержані супрамолекули виявили високу фотостабільність та зарекомендували себе не тільки як молекулярний контейнер для похідних антрацену, але і як фотокаталізатор окиснення антраценів в ендопероксиди.<sup>82</sup>

### 1.7. Висновки до огляду літератури

1. Літературний огляд містить основні напрямки досліджень координаційних сполук металів платинової групи, зокрема Паладію(II), на базі хелатуючих Нітроген-вмісних лігандів. Було розглянуто основні напрямки їх використання, зокрема як функціональних матеріалів (люмінесцентні, рідкокристалічні) та активних сполук медицини або каталізу.

2. Описано основні підходи до синтезу та таутомерні властивості похідних 1,2,4-триазолу та наведено приклади застосування сполук, що містять 1,2,4-триазольний фрагмент в медицині та координаційній хімії.

3. Розглянуто координаційні сполуки перехідних металів (Pt(II), Pd(II), Ru(II) ) на основі функціоналізованих 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридинів та описано напрямки їх досліджень, серед яких люмінесцентні властивості, протиракова та каталітична активності.

4. Описано основні тенденції в дизайні хелатуючих Нітрогено-вмісних лігандних систем для одержання координаційних сполук Паладію(II) різного складу. Підходи до конструювання лігандів були розглянуті з точки зору таких

основних сфер застосування паладієвих комплексів, як каталіз та функціональні матеріали, зокрема рідкокристалічні та супрамолекулярні комплекси.

5. Показано, що похідні 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину можуть бути використані як невеликі полідентатні ліганди для одержання координаційних сполук Паладію(II) різного складу, в той час як їх функціоналізація замісниками різної природи може бути шляхом впливу на властивості даних сполук, і, як наслідок, на перспективу розширення спектру їх застосувань.

### 1.8. Постановка задачі дослідження

1. Синтезувати ряд функціоналізованих похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину з варіацією замісника в С<sup>3</sup>-положенні 1,2,4-триазольного циклу та встановити найоптимальніші синтетичні шляхи для введення замісників різної природи у гетероцикл.

2. Визначити співвідношення таутомерних форм одержаних похідних 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридину, що існують в розчині DMSO-*d*<sub>6</sub> та/або DMF-*d*<sub>7</sub> за допомогою одно- та двовимірних ЯМР-експериментів.

3. Синтезувати ряди координаційних сполук Паладію(II) на базі одержаних функціоналізованих похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину різного складу метал : ліганд, а саме 1 : 1, 1 : 2, 4 : 4.

4. Відштовхуючись від вже описаної методики синтезу тетраядерного комплексу на основі етил 2-[5-(піридин-2-іл)-1*H*-1,2,4-триазол-3-іл]ацетатату<sup>83</sup>, оптимізувати методику синтезу тетраядерних комплексів Паладію(II) для ширшого ряду лігандів та досягнути кращих виходів цільових сполук.

5. Встановити структуру представників паладієвих комплексів складу метал : ліганд 1 : 1, 1 : 2, 4 : 4, та охарактеризувати їх методами ЯМР, ІЧ спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

6. Провести первинний скринінг каталітичної активності одержаних комплексів Паладію(II) у реакції крос-каплінгу.

## **РОЗДІЛ 2: ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОХІДНИХ 2-(1*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ)ПРИДИНУ ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II) НА ЇХ ОСНОВІ**

### **2.1. Вихідні речовини**

Під час проведення експериментальних робіт були використані органічні розчинники: метанол (“ЧДА”), етанол (“ЧДА”), *n*-бутанол (“ЧДА”), *n*-октанол (“ЧДА”), ацетонітрил (“ЧДА”), хлороформ (“ЧДА”), хлористий метилен (“ЧДА”), диметилформамід (“ЧДА”), дифеніловий етер (“ЧДА”), метил-трет-бутиловий етер (“ЧДА”), бензол (“ЧДА”), *m*-ксилол (“ЧДА”). При необхідності розчинники було зневоднено за стандартними методиками та додатково очищено перегонкою.

Вихідними сполуками, що використовувались в органічному синтезі, були: піколінова кислота (“ЧДА”), 2-ціанопіридин (“ЧДА”), етилціанформіат (“ЧДА”), етилціанацетат (“ЧДА”), метилціанацетат (“ЧДА”), етилціанпропаноат (“ЧДА”), етилціанбутаноат (“ЧДА”), гексанова кислота (“ЧДА”), октанова кислота (“ЧДА”), деканова кислота (“ЧДА”), додеканова кислота (“ЧДА”), метилйодид (“ЧДА”), метилат натрію (“ЧДА”), ацетилхлорид (“Ч”), гідразин гідрат (“Ч”), триетиламін (“Ч”), хлорид натрію (“Ч”), гідрокарбонат натрію (“Ч”).

Естери та гідразиди піколінової кислоти та карбонових кислот були одержані за стандартними методиками.<sup>84,85</sup>

Гідрохлориди відповідних моноіміноестерів були одержані за стандартними методиками.<sup>86,87</sup>

При одержанні координаційних сполук, як вихідну речовину, використовували сіль: PdCl<sub>2</sub> (“Aldrich”).

## 2.2. Фізичні методи дослідження

**ІЧ-спектроскопічне** дослідження синтезованих сполук проводилося на приладі “Spektrum BX Perkin Elmer” в діапазоні 400–4000 см<sup>-1</sup> з використанням таблеток KBr.

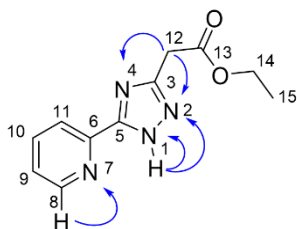
**ЯМР-спектроскопічне дослідження.** ЯМР-спектри отриманих сполук були записані на Bruker Avance III HD 300 MHz (7.04 T), 500 MHz (11.7 T) та 600 MHz (14.0 T) ЯМР спектрометрах обладнаних з BBFO probe (300 and 500 MHz) та QCI-P CryoProbe™ (600 MHz). Використовували такі робочі частоти: 400/500.13 MHz для <sup>1</sup>H, 125.7 MHz для <sup>13</sup>C, 50.68 MHz для <sup>15</sup>N. Як розчинники були використані DMF-*d*<sub>7</sub>, DMSO-*d*<sub>6</sub> та CDCl<sub>3</sub>. Зразки для ЯМР досліджень були приготувані шляхом розчинення 15 мг досліджуваного ліганду в 0.6 мл в відповідному дейтерованому розчиннику. Еталоном для віднесення сигналів лігандів для <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C був TMS. Рідкий NH<sub>3</sub> при 25 °C використовували як зовнішній стандарт для <sup>15</sup>N спектрів. <sup>15</sup>N ЯМР дані були отримані через послідовність чотирьох імпульсів <sup>1</sup>H,<sup>15</sup>N HMQC оптимізовані для <sup>n</sup>J(<sup>15</sup>N,<sup>1</sup>H) = 15 або 10 Hz без <sup>1</sup>H декаплінгу використовуючи компресійне вимірювання (25% NUS). Стандартне програмне забезпечення (Topspin 3.5 р1 6 та MestReNova<sup>98</sup>) було використано для отримання та обробки 1D та 2D ЯМР спектрів. Хімічні зсуви ( $\delta$ ) подані у мільйонних частинках (м.ч., ppm). Піки описані, як синглети (s), уширений синглет (bs), дублети (d), триплети (t), квартети (q), уширений квартет (bq), секстет (sex), квінтети (quin) та мультиплети (m).

**Елементний аналіз** синтезованих сполук був виконаний на CHN-аналізаторі фірми “Carlo Erba”.

**LC-MS спектри** лігандів реєстрували на високопродуктивному рідинному хроматограмі Agilent 1100, оснащений діодною матрицею з масовим селективним детектором Agilent LC; Метод іонізації – електроспрей (ESI).

**Рентгеноструктурний аналіз.** Рентгеноструктурне дослідження монокристалів проведено при температурі 296 К на дифрактометрі Bruker Apex II CCD. При зйомці структури комплексів використовували Mo K $\alpha$ -лінії (довжина хвилі 0,71073 Å). Структура сполук вирішена прямим методом і уточнена повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх неводневих атомів з використанням програмного забезпечення CRYSTALS. Близько 50% атомів водню локалізовані з різницевого синтезу Фур'є, решта задавалися геометрично.

### 2.3. Методики синтезу функціоналізованих 2-(1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридинів.



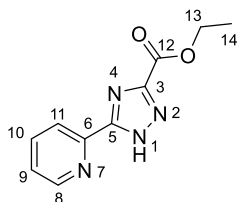
*Етил*

*2-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-*

*іл]ацетат (HL<sup>1</sup>).* До розчину соди 5,14 г (0,06 моль) в 50 мл води, при перемішуванні, присипали порціями гідрохлорид етилового моноіміноестеру маленової кислоти 10 г (0,51 моль). Після повного виділення газу осад відфільтровували та екстрагували хлористим метиленом. Органічну фракцію упарювали. Далі етиловий моноіміноестер маленової кислоти розчиняли в етанолі та, при перемішуванні, додавали гідрозид піколінової кислоти. Суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником 24 години. Розчин упарювали та перекристалізували з ацетонітрилу. Вихід 84%.  $T_{\text{пл}}$  152°C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 13.52 (1H, s), 8.78 (1H, d), 8.23 (1H, d), 7.86 (1H, t), 7.41 (1H, t), 4.22 (2H, q), 3.92 (2H, s), 1.28 (3H, t).  $\text{IЧ}$  (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 2978, 2670, 1857, 1739, 1595, 1470, 1411, 1319, 1188, 1070, 992, 893, 749, 481. *Теоретично*

розраховано для  $C_{11}H_{12}N_4O_2$ , %: C, 56.89; H, 5.21; N, 24.12. Знайдено, %: C, 56.87; H, 5.19; N, 24.15. LCMS[ESI<sup>+</sup>] знайдено (розраховано) для  $[M+H]^+$ : m/z 233.0 (233.0); R<sub>f</sub> = 0.823 хв. <sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, DMF-d<sub>7</sub>, T = 25 °C) δ м.ч.: 14.60 (bs, 1H, H1B), 8.72 (ddd, <sup>3</sup>J = 4.8, <sup>4</sup>J = 1.7, <sup>5</sup>J = 1.0 Hz, 1H, H8B), 8.13 (dt, <sup>3</sup>J = 7.6, <sup>4</sup>J = <sup>5</sup>J = 1.0 Hz, 1H, H11B), 8.02 (td, <sup>3</sup>J = 7.6, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H10B), 7.52 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.6, 4.8, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 1H, H9B), 4.17 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, H14B), 3.91 (s, 2H, H12B), 1.23 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, H15B). <sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, DMF-d<sub>7</sub>, T = -63 °C) δ м.ч.: 15.37 (bs, 0.93H, H1B), 14.83 (bs, 0.06H, H2A), 14.34 (bs, 0.01H, H4C), 8.80 (bd, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 1H, H8B), 8.72 (bs, 1H, H8A), 8.15 (bd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, H11B), 8.14 (bs, 1H, H11A), 8.09 (bt, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, H10B), 8.0 (bs, 1H, H10A), 7.61 (bdd, <sup>3</sup>J = 7.6, 4.1 Hz, 1H, H9B), 7.50 (bs, 1H, H9A), 4.25 (bs, 2H, H12A), 4.11 (bq, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, H14B, H14A), 3.99 (s, 2H, H12B), 1.20 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, H15B). <sup>13</sup>C NMR (125.76 MHz, DMF-d<sub>7</sub>, T = -63 °C) δ м.ч.: 170.54 (C13B), 158.97 (C3B), 155.05 (C5B), 150.38 (C8B), 146.62 (C6B), 138.38 (C10B), 125.56 (C9B), 121.46 (C11B), 61.24 (C14B), 34.38 (C12B), 13.91 (C15B). <sup>15</sup>N NMR (50.68 MHz, DMF-d<sub>7</sub>, T = -63 °C) δ м.ч.: -75.5 (N7B), -88.4 (N2B), -131.5 (N4B), -165.4 (d, <sup>1</sup>J = 105.2 Hz, N2A), -171.8 (d, <sup>1</sup>J = 105.8 Hz, N1B). <sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, T = 17 °C) δ м.ч.: 14.63 (bs, 0.80H, H1B), 14.11 (bs, 0.17H, H2A), 13.79 (bs, 0.03H, H4C), 8.70 (bddd, <sup>3</sup>J = 4.5, <sup>4</sup>J = 1.7, <sup>5</sup>J = 1.0 Hz, 1H, H8B), 8.67 (bd, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 1H, H8C), 8.63 (bd, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, 1H, H8A), 8.04 (dt, <sup>3</sup>J = 7.3, <sup>4</sup>J = <sup>5</sup>J = 1.0 Hz, 1H, H11B, H11C), 8.02 (bd, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H, H11A), 7.98 (td, <sup>3</sup>J = 7.3, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H10B, H10C), 7.88 (bt, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1H, H10A), 7.53 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.3, 4.5, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 1H, H9B), 7.50 (bdd, <sup>3</sup>J = 7.0, 4.4 Hz, 1H, H9C), 7.40 (bdd, <sup>3</sup>J = 7.4, 4.4 Hz, 1H, H9A), 4.14 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, H14A), 4.11 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, H14B, H14C), 3.98 (bs, 2H, H12A), 3.92 (bs, 2H, H12C), 3.80 (s, 2H, H12B), 1.20 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, H15A), 1.19 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, H15B, H15C). <sup>13</sup>C NMR (125.76 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, T = 17 °C) δ м.ч.: 169.48 (C13B), 169.31 (C13B), 161.14 (C3A), 158.04 (C3B), 154.24 (C5B), 150.77 (C6A), 149.94 (C5A), 149.64 (C8B), 149.57 (C8A), 146.15 (C6B), 137.94 (C10B), 136.96 (C10A), 125.14 (C9B), 123.84 (C9A), 121.49 (C11A), 121.27 (C11B), 61.08 (C14A), 60.59

(C14B), 34.36 (C12B), 31.31 (C12A), 14.11 (C15B), 14.08 (C15A).  $^{15}\text{N}$  NMR (50.68 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 20$  °C)  $\delta$  м.ч.: -74.5 (N7B), -88.6 (N2B), -89.0 (N1A), -129.2 (N4A), -131.2 (N4B), -164.8 (d,  $^1J = 103.3$  Hz, N2A), -170.7 (d,  $^1J = 105.2$  Hz, N1B).

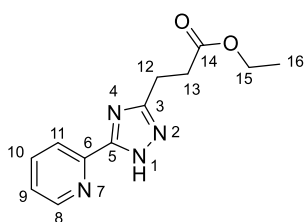


**Етил 5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-карбоксилат**

**(HL<sup>2</sup>).** До 250 мл етилового спирту, при перемішуванні, присипали 5,45 г (0,03 моль) гідрохлориду етилового моноіміноестеру щавлевої кислоти, після чого приливали 4,41 мл (0,0315 моль) триетиламіну та додавали 4,11 г (0,03 моль) гідразиду піколінової кислоти. Одержану суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником 12 годин. При розчиненні реагентів випадав осад амідразону, який відфільтровували та циклізували в 150 мл дифенілового ефіру, нагріваючи реакційну суміш до 230°C. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури, приливали 100 мл бензолу та залишали перемішуватись 30 хв, осад фільтрували та перекристалізували з бензолу. Вихід 80%.  $T_{\text{пл}}$  158°C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 14.09 (1H, s), 8.78 (1H, d), 8.39 (1H, d), 7.94 (1H, t), 7.49 (1H, t), 4.53 (2H, q), 1.45 (3H, t). **ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ :** 3182, 2985, 1733, 1446, 1209, 1152, 996. **Теоретично розраховано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ , %:** C, 55.04; H, 4.62; N, 25.68. **Знайдено, %:** C, 55.03; H, 4.64; N, 25.67. **LCMS[ESI<sup>+</sup>] знайдено (розраховано) для  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :** m/z 219.20 (219.20);  $R_t = 0.722$  хв.  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63$  °C)  $\delta$  м.ч.: 16.39 (bs, 0.01H, H2A), 16.24 (bs, 0.99H, H1B), 8.81 (bd,  $^3J = 4.5$  Hz, 1H, H8B), 8.73 (bs, 1H, H8A), 8.18 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H11B, H11A), 8.10 (bt,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H10B, H10A), 7.63 (bdd,  $^3J = 7.6, 4.5$  Hz, 1H, H9B), 7.52 (bs, 1H, H9A), 4.34 (bq,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H14B, H14A), 1.30 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, H15B, H15A).  $^{13}\text{C}$  NMR (125.76 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63$  °C)  $\delta$  м.ч.: 159.73 (C12B), 155.24 (C5B), 154.73 (C3B), 149.91 (C8B), 145.40 (C6B), 138.01 (C10B), 125.50 (C9B), 121.16 (C11B),

61.12 (C13B), 13.29 (C14B).  $^{15}\text{N}$  NMR (50.68 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63$  °C)  $\delta$  м.ч.: -73.0 (N2B), -75.0 (N7B), -164.8 (d,  $^1J = 103.4$  Hz, N1B).  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 17$  °C)  $\delta$  м.ч.: 15.43 (bs, 1H, H1B), 8.74 (bd,  $^3J = 4.5$  Hz, 1H, H8B), 8.14 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H11B), 8.03 (bt,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H10B), 7.58 (bdd,  $^3J = 7.6, 4.5$  Hz, 1H, H9B), 4.36 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H13B), 1.33 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, H14B).  $^{13}\text{C}$  NMR (125.76 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 17$  °C)  $\delta$  м.ч.: 159.77 (C12B), 155.10 (C5B), 154.72 (C3B), 149.74 (C8B), 145.57 (C6B), 138.15 (C10B), 125.71 (C9B), 121.68 (C11B), 61.09 (C13B), 14.68 (C14B).  $^{15}\text{N}$  NMR (50.68 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 17$  °C)  $\delta$  м.ч.: -73.0 (N2B), -73.7 (N7B), -164.2 (d,  $^1J = 109.8$  Hz, N1B).

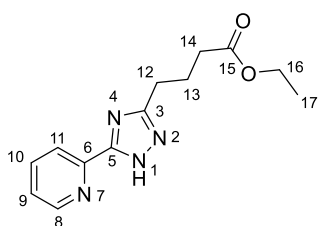
**Етил 3-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]пропаноат (HL<sup>3</sup>) та етил 4-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]бутаноат (HL<sup>4</sup>).** До 250 мл етилового спирту, при перемішуванні, присипали 0,03 моль гідрохлориду відповідного моноіміноестеру (гідрохлорид етилового моноіміноестеру бутадіонової 6,29 г або глутарової кислоти 6,71 г), потім приливали 4,41 мл (0,0315 моль) триетиламіну та додавали 4,11 г (0,03 моль) гідразиду піколінової кислоти. Одержану суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником 24 години. Розчин упарювали, сухий залишок вимішували у воді, одержаний осад відфільтровували та перекристалізували з ацетонітрилу.



**(HL<sup>3</sup>):** Вихід 66%.  $T_{\text{пл}}$  134°C.  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 12.55 (1H, s), 8.73 (1H, d), 8.16 (1H, d), 7.84 (1H, t), 7.38 (1H, t), 4.18 (2H, q), 3.18 (2H, t), 2.87 (2H, t), 1.26 (3H, t). **ІЧ (табл. KBr);**  $\text{cm}^{-1}$ : 3142, 2985, 2847, 1739, 1608, 1490, 1385, 1267, 1195, 1155, 1031, 795, 716, 526. **Теоретично розраховано для C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, %:** C, 58.53; H, 5.73; N, 22.75. **Знайдено, %:** C, 58.51; H, 5.76; N, 22.74. **LCMS[ESI<sup>+</sup>] знайдено (розраховано) для [M+H]<sup>+</sup>:** m/z 247.20 (247.20);  $R_t = 0.86$  хв.  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = 17$  °C)  $\delta$  м.ч.:

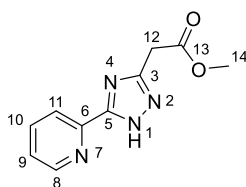
14.56 (bs, 0.73H, H1B), 14.07 (bs, 0.24H, H2A), 13.65 (bs, 0.03H, H4C), 8.70 (bd,  $^3J = 3.6$  Hz, 1H, H8), 8.12 (bdt,  $^3J = 7.8$ ,  $^4J = ^5J = 1$  Hz, 1H, H11), 8.01 (bs, 1H, H10), 7.51 (bs, 1H, H9), 4.11 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H15), 3.06 (bs, 2H, H13), 2.86 (bs, 2H, H12), 1.20 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, H16).  $^{15}\text{N NMR}$  (50.68 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = 17$  °C)  $\delta$  m.u.: -74.3 (N7B), -174.5 (d,  $^1J = 119.0$  Hz, N1B).  $^1\text{H NMR}$  (500.13 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63$  °C)  $\delta$  m.u.: 15.13 (bs, 0.82H, H1B), 14.56 (bs, 0.17H, H2A), 14.24 (bs, 0.01H, H4C), 8.76 (bd,  $^3J = 4.1$  Hz, 1H, H8A), 8.75 (bd,  $^3J = 4.5$  Hz, 1H, H8B), 8.72 (bd,  $^3J = 4.5$  Hz, 1H, H8C), 8.11 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H11B,H11C), 8.09 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H11A), 8.05 (bt,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H10B), 8.02 (bt,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H10C), 7.94 (bt,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H10A), 7.55 (bdd,  $^3J = 7.6$ , 4.5 Hz, 1H, H9B), 7.51 (bdd,  $^3J = 7.6$ , 4.5 Hz, 1H, H9C), 7.44 (bdd,  $^3J = 7.6$ , 4.1 Hz, 1H, H9A), 4.00 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H15B,H15C), 3.97 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H15A), 3.13 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, H13C), 3.09 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, H13A), 2.98 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 2H, H13B), 2.97 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, H12A), 2.86 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 2H, H12B), 2.73 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, H12C), 1.13 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, H16B,H16C), 1.11 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, H16A).  $^{13}\text{C NMR}$  (125.76 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63$  °C)  $\delta$  m.u.: 173.61 (C14B), 173.25 (C14A), 164.30 (C3B), 162.27 (C3A), 157.95 (C5A), 155.29 (C5B), 151.35 (C6A), 150.98 (C8B), 150.61 (C8A), 147.42 (C6B), 138.96 (C10B), 138.07 (C10A), 126.04 (C9B), 124.88 (C9A), 122.45 (C11A), 122.01 (C11B), 61.29 (C15A), 61.12 (C15B), 31.90 (C13B), 31.46 (C13A), 24.10 (C12B), 22.02 (C12A), 14.56 (C16B), 14.52 (C16A).  $^{15}\text{N NMR}$  (50.68 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63$  °C)  $\delta$  m.u.: -69.7 (N7A), -75.5 (N7B), -91.8 (N1A), -93.4 (N2B), -168.2 (d,  $^1J = 102.9$  Hz, N1A), -173.6 (d,  $^1J = 104.5$  Hz, N1B).  $^1\text{H NMR}$  (500.13 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 20$  °C)  $\delta$  m.u.: 14.40 (bs, 0.67H, H1B), 13.89 (bs, 0.30H, H2A), 13.61 (bs, 0.03H, H4C), 8.68 (bd,  $^3J = 4.3$  Hz, 1H, H8B,H8C), 8.62 (bs, 1H, H8A), 8.12 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H11C), 8.03 (bd,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, H11B), 8.02 (bd,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, H11A), 7.97 (bt,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, H10B,H10C), 7.86 (bt,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, H10A), 7.51 (bdd,  $^3J = 7.8$ , 4.3 Hz, 1H, H9B,H9C), 7.39 (bdd,  $^3J = 7.8$ , 4.5 Hz, 1H, H9A), 4.06 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H15), 3.02 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, H12A), 2.94 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, H12B, H12C), 2.83 (bt,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, H13A), 2.76 (bt,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, H13B, H13C), 1.17 (t,  $^3J = 7.1$  Hz,

3H, H16).  $^{13}\text{C NMR}$  (125.76 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 172.15 (C14B), 171.72 (C14A), 162.92 (C3B), 160.92 (C5A), 156.31 (C3A), 154.61 (C3C), 153.87 (C5B), 150.14 (C6A), 149.55 (C8B), 149.46 (C8A), 146.33 (C6B), 137.81 (C10B), 136.85 (C10A), 124.94 (C9B), 123.65 (C9A), 121.43 (C11A), 121.13 (C11B), 120.64 (C11C), 60.09 (C15A), 59.87 (C15B), 31.66 (C13B), 31.09 (C13A), 23.28 (C12B), 21.22 (C12A), 14.11 (C16B), 14.08 (C16A).  $^{15}\text{N NMR}$  (50.68 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: -73.6 (N7A), -74.3 (N7B), -91.0 (N1A), -92.6 (N2B), -167.8 (d,  $^1J = 102.4$  Hz, N2A), -172.6 (d,  $^1J = 104.6$  Hz, N1B).



(**HL<sup>4</sup>**): Вихід 63%.  $T_{\text{пл}}$  114 $^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 12.72 (1H, s), 8.74 (1H, d), 8.20 (1H, d), 7.86 (1H, t), 7.39 (1H, t), 4.14 (2H, q), 2.91 (2H, t), 2.45 (2H, t), 2.17 (2H, m), 1.26 (3H, t). **ІЧ** (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 2945, 2808, 1732, 1595, 1451, 1379, 1300, 1182, 1058, 802, 736, 428. **Теоретично розраховано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ , %:** C, 59.99; H, 6.20; N, 21.52. **Знайдено, %:** C, 60.01; H, 6.21; N, 21.54. **LCMS[ESI<sup>+</sup>]** знайдено (розраховано) для  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : m/z 261.20 (261.20);  $R_t = 0.906$  хв.  $^1\text{H NMR}$  (500.13 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 17\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 14.41 (bs, 0.62H, H1B), 13.89 (bs, 0.34H, H2A), 13.63 (bs, 0.04H, H4C), 8.68 (bd,  $^3J = 4.0$  Hz, 1H, H8B), 8.62 (bs, 1H, H8A), 8.12 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H11C), 8.04 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H11B), 8.02 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H11A), 7.97 (bt,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H10B), 7.87 (bt,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H10A), 7.50 (bdd,  $^3J = 7.6, 4.0$  Hz, 1H, H9B), 7.39 (bs, 1H, H9A), 4.05 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H16), 2.80 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, H12A), 2.78 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H12C), 2.70 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H12B), 2.39 (bt,  $^3J = 7.1$  Hz, 4H, H14A, H14B), 2.37 (bt,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H14C), 1.98 (qui,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, H13A), 1.95 (qui,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H13B), 1.93 (qui,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H13C), 1.17 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, H17).  $^{13}\text{C NMR}$  (125.76 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 17\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 172.72 (C15B), 172.50 (C15A), 163.57 (C3B), 161.05 (C5A), 156.89 (C3A), 154.54 (C3C), 153.86 (C5B), 150.20 (C6A), 149.56 (C8B), 149.49 (C8A), 146.40 (C6B),

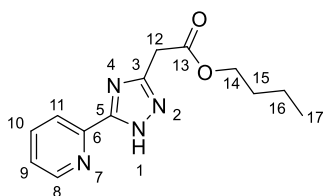
137.82 (C10B), 136.88 (C10A), 124.94 (C9B), 123.66 (C9A), 121.45 (C11A), 121.17 (C11B), 120.01 (C11C), 59.85 (C16A), 59.80 (C16B), 32.91 (C14B), 32.73 (C14A), 27.04 (C12B), 24.97 (C12A), 23.24 (C13B), 22.73 (C13C), 22.66 (C13A), 14.15 (C17).  $^{15}\text{N}$  NMR (50.68 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 17^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: -69.7 (N7A), -74.5 (N7B), -90.3 (N1A), -91.8 (N2B), -167.2 (d,  $^1J = 106.7$  Hz, N2A), -172.7 (d,  $^1J = 105.7$  Hz, N1B).  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 15.16 (bs, 0.79H, H1B), 14.6 (bs, 0.20H, H2A), 14.28 (bs, 0.01H, H4C), 8.81 (bd,  $^3J = 4.1$  Hz, 1H, H8B), 8.72 (bd,  $^3J = 4.1$  Hz, 1H, H8A), 8.18 (bd,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, H11B), 8.18 (bd,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, H11A), 8.10 (bt,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, H10B), 8.01 (bt,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, H10A), 7.61 (bdd,  $^3J = 7.7, 4.1$  Hz, 1H, H9B), 7.51 (bd,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, H9A), 4.06 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 4H, H16A, H16B), 2.94 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, H12A), 2.79 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, H12B), 2.53 (bt,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, H14A), 2.50 (bt,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, H14B), 2.06 (qui,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, H13A), 2.02 (qui,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, H13B), 1.82 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H, H17).  $^{13}\text{C}$  NMR (125.76 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 174.05 (C15B), 173.83 (C15A), 165.07 (C3B), 162.45 (C5A), 158.46 (C3A), 155.31 (C5B), 151.40 (C6A), 150.98 (C8B), 150.64 (C8A), 147.49 (C6B), 138.98 (C10B), 138.10 (C10A), 126.03 (C9B), 124.90 (C9A), 122.50 (C11A), 122.01 (C11B), 61.09 (C16A), 61.02 (C16B), 33.45 (C14B), 33.25 (C14A), 28.05 (C12B), 25.90 (C12A), 24.31 (C13B), 23.74 (C13C), 14.59 (C17B), 14.57 (C17A).  $^{15}\text{N}$  NMR (50.68 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: -69.6 (N7A), -75.5 (N7B), -91.6 (N1A), -92.4 (N2B), -168.1 (d,  $^1J = 103.5$  Hz, N2A), -173.6 (d,  $^1J = 104.9$  Hz, N1B).



**Метил 2-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-**

**іл]ацетат (HL<sup>5</sup>).** До розчину 5,03 г (0,03 моль) гідрохлориду метилового моноіміноестеру маленової кислоти в 100 мл метанолу присипали 1,94 г (0,036 моль) метилату натрію, неорганічну частину відфільтровували. До отриманого розчину при перемішуванні додавали 4,11 г (0,03 моль) гідрозиду піколінової кислоти та кип'ятили 12 годин, реакційну суміш упарювали до сухого залишку.

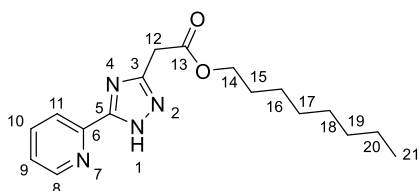
Одержаний амідразон циклізували кип'ятінням в ксилолі з насадкою Діна-Штарка. Утворений осад відфільтровували, промиваючи гексаном, та сушили на повітрі. Вихід 75%.  $T_{пл}$  135°C.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 13.08 (1H, s), 8.76 (1H, d), 8.22 (1H, d), 7.87 (1H, t), 7.42 (1H, t), 3.96 (2H, s), 3.77 (3H, t). ІЧ (табл. KBr);  $cm^{-1}$ : 3188, 2951, 1732, 1595, 1476, 1385, 1333, 1208, 1130, 1012, 814, 742, 710, 618, 487. Теоретично розраховано для  $C_{10}H_{10}N_4O_2$ , %: C, 55.04; H, 4.62; N, 25.68. Знайдено, %: C, 55.02; H, 4.63; N, 25.67. LCMS/[ESI<sup>+</sup>] знайдено (розраховано) для  $[M+H]^+$ : m/z 219.20 (219.20);  $R_t$  = 0.469 хв.  $^1H$  NMR (500.13 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63$  °C)  $\delta$  м. ч.: 15.38 (bs, 0.94H, H1B), 14.95 (bs, 0.05H, H2A), 14.77 (bs, 0.01H, H4C\*) 8.80 (bd,  $^3J = 4.5$  Hz, 1H, H8B), 8.72 (bs, 1H, H8A), 8.16 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H11B), 8.11 (bs, 1H, H11A), 8.09 (td,  $^3J = 7.6$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H, H10B), 8.01 (bs, 1H, H10A), 7.60 (bdd,  $^3J = 7.6$ , 4.5 Hz, 1H, H9B), 7.50 (bs, 1H, H9A), 4.28 (bs, 2H, H12A), 4.01 (s, 2H, H12B), 3.70 (s, 3H, H14B, H14A).  $^{13}C$  NMR (125.76 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = -63$  °C)  $\delta$  м. ч.: 170.97 (bs, C13B), 158.91 (bs, C3B), 155.06 (C5B), 150.37 (bs, C8B), 146.58 (bs, C6B), 138.37 (bs, C10B), 125.56 (C9B), 121.46 (C11B), 52.22 (bs, C14B), 34.19 (C12B).  $^{15}N$  NMR (50.68 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = 20$  °C)  $\delta$  м. ч.: -75.5 (N7B), -171.6 (d,  $^1J = 107.1$  Hz, N1B).  $^1H$  NMR (500.13 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 20$  °C)  $\delta$  м. ч.: 14.47 (bs, 1H, H1B) 8.69 (ddd,  $^3J = 4.6$ ,  $^4J = 1.7$ ,  $^5J = 1.0$  Hz, 1H, H8B), 8.04 (dt,  $^3J = 7.6$ ,  $^4J = ^5J = 1.0$  Hz, 1H, H11B), 7.97 (td,  $^3J = 7.6$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, H10B), 7.50 (dt,  $^3J = 7.6$ ,  $^4J = ^5J = 1.0$  Hz, 1H, H11B), 3.86 (s, 2H, H12B), 3.65 (s, 3H, H14B).  $^{13}C$  NMR (125.76 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $T = 20$  °C)  $\delta$  м. ч.: 169.29 (bs, C13B), 157.29 (bs, C3B), 154.94 (bs, C5B), 149.58 (C8B), 146.83 (bs, C6B), 137.70 (C10B), 124.85 (C9B), 121.26 (C11B), 51.99 (bs, C14B), 33.79 (C12B).  $^{15}N$  NMR (50.68 MHz, DMF- $d_7$ ,  $T = 20$  °C)  $\delta$  м. ч.: -73.2 (N7B), -130.4 (N4B).



Бутил 2-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-

іл]ацетат (HL<sup>6</sup>). До 75 мл бутилового спирту прикапували 1,75 мл (0,021

моль) ацетил хлориду, охолоджуючи реакційну суміш за допомогою льодяної бані. Суміш залишали при перемішуванні на 15 хвилин, після чого присипали 5 г (0,02 моль) етилового естеру 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти і кип'ятили 24 години. Реакційну суміш упарювали до сухого залишку та перекристалізували з ацетонітрилу. Вихід 71%.  $T_{пл}$  117°C.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 13.29 (1H, s), 8.78 (1H, d), 8.21 (1H, d), 7.86 (1H, t), 7.40 (1H, t), 4.17 (2H, t), 3.95 (2H, s), 1.61 (2H, m), 1.36 (2H, m), 0.90 (3H, t). **ІЧ** (табл. **KBr**);  $cm^{-1}$ : 3462, 2958, 2866, 2670, 1864, 1739, 1600, 1470, 1405, 1305, 1182, 1070, 998, 926, 749, 618, 493. **Теоретично розраховано для  $C_{13}H_{16}N_4O_2$ , %:** C, 59.99; H, 6.20; N, 21.52. **Знайдено, %:** C, 60.00; H, 6.19; N, 21.54. **LCMS/ESI<sup>+</sup> знайдено (розраховано) для  $[M+H]^+$ :** m/z 261.20 (261.20);  $R_t = 0.841$  хв. ).  $^1H$  NMR (500.13 MHz,  $DMSO-d_6$ ,  $T = 17$  °C)  $\delta$  м.ч.: 14.56 (bs, 0.87H, H1B), 14.23 (bs, 0.09H, H1A), 13.87 (bs, 0.04H, H4C), 8.69 (bd,  $^3J = 4.5$  Hz, 1H, H8B), 8.65 (bd,  $^3J = 4.3$  Hz, 1H, H8A), 8.04 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H11B,H11A), 7.97 (bt,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, H10B), 7.93 (bs, 1H, H10A), 7.50 (bdd,  $^3J = 7.6, 4.5$  Hz, 1H, H9B), 7.45 (bs, 1H, H9A), 3.84 (bs, 4H, H12), 4.07 (q,  $^3J = 6.6$  Hz, 4H, H14A,H14B), 1.55 (tt,  $^3J = 7.3, 6.6$  Hz, 4H, H15), 1.31 (sex,  $^3J = 7.3$  Hz, 4H, H16), 0.86 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 6H, H17).  $^{13}C$  NMR (125.76 MHz,  $DMSO-d_6$ ,  $T = 24$  °C)  $\delta$  м.ч.: 169.30 (C13B), 157.95 (C3B), 154.24 (C5B), 149.52 (C8A), 146.54 (C6B), 137.76 (C10B), 124.89 (C9B), 121.27 (C11B), 64.30 (C14B), 30.14 (C15B), 18.55 (C16B), 13.57 (C27B).  $^{15}N$  NMR (50.68 MHz,  $DMSO-d_6$ ,  $T = 20$  °C)  $\delta$  м.ч.: -73.2 (N7B), -130.6 (N4B).

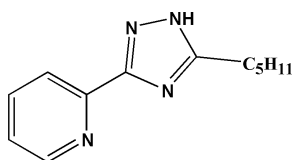


**Октил 2-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]ацетат (HL<sup>7</sup>).** До 25 мл октанолу, насиченого гідроген хлоридом, додавали 5 г (0,02 моль) етилового естеру 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти і нагрівали реакційну суміш 48 годин, тримаючи температуру силіконової бані в діапазоні 100-115°C. Залишок октанолу упарювали за допомогою масляного насоса. Одержаний залишок викип'ячували в гексані,

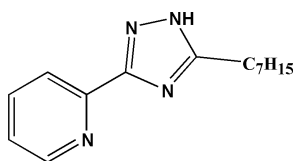
після чого відфільтрований та висушений осад вимішували в розчині соди 5,04 г (0,06 моль) в 25 мл води, осад фільтрували та сушили на повітрі. Вихід 62%.  $T_{\text{пл}}$  125°C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 13.23 (1H, s), 8.77 (1H, d), 8.23 (1H, d), 7.86 (1H, t), 7.40 (1H, t), 4.16 (2H, t), 3.95 (2H, s), 1.64 (2H, m), 1.24 (10H, m), 0.85 (3H, t).  $\text{ІЧ}$  (табл.  $\text{KBr}$ );  $\text{cm}^{-1}$ : 3457, 2919, 2847, 1864, 1746, 1601, 1476, 1385, 1313, 1188, 1077, 1005, 716. Теоретично розраховано для  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ , %: C, 64.53; H, 7.65; N, 17.71. Знайдено, %: C, 64.54; H, 7.66; N, 17.72.  $\text{LCMS/ESI}^+$  знайдено (розраховано) для  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $m/z$  317.20 (317.20);  $R_f=1.418$  хв.  $^1\text{H NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $T = 17$  °C)  $\delta$  м.ч.: 14.61 (bs, 0.81H, H1B), 14.10 (bs, 0.17H, H1A), 13.78 (bs, 0.02H, H4C), 8.70 (bd,  $^3J = 4.6$  Hz, 1H, H8B, H8C), 8.63 (bd,  $^3J = 4.3$  Hz, 1H, H8A), 8.15 (bd,  $^3J = 7.4$  Hz, 1H, H11C), 8.04 (bd,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, H11B), 8.02 (bd,  $^3J = 7.4$  Hz, 1H, H11A), 8.01 (bt,  $^3J = 7.4$  Hz, 1H, H10C), 7.98 (btd,  $^3J = 7.8$ ,  $^4J = 1.2$  Hz, 1H, H10B), 7.87 (bt,  $^3J = 7.4$  Hz, 1H, H10A), 7.52 (bdd,  $^3J = 7.7$ , 4.6 Hz, 1H, H9B), 7.49 (bdd,  $^3J = 7.4$ , 4.6 Hz, 1H, H9C), 7.40 (bdd,  $^3J = 7.4$ , 4.3 Hz, 1H, H9A), 4.35 (q,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H, H14C), 4.08 (q,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H, H14A), 4.05 (q,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, H14B), 1.54 (qui,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, H15), 1.29 – 1.13 (m, 10H, H16-H20), 0.85 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H, H21C), 0.82 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H, H21A), 0.81 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H, H21B).  $^{13}\text{C NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $T = 20$  °C)  $\delta$  м.ч.: 169.46 (C13B), 168.58 (C13C), 168.28 (C13A), 161.26 (C5A), 158.06 (C3B), 154.76 (C6C), 154.22 (C5B), 150.77 (C3A), 149.95 (C6A), 149.61 (C8B, C8C), 149.54 (C8A), 149.33 (C3C), 146.17 (C6B), 137.86 (C10B), 136.91 (C10A), 136.76 (C10C), 125.09 (C9B, C9C), 123.78 (C9A), 121.45 (C11A), 121.21 (C11B), 120.57 (C11C), 64.93 (C14A), 64.45 (C14B), 31.2 (C19), 28.66, 28.63 (C17, C18), 28.09 (C15), 25.32 (C16), 22.10 (C20), 13.96 (C21).  $^{15}\text{N NMR}$  (50.68 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $T = 20$  °C)  $\delta$  м.ч.: -68.9 (N7A), -74.2 (N7B), -88.5 (N2B), -89.6 (N1A), -131.0 (N4A), -131.2 (N4B), -164.8 (d,  $^1J = 102.6$  Hz, N2A), -170.9 (d,  $^1J = 104.6$  Hz, N1B).

**Методика синтезу 2-(3-алкіл-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридинів (HL<sup>8-II</sup>).** В 100 мл метанолу розчиняли 11,96 г (0,115 моль) 2-ціанопіридину та

обережно додавали при інтенсивному перемішуванні 0,64 г (0,028 моль) подрібненого металічного натрію. Після повного розчинення натрію колбу закривали та залишали на 1 год (для отримання відповідного іміноестеру). До отриманого розчину додавали 0,1 моль гідразиду відповідної карбонової кислоти та кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 10 годин. Практично відразу після розчинення всієї кількості гідразиду спостерігали утворення осаду, що був відповідним ациламідразоном піколінової кислоти. Осад фільтрували, промивали та сушили на повітрі. Отриманий ациламідразон розплавляли ( $t_{p.c.}=180^{\circ}\text{C}$ ). Плав представляє з себе практично чистий продукт. Для отримання продуктів придатних для синтезу координаційних сполук плав перекристалізували або викип'ячували із ацетонітрилу.

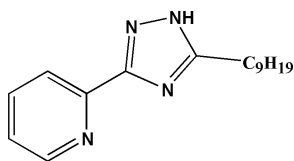


**2-(3-пентил-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридин (HL<sup>8</sup>).** Вихід 52%.  $T_{пл}$  90-93°C.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 14.34-13.57 (1H, s), 8.69-8.61 (1H, d), 8.05- 7.84 (2H, t), 7.52-7.37 (1H, d), 2.75 (1H, t), 2.65 (2H, t), 1.70 (2H, m), 1.30 (4H, m), 0.87 (3H, t).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta$  м.ч.: 13.89 (1H, s), 8.70 (1H, d), 8.17 (1H, d), 7.77 (1H, t), 7.30 (1H, t), 2.80 (2H, t), 1.76 (2H, m), 1.27 (4H, m), 0.80 (3H, m).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 148.91, 136.94, 123.96, 121.34, 31.03, 27.62, 21.86, 13.43. **ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ :** 3129, 3063, 2926, 2853, 1778, 1601, 1464, 1352, 1130, 1051, 992, 900, 723, 618. **Теоретично розраховано для  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4$ , %:** C, 66.64; H, 7.46; N, 25.90. **Знайдено, %:** C, 66.63; H, 7.48; N, 25.91. **LCMS[ESI<sup>+</sup>]** знайдено (розраховано) для  $[M+H]^+$ :  $m/z$  217.00 (217.00);  $R_t=1.065$  хв.

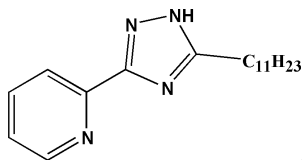


**2-(3-гептил-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридин (HL<sup>9</sup>).** Вихід 35%.  $T_{пл}$  85-87°C.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 14.31-13.80 (1H, s), 8.67-8.60 (1H, d), 8.09-7.82 (2H, t), 7.50-7.37 (1H, d), 2.73 (1H, t), 2.63 (1H, t),

1.67 (2H, m), 1.29-1.24 (8H, m), 0.83 (3H, t).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 13.94 (1H, s), 8.72 (1H, s), 8.19 (1H, d), 7.78 (1H, t), 7.31 (1H, t), 2.80 (2H, t), 1.76 (2H, m), 1.32-1.19 (8H, m), 0.79 (3H, t).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 148.92, 136.94, 123.93, 121.34, 31.21, 28.82, 28.49, 27.95, 27.54, 22.09, 13.53. **ІЧ (табл. KBr); см<sup>-1</sup>:** 3136, 3050, 2926, 2860, 1601, 1464, 1384, 1123, 1051, 992, 906, 730, 618. **Теоретично розраховано для C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>, %:** C, 68.82; H, 8.25; N, 22.93. **Знайдено, %:** C, 68.83; H, 8.26; N, 22.92. **LCMS[ESI<sup>+</sup>] знайдено (розраховано) для [M+H]<sup>+</sup>:** m/z 245.20 (245.20); R<sub>f</sub> = 1.136 хв.



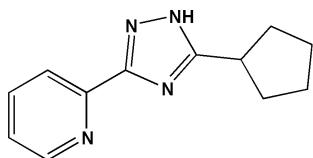
**2-(3-нонил-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридин (HL<sup>10</sup>).** Вихід 58%. T<sub>пл</sub> 85-87°C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 8.62 (1H, d), 8.01 (1H, d), 7.88 (1H, t), 7.42 (1H, t), 2.67 (2H, m), 1.67 (2H, m), 1.30-1.22 (12H, m), 0.80 (3H, t).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 12.62-12.56 (1H, s), 8.70 (1H, d), 8.19 (1H, d), 7.80 (1H, t), 7.30 (1H, m), 2.79 (2H, t), 1.77 (2H, m), 1.33-1.20 (12H, m), 0.83 (3H, t).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 162.68, 156.35, 148.84, 147.49, 147.49, 136.85, 123.75, 121.27, 31.36, 28.98, 28.88, 28.84, 28.77, 27.97, 27.36, 22.15, 13.57. **ІЧ (табл. KBr); см<sup>-1</sup>:** 3129, 2926, 2854, 1601, 1464, 1136, 1044, 992, 906, 736, 624. **Теоретично розраховано для C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>, %:** C, 70.55; H, 8.88; N, 20.57. **Знайдено, %:** C, 70.57; H, 8.89; N, 20.55. **LCMS[ESI<sup>+</sup>] знайдено (розраховано) для [M+H]<sup>+</sup>:** m/z 273.20 (273.20); R<sub>f</sub> = 1.305 хв.



**2-(3-ундецил-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридин (HL<sup>11</sup>).** Вихід 55%. T<sub>пл</sub> 87-90°C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 14.30-13.78 (1H, s), 8.66-8.60 (1H, d), 8.03-7.84 (2H, t), 7.48-7.37 (1H, d), 2.73 (1H, t), 2.63 (1H, t), 1.67-1.65 (2H, m), 1.28-1.22 (16H, m), 0.83 (3H, t).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 13.56 (1H, s), 8.73 (1H, d), 8.18 (1H, d), 7.79 (1H, t), 7.32 (1H, t), 2.81 (2H, t), 1.77 (2H, t), 1.33-1.19 (16H, m), 0.82 (3H, t).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$

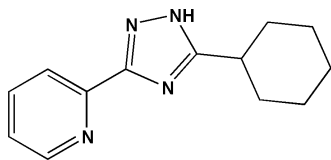
**м.ч.:** 149.38, 137.44, 124.47, 121.81, 31.87, 29.60, 29.58, 29.50, 29.35, 29.32, 29.30, 28.44, 27.99, 22.64, 14.06. **ІЧ (табл. KBr); см<sup>-1</sup>:** 3182, 2919, 2847, 1608, 1497, 1385, 1149, 1018, 808, 742, 618. **Теоретично розраховано для C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>, %:** С, 71.96; Н, 9.39; N, 18.65. **Знайдено, %:** С, 71.97; Н, 9.40; N, 18.66. **LCMS[ESI<sup>+</sup>]** знайдено (розраховано) для [M+H]<sup>+</sup>: m/z 301.20 (301.20); R<sub>t</sub>= 1.561 хв.

**Методика синтезу 2-(3-циклоалкіл-1Н-1,2,4-триазол-5-іл)піридинів (HL<sup>12-13</sup>).** До 250 мл етанолу, при перемішуванні, присипали 0,03 моль гідрохлориду відповідного моноіміноестеру (гідрохлорид метилового моноіміноестеру циклопентанкарбонової 4,9 г або циклогексанкарбонової кислоти 5,33 г), потім приливали 4,41 мл (0,0315 моль) триетиламіну та додавали 4,11 г (0,03 моль) гідразиду піколінової кислоти. Одержану суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником 24 години. Розчин упарювали, сухий залишок вимішували у воді, одержаний осад відфільтровували та перекристалізовували з ацетонітрилу.



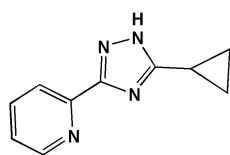
**2-(3-циклопентил-1Н-1,2,4-триазол-5-іл)піридин (HL<sup>12</sup>).**

Вихід 78%. T<sub>пл</sub> 169-170 °С. **<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ м.ч.:** 14.29 (bs, 0.54H, N<sup>1</sup>H), 13.81 (bs, 0.42H, N<sup>2</sup>H), 13.54 (bs, 0.04H, N<sup>4</sup>H), 8.68-8.67 (d, J = 3.9 Hz, 0.56H), 8.62-8.61 (d, J = 3.9 Hz, 0.44H), 8.12-7.84 (m, 2H), 7.51-7.37 (d, 1H), 3.23 (m, 0.44H), 3.16 (m, 0.56H), 2.04-1.98 (m, 4H), 1.83-1.63 (m, 6H). **<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ м.ч.:** 168.12, 161.22, 154.15, 150.78, 149.85, 146.95, 138.10, 137.20, 125.17, 123.97, 121.80, 121.54, 38.81, 36.90, 32.38, 32.14, 25.50, 25.47. **ІЧ (KBr, см<sup>-1</sup>):** 3437, 3140, 3057, 2945, 2873, 1588, 1451, 1379, 1306, 1123, 1064, 992, 802, 749, 532. **LC/MS:** m/z 215 [HL<sup>c-Pe</sup>+H]<sup>+</sup>; R<sub>t</sub>= 0.996 хв. **Теоретично розраховано для C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (214.27):** С, 67.27%; Н, 6.59%; N, 26.15%. **Знайдено:** С: 67.52% Н: 6.47% N: 26.24%.



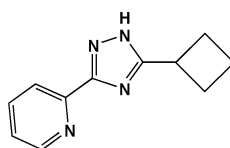
**2-(3-циклогексил-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридин (HL<sup>13</sup>).**

Вихід 81%.  $T_{\text{пл}}$  165-166 °C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  м.ч.: 14.30 (bs, 0.52H, N<sup>1</sup>H), 13.79 (bs, 0.45H, N<sup>2</sup>H), 13.50 (bs, 0.02H, N<sup>4</sup>H), 8.67 (d, 0.56H), 8.62 (d, 0.45H), 8.12-7.85 (m, 2H), 7.51-7.38 (m, 1H), 2.82 (m, 0.47H), 2.71 (m, 0.55H), 1.99-1.97 (d,  $J = 12.1$  Hz, 2H), 1.78-1.76 (m, 2H), 1.69-1.67 (d,  $J = 10.7$  Hz, 1H), 1.54-1.52 (m, 2H), 1.38-1.36 (d,  $J = 12.4$  Hz, 2H), 1.29-1.21 (m, 1H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  м.ч.: 168.47, 161.83, 161.13, 153.92, 150.78, 149.88, 149.81, 146.99, 138.11, 137.17, 125.16, 123.94, 121.85, 121.51, 37.44, 35.78, 32.02, 31.38, 26.12, 25.96, 25.83, 25.72.  $\text{IЧ}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3437, 3115, 3030, 2932, 2847, 1588, 1451, 1385, 1280, 1130, 1070, 985, 893, 756, 532. LC/MS:  $m/z$  229 [HL<sup>c-He</sup>+H]<sup>+</sup>;  $R_f = 0.943$  хв. **Теоретично розраховано для** C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (228.3): C, 68.39%; H, 7.06%; N, 24.54%. **Знайдено:** C: 68.51% H: 6.96% N: 24.29%.



**2-(3-циклопропіл-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридин (HL<sup>c-Pr</sup>).**

Вихід 70%.  $T_{\text{пл}}$ : 193-194 °C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  м.ч.: 14.26, 13.82, 13.55 (три s, 1H, NH), 8.63 (d, 1H), 7.98 (d, 1H), 7.91 (td, 1H), 7.43 (dd, 1H), 2.05 (m, 1H), 1.01 (m, 2H), 0.91 (m, 2H).  $\text{IЧ}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3437, 3149, 3024, 2900, 2748, 2651, 1824, 1600, 1577, 1476, 1444, 1346, 1162, 1123, 1038, 998, 900, 802, 756, 532. LC/MS:  $m/z$  187 [HL<sup>c-Pr</sup>+H]<sup>+</sup>. **Теоретично розраховано для** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (186.19): C, 64.50%; H, 5.40%; N, 30.09%. **Знайдено:** C: 64.84% H: 5.37% N: 29.98%.



**2-(3-циклобутил-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридин (HL<sup>c-Bu</sup>).**

Вихід 72%.  $T_{\text{пл}}$ : 125-127 °C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  м.ч.: 14.35 (bs, 0.55H, N<sup>1</sup>H), 13.86 (bs, 0.40H, N<sup>2</sup>H), 13.59 (bs, 0.05H, N<sup>4</sup>H), 8.68 (d, 0.59H), 8.63 (d, 0.41H), 8.13-7.87 (m, 2H), 7.56-7.39 (d, 1H), 3.67 (m, 0.42H), 3.59 (m, 0.58H),

2.32 (m, 4H), 2.02 (m, 1H), 1.91 (m, 1H). **ІЧ (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3411, 3155, 2991, 2945, 2794, 1594, 1464, 1411, 1339, 1176, 1051, 998, 900, 742, 624. LC/MS: m/z 201 [ $\text{HL}^{\text{c-Bu}+}\text{H}^+$ ];  $R_t = 0.778$  хв. **Теоретично розраховано для  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4$  (200.25):** C, 65.98%; H, 6.04%; N, 27.98%. **Знайдено:** C: 65.82% H: 6.27% N: 28.18%.

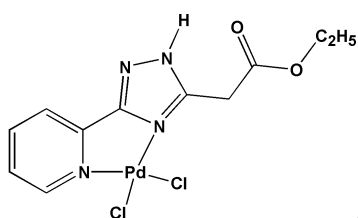
#### 2.4. Методики синтезу координаційних сполук Паладію(II).

При синтезі координаційних сполук Паладію(II) був використаний комплекс  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , який одержували наступним чином:

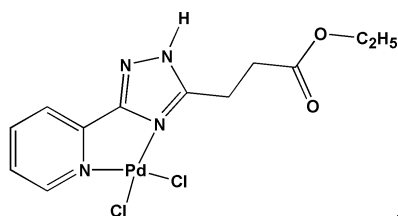
У 100 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , при перемішуванні, присипали 2 г  $\text{PdCl}_2$  (11 ммоль) та кип'ятили реакційну суміш до повного розчинення осаду. Після охолодження розчин випаровували за допомогою роторного випаровувача до сухого залишку, який сушили на повітрі до постійної маси.

##### *Загальна методика синтезу комплексів складу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ .*

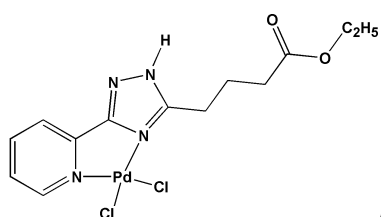
Розчин ліганду  $\text{HL}^{1,3-13}$  1 ммоль в 5 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  приливали до розчину  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (0,259 г, 1 ммоль) в 5 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Реакційну суміш залишали при перемішуванні за кімнатної температури впродовж 6 годин. Одержаний оранжевий кристалічний осад відфільтровували, промиваючи ацетонітрилом, та сушили на повітрі.



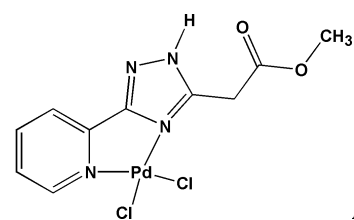
**$\text{Pd}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2$ .** Вихід 63%.  **$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz);**  
 **$\delta$  м.ч.:** 15.68 (1 H, s), 9.02 (1 H, d), 8.31 (1 H, t), 8.18 (1 H, d), 7.79 (1 H, t), 4.49 (2H, s), 4.15 (2H, q), 1.22 (3H, t). **Теоретично розраховано для  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ , %:** C, 32.26; H, 2.95; N, 13.68. **Знайдено, %:** C, 32.25; H, 2.93; N, 13.67. **ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ :** 3417, 3260, 3090, 2978, 1713, 1582, 1490, 1365, 1215, 1084, 1018, 940, 795, 710, 539.



**Pd(HL<sup>3</sup>)Cl<sub>2</sub>** .Вихід 44%. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz); δ м.ч.: 15.37 (1H, s), 9.04 (1H, d), 8.30 (1H, t), 8.15 (1H, d), 7.78 (1H, t), 4.07 (2H, q), 3.37 (2H, t), 2.87 (2H, t), 1.18 (3H, t). *Теоретично розраховано для C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd*, %: C, 34.03; H, 3.33; N, 13.23. *Знайдено*, %: 34.02; H, 3.31; N, 13.24. *ІЧ (табл. KBr)*; см<sup>-1</sup>: 3443, 3194, 2972, 1719, 1627, 1478, 1365, 1254, 1096, 1031, 782, 650, 428.

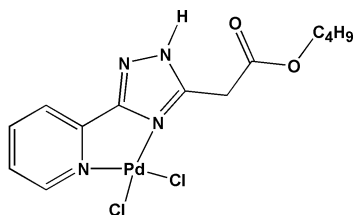


**Pd(HL<sup>4</sup>)Cl<sub>2</sub>**. Вихід 30%. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz); δ м.ч.: 15.32 (1H, s), 9.03 (1H, d), 8.28 (1H, t), 8.15 (1H, d), 7.77 (1H, t), 4.03 (2H, q), 3.22 (2H, t), 2.38 (2H, t), 1.96 (2H, m), 1.17 (3H, t). *Теоретично розраховано для C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd*, %: C, 35.68; H, 3.69; N, 12.80. *Знайдено*, %: C, 35.67; H, 3.67; N, 12.78. *ІЧ (табл. KBr)*; см<sup>-1</sup>: 3431, 3299, 2991, 1732, 1700, 1615, 1483, 1398, 1280, 1149, 1024, 750.

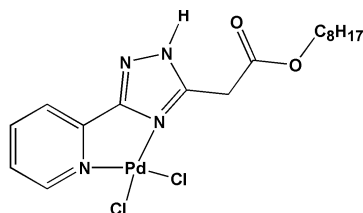


**Pd(HL<sup>5</sup>)Cl<sub>2</sub>**. Вихід 91%. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz); δ м.ч.: 15.74 (1H, s), 9.02 (1H, d), 8.31 (1H, t), 8.17 (1H, d), 7.79 (1H, t), 4.51 (2H, s), 3.68 (3H, s). *Теоретично розраховано для C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd*, %: C, 30.37; H, 2.55; N, 14.16. *Знайдено*, %: C, 30.36; H, 2.53; N, 14.17. *ІЧ (табл. KBr)*; см<sup>-1</sup>: 3325, 3050, 2886, 1746, 1621, 1483, 1483, 1425, 1372, 1273, 1195, 1090, 985, 788, 710. <sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, DMF-d<sub>7</sub>, T = -63 °C) δ м.ч.: 16.61 (bs, 0.96H, H2A1), 16.08 (bs, 0.04H, H2A2), 9.05 (bd, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 1H, H8A1, H8A2), 8.41 (bt, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, H10A1), 8.34 (bt, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, H10A2), 8.25 (bd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, H11A1), 8.20 (bd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, H11A2), 7.89 (bdd, <sup>3</sup>J = 7.6, 5.6 Hz, 1H, H9A1),

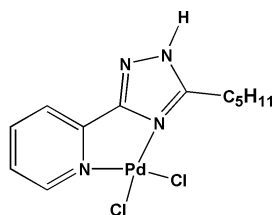
7.78 (bdd,  $^3J = 7.6, 5.6$  Hz, 1H, H<sub>9A2</sub>), 4.83 (s, 2H, H<sub>12A2</sub>), 4.64 (s, 2H, H<sub>12A1</sub>), 3.68 (s, 3H, H<sub>14A1</sub>), 3.52 (s, 3H, H<sub>14A2</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (125.76 MHz, DMF-*d*<sub>7</sub>,  $T = -63$  °C)  $\delta$  м.ч.: 169.26 (C<sub>13A1</sub>), 162.45 (C<sub>5A1</sub>), 154.37 (C<sub>3A1</sub>), 150.34 (C<sub>8A1</sub>), 148.41 (C<sub>6A1</sub>), 142.66 (C<sub>10A1</sub>), 128.22 (C<sub>9A1</sub>), 123.48 (C<sub>11A1</sub>), 53.39 (C<sub>14A1</sub>), 32.32 (C<sub>12A1</sub>).  $^{15}\text{N NMR}$  (50.68 MHz, DMF-*d*<sub>7</sub>,  $T = -63$  °C)  $\delta$  м.ч.: -91.5 (N<sub>1A1</sub>), -156.4 (d,  $^1J = 102.0$  Hz, N<sub>2A1</sub>), -201.5 (N<sub>4A1</sub>), -273.1 (N<sub>7A1</sub>).



**Pd(HL<sup>6</sup>)Cl<sub>2</sub>**. Вихід 73%.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 15.68 (1H, s), 9.03 (1H, d), 8.31 (1H, t), 8.18 (1H, d), 7.79 (1H, t), 4.49 (2H, s), 4.10 (2H, t), 1.57 (2H, m), 1.34 (2H, m), 0.88 (3H, t). Теоретично розраховано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ , %: C, 35.68; H, 3.69; N, 12.80. Знайдено, %: C, 35.67; H, 3.68; N, 12.81. ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 3436, 3214, 2965, 1713, 1575, 1490, 1365, 1201, 1084, 1024, 932, 802, 710, 540.

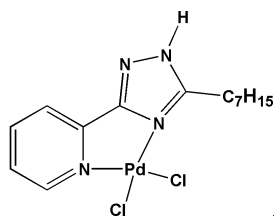


**Pd(HL<sup>7</sup>)Cl<sub>2</sub>**. Вихід 20%.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 15.70 (1H, s), 9.04 (1H, d), 8.32 (1H, t), 8.19 (1H, d), 7.80 (1H, t), 4.48 (2H, s), 4.08 (2H, t), 1.58 (2H, m), 1.20 (10H, m), 0.82 (3H, m). Теоретично розраховано для  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ , %: C, 41.36; H, 4.90; N, 11.35. Знайдено, %: C, 41.38; H, 4.92; N, 11.33. ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 3260, 2926, 2847, 1726, 1543, 1483, 1359, 1261, 1215, 1084, 933, 782, 716, 546.

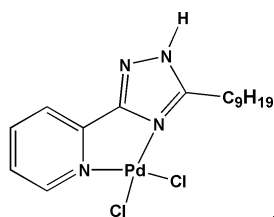


**Pd(HL<sup>8</sup>)Cl<sub>2</sub>**. Вихід 71,6%.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 15.26 (1H, s), 9.04 (1H, d), 8.28 (1H, t), 8.15 (1H, d), 7.77 (1H, t), 3.18 (2H, t), 1.70 (2H, m), 1.30 (4H, m), 0.88 (3H, t). Теоретично розраховано для

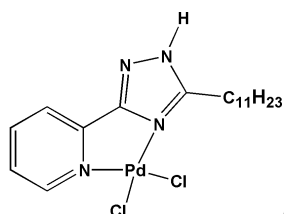
$C_{12}H_{16}Cl_2N_4Pd$ , %: C, 36.62; H, 4.10; N, 14.23. *Знайдено*, %: C, 36.63; H, 4.12; N, 14.21. *ІЧ (табл. KBr)*;  $cm^{-1}$ : 3457, 3194, 3076, 2926, 2847, 1621, 1543, 1476, 1273, 1273, 1090, 788, 742, 703, 467.



**$Pd(HL^9)Cl_2$** . Вихід 57,5%.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 15.27 (1H, s), 9.02 (1H, d), 8.28 (1H, t), 8.13 (1H, d), 7.76 (1H, t), 3.17 (2H, t), 1.70 (2H, m), 1.29 (8H, m), 0.86 (3H, t). *Теоретично розраховано для  $C_{14}H_{20}Cl_2N_4Pd$* , %: C, 39.88; H, 4.78; N, 13.29. *Знайдено*, %: C, 39.87; H, 4.77; N, 13.28. *ІЧ (табл. KBr)*;  $cm^{-1}$ : 3450, 3201, 2926, 2854, 1628, 1536, 1483, 1287, 1103, 992, 795, 749, 428.

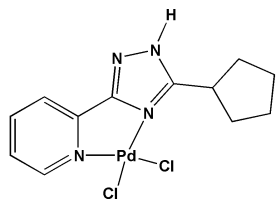


**$Pd(HL^{10})Cl_2$** . Вихід 59,3%.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 15.27 (1H, s), 9.03 (1H, d), 8.28 (1H, t), 8.15 (1H, d), 7.77 (1H, t), 3.17 (2H, t), 1.69 (2H, m), 1.29-1.25 (10H, m), 0.85 (3H, t). *Теоретично розраховано для  $C_{16}H_{24}Cl_2N_4Pd$* , %: C, 42.73; H, 5.38; N, 12.46. *Знайдено*, %: C, 42.74; H, 5.39; N, 12.45. *ІЧ (табл. KBr)*;  $cm^{-1}$ : 3436, 3188, 2926, 2860, 1615, 1483, 1292, 1096, 795, 749, 454.

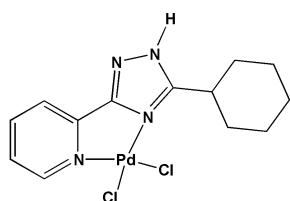


**$Pd(H^{11})Cl_2$** . Вихід 72,2 %.  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ );  $\delta$  м.ч.: 15.27 (s, 1H), 9.02 (d,  $J = 6.2$  Hz, 1H), 8.28 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 8.14 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.76 (t,  $J = 6.9$  Hz, 1H), 3.17 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 1.73 – 1.63 (m, 2H), 1.30 – 1.18 (m, 18H), 0.87 – 0.81 (m, 3H). *Теоретично розраховано для  $C_{18}H_{28}Cl_2N_4Pd$* , %: C, 45.25; H, 5.91; N, 11.73. *Знайдено*, %: C, 45.24; H, 5.90;

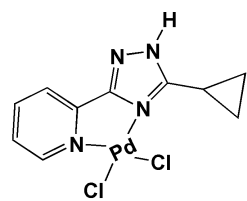
N, 11.72. *ІЧ (табл. KBr); см<sup>-1</sup>*: 3424, 3207, 2926, 2854, 1601, 1483, 1287, 1090, 795, 742.



***Pd(HL<sup>12</sup>)Cl<sub>2</sub>***. Вихід 66%.  $T_{\text{пл.}}$ : >250°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ , м.ч.: 15.17 (bs, 1H, NH), 9.04 (d,  $J = 5.6$  Hz, 1H), 8.28 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 8.15 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.76 (t,  $J = 6.0$  Hz, 1H), 4.20 (m, 1H), 2.15 (m, 2H), 1.78-1.62 (m, 6H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ , м.ч.: 163.93, 161.09, 149.77, 147.77, 141.86, 127.30, 122.50, 35.66, 32.13, 25.58. *ІЧ (табл. KBr, см<sup>-1</sup>)*: 3457, 3250, 2945, 2873, 1621, 1543, 1470, 1287, 1090, 788, 723, 467. Теоретично розраховано для C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Pd (391.58): C, 36.81%; H, 3.60%; N, 14.31%. Знайдено: C: 36.65% H: 3.52% N: 14.43%.

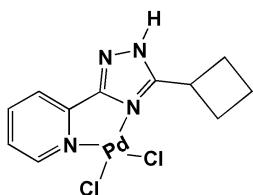


***Pd(HL<sup>13</sup>)Cl<sub>2</sub>***. Вихід 68%.  $T_{\text{пл.}}$ : >250°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ , м.ч.: 15.15 (bs, 1H, NH), 9.04 (d,  $J = 5.7$  Hz, 1H), 8.28 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 8.15 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.76 (t,  $J = 6.6$  Hz, 1H), 3.84 (t,  $J = 13.2$  Hz, 1H), 2.03 (d,  $J = 10.9$  Hz, 2H), 1.79 (d,  $J = 12.6$  Hz, 1H), 1.44 (q,  $J = 12.8, 12.1$  Hz, 3H), 1.31 (q,  $J = 12.3$  Hz, 3H), 1.25 – 1.17 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ , м.ч.: 164.18, 161.01, 149.80, 147.77, 141.86, 127.32, 122.52, 34.44, 31.01, 25.77, 25.54. *ІЧ (табл. KBr, см<sup>-1</sup>)*: 3450, 3175, 2932, 2854, 1615, 1543, 1476, 1385, 1280, 1155, 1096, 900, 795, 756, 716, 520. Теоретично розраховано для C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Pd (405.61): C, 38.50%; H, 3.98%; N, 13.81%. Знайдено: C: 38.71% H: 3.87% N: 13.67%.



***Pd(HL<sup>c-Pr</sup>)Cl<sub>2</sub>***. Вихід 61%.  $T_{\text{пл.}}$ : >250°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ , м.ч.: 14.76 (bs, 1H, NH), 9.04 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H), 8.27 (t,  $J = 7.7$  Hz,

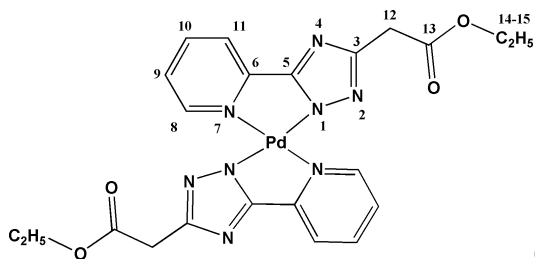
1H), 8.12 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.76 (t,  $J = 6.0$  Hz, 1H), 3.26 (m, 1H), 1.21 (d,  $J = 6.1$  Hz, 2H), 1.11 (m, 2H). **ІЧ (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3457, 3240, 3076, 1615, 1582, 1483, 1391, 1306, 1090, 887, 788, 749, 716, 566. **Теоретично розраховано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$  (363.52):** C, 33.04%; H, 2.77%; N, 15.41%. **Знайдено:** C: 33.22% H: 2.59% N: 15.36%.



**$\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Bu}})\text{Cl}_2$ .** Вихід 69%.  $T_{\text{пл.}}$ :  $>250^\circ\text{C}$ .  **$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ , м.ч.:** 15.35 (bs, 1H, NH), 9.02 (d,  $J = 5.7$  Hz, 1H), 8.28 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 8.15 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.76 (t,  $J = 6.7$  Hz, 1H), 4.52 (m, 1H), 2.39 – 2.29 (m, 4H), 2.04 – 1.96 (m, 1H), 1.87 (m, 1H). **ІЧ (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3450, 3155, 2991, 2860, 1615, 1536, 1470, 1385, 1280, 1155, 1090, 978, 749, 493. **Теоретично розраховано для  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$  (377.55):** C, 34.99%; H, 3.20%; N, 14.84%. **Found:** C: 35.21% H: 3.34% N: 14.66%.

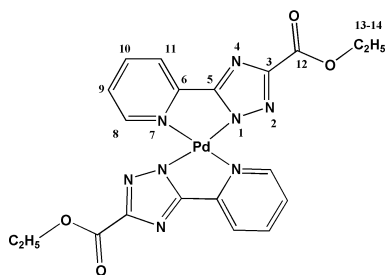
### Загальна методика синтезу комплексів складу $\text{PdL}_2$ .

До розчину  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (0.13 г, 0.5 ммоль) в 5 мл DMF додавали розчин, що містив  $\text{HL}^{1-11}$  1 ммоль та 1 ммоль триетиламіну в 5 мл DMF. Реакційну суміш залишали при перемішуванні за кімнатної температури впродовж 6 годин. Після чого утворений світло-зелений кристалічний осад відфільтровували, промиваючи диметилформамідом, та висушували в сушильній шафі за температури  $60^\circ\text{C}$ .

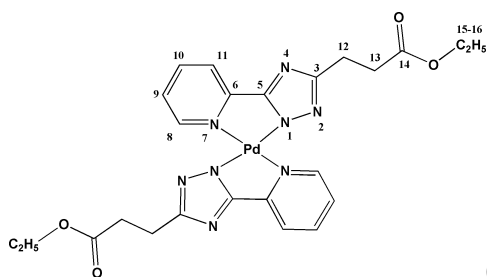


**$(\text{PdL}_2)$ .** Вихід 70%. **Теоретично розраховано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$ , %:** C, 46.45; H, 3.90; N, 19.70. **Знайдено, %:** C, 45.46; H, 3.91; N, 19.71. **ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ :** 3450, 2985, 1739, 1621, 1464, 1405, 1313, 1044, 788, 703, 441.  **$^1\text{H NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.:** 9.82 (bd,  $^3J$

= 5.6 Hz, 2H, H8), 7.98 (m, 2H, H11), 7.98 (m, 2H, H10), 7.38 (m, 2H, H9), 4.24 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 4H, H14), 3.88 (s, 4H, H12), 1.21 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 6H, H15).  $^{13}\text{C}$  NMR (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25$  °C)  $\delta$  м.ч.: 170.21 (C13), 161.17 (C5), 156.59 (C3), 152.13 (C8), 149.43 (C6), 140.78 (C10), 124.10 (C9), 120.77 (C11), 61.34 (C14), 35.24 (C12), 14.40 (C15).  $^{15}\text{N}$  NMR (50.68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25$  °C)  $\delta$  м.ч.: -80.4 (N2), -135.6 (N4).

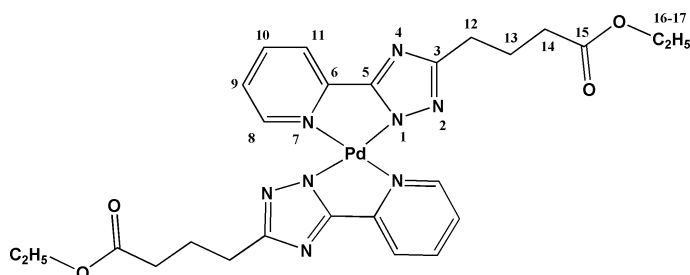


**(PdL<sup>2</sup>)**. Вихід 80%. Теоретично розраховано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$ , %: C, 44.42; H, 3.35; N, 20.72. Знайдено, %: C, 44.43; H, 3.34; N, 20.71. ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 3431, 2985, 1739, 1628, 1464, 1379, 1221, 1038, 782, 710, 526.  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25$  °C)  $\delta$  м.ч.: 10.11 (bd,  $^3J = 5.1$  Hz, 2H, H8), 8.31 (bd,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, H11), 8.13 (bt,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, H10), 7.64 (bdd,  $^3J = 7.5, 5.1$  Hz, 2H, H9), 4.56 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 4H, H13), 1.50 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H, H14).  $^{13}\text{C}$  NMR (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25$  °C)  $\delta$  м.ч.: 160.68 (C12), 158.18 (C5), 154.52 (C3), 152.38 (C8), 148.83 (C6), 141.36 (C10), 125.44 (C9), 121.74 (C11), 62.03 (C13), 14.59 (C14).



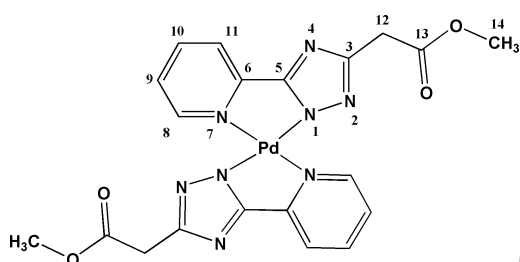
**(PdL<sup>3</sup>)**. Вихід 91%. Теоретично розраховано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$ , %: C, 48.29; H, 4.39; N, 18.77. Знайдено, %: C, 48.28; H, 4.40; N, 18.76. ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 3417, 2972, 1732, 1615, 1536, 1464, 1378, 1275, 1182, 1025, 788, 703, 657, 441.  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25$  °C)  $\delta$  м.ч.: 9.87 (bd,  $^3J = 5.6$  Hz, 2H, H8), 8.02 (m, 2H, H11), 8.0 (m, 2H, H10), 7.41 (m, 2H, H9), 4.18 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 4H, H15), 3.17 (m, 4H, H12), 2.88 (m, 4H, H13), 1.27 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H, H16).  $^{13}\text{C}$  NMR (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25$  °C)  $\delta$  м.ч.: 173.07

(C14), 160.53 (C5), 161.98 (C3), 152.09 (C8), 149.51 (C6), 140.78 (C10), 123.95 (C9), 120.77 (C11), 60.61 (C14), 33.08 (C13), 24.39 (C12), 14.44 (C16).  $^{15}\text{N}$  NMR (50.68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: -84.6 (N2).



**(PdL<sub>4</sub>)**. Вихід 83%. Теоретично

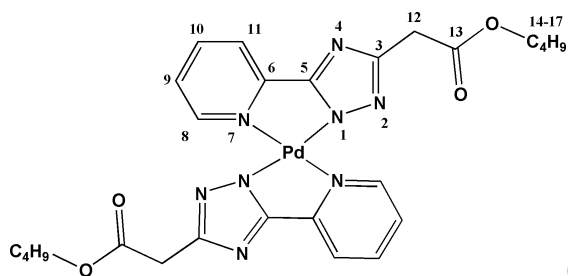
розраховано для  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$ , %: С, 49.97; Н, 4.84; N, 17.93. Знайдено, %: С, 49.96; Н, 4.85; N, 17.94. ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 3457, 2978, 1732, 1614, 1463, 1300, 1182, 1018, 795, 703, 428.  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 9.73 (bd,  $^3J = 5.7$  Hz, 2H, H8), 7.93 (btd,  $^3J = 7.7$ ,  $^4J = 1.4$  Hz, 2H, H10), 7.86 (bd,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, H11), 7.29 (ddd,  $^3J = 7.7$ , 5.7,  $^4J = 1.4$  Hz, 2H, H9), 4.14 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 4H, H16), 2.80 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 4H, H12), 2.46 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 4H, H14), 2.12 (qui,  $^3J = 7.5$  Hz, 4H, H13), 1.25 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 6H, H17).  $^{13}\text{C}$  NMR (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 173.67 (C15), 160.51 (C5), 162.78 (C3), 151.88 (C8), 149.58 (C6), 140.40 (C10), 123.60 (C9), 120.29 (C11), 60.39 (C16), 34.06 (C14), 28.40 (C12), 24.19 (C13), 14.42 (C17).  $^{15}\text{N}$  NMR (50.68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: -84.0 (N2), -136.7 (N4).



**(PdL<sub>5</sub>)**. Вихід 54%. Теоретично

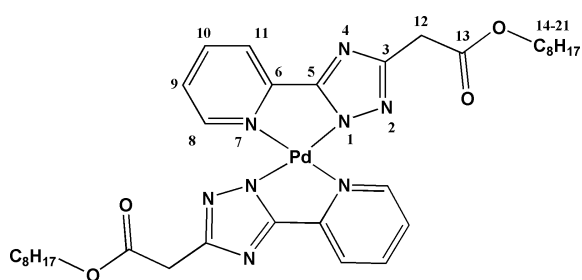
розраховано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$ , %: С, 44.42; Н, 3.35; N, 20.72. Знайдено, %: С, 44.41; Н, 3.34; N, 20.71. ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 3450, 3030, 1732, 1628, 1470, 1319, 1201, 1155, 998, 795, 605, 441.  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 9.93 (bd,  $^3J = 5.2$  Hz, 2H, H8), 8.17 (m, 2H, H11), 8.06 (bt,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, H10), 7.64 (bdd,  $^3J = 7.5$ , 5.2 Hz, 2H, H9), 3.99 (s, 4H, H12), 3.99 (s, 6H, H14).  $^{13}\text{C}$  NMR (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 170.53 (C13), 161.16 (C5), 156.50 (C3),

152.30 (C8), 149.61 (C6), 141.02 (C10), 124.37 (C9), 121.18 (C11), 52.55 (C14), 34.96 (C12).  $^{15}\text{N NMR}$  (50.68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: -80.2 (N2).



(PdL<sup>6</sup>). Вихід 41%. Теоретично

розраховано для  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$ , %: С, 49.97; Н, 4.84; N, 17.93. Знайдено, %: С, 49.96; Н, 4.85; N, 17.92. ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 3436, 2932, 1739, 1621, 1457, 1326, 1188, 1038, 795, 572.  $^1\text{H NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 9.69 (bd,  $^3J = 5.5$  Hz, 2H, H8), 7.87 (bd,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, H11), 7.93 (bt,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, H10), 7.30 (bdd,  $^3J = 7.7, 5.5$  Hz, 2H, H9), 4.17 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 4H, H14), 3.81 (s, 4H, H12), 1.65 (qui,  $^3J = 7.0$  Hz, 4H, H15), 1.39 (sex,  $^3J = 7.0$  Hz, 4H, H16), 0.92 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H, H17).  $^{13}\text{C NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 170.29 (C13), 161.05 (C5), 156.44 (C3), 151.97 (C8), 149.29 (C6), 140.65 (C10), 123.98 (C9), 120.56 (C11), 65.17 (C14), 35.16 (C12), 30.74 (C15), 19.21 (C16), 13.86 (C17).  $^{15}\text{N NMR}$  (50.68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: -80.2 (N2), -135.9 (N4).

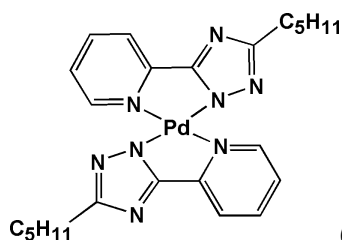


(PdL<sup>7</sup>). Вихід 61,1%. Теоретично

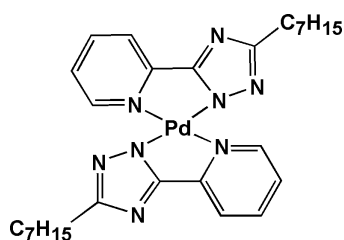
розраховано для  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$ , %: С, 55.39; Н, 6.29; N, 15.20. Знайдено, %: С, 55.38; Н, 6.30; N, 15.21. ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 3430, 2912, 2847, 1732, 1621, 1464, 1319, 1176, 1038, 795, 703.  $^1\text{H NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 9.73 (bd,  $^3J = 5.5$  Hz, 2H, H8), 7.91 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, H11), 7.95 (btd,  $^3J = 7.6, ^4J = 1.0$  Hz, 2H, H10), 7.33 (bdd,  $^3J = 7.6, 5.5$  Hz, 2H, H9), 4.15 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 4H, H14), 3.83 (s, 4H, H12), 1.66 (qui,  $^3J = 6.8$  Hz, 4H, H15), 1.38 – 1.18 (m, 20H, H16, H17, H18, H19, H20), 0.85 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H, H21).  $^{13}\text{C NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: 170.26 (C13), 161.03 (C5), 156.46 (C3), 152.02 (C8),

149.29 (C6), 140.67 (C10), 124.03 (C9), 120.62 (C11), 65.49 (C14), 35.17 (C12), 31.90 (C19), 29.34 (C17,C18), 28.70 (C15), 26.0 (C16), 22.76 (C20), 14.21 (C21).

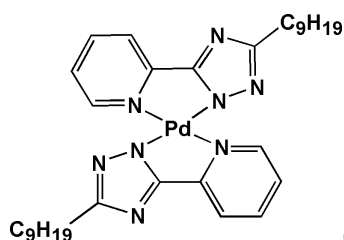
$^{15}\text{N}$  NMR (50.68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  м.ч.: -80.2 (N2), -135.1 (N4).



**(PdL<sup>8</sup><sub>2</sub>).** Вихід 77%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz);  $\delta$  м.ч.: 9.80 (1H, d), 7.87 (4H, m), 7.26 (2H, t), 2.73 (4H, t), 1.78 (4H, m), 1.46-1.20 (8H, m), 0.91 (6H, t).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 163.60, 160.01, 151.39, 149.38, 139.63, 122.75, 119.56, 31.39, 28.69, 28.35, 22.07, 13.63. Теоретично розраховано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Pd}$ , %: C, 53.68; H, 5.63; N, 20.87. Знайдено, %: C, 53.67; H, 5.64; N, 20.86. ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 3404, 3096, 3011, 2919, 2854, 1615, 1529, 1464, 1261, 1176, 1097, 1038, 782, 749, 703, 481.

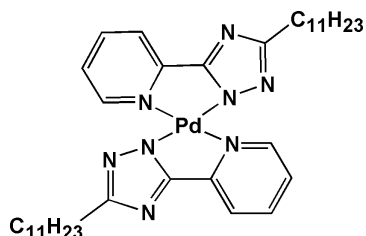


**(PdL<sup>9</sup><sub>2</sub>).** Вихід 83%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz);  $\delta$  м.ч.: 9.87 (2H, d), 7.87 (4H, m), 7.25 (2H, t), 2.72 (4H, t), 1.78 (4H, m), 1.40 (4H, m), 1.39 (4H, m), 1.27 (8H, m), 0.87 (6H, t).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 163.60, 160.02, 151.37, 149.40, 139.55, 122.67, 119.50, 31.40, 29.17, 28.85, 28.76, 28.71, 22.21, 13.63. Теоретично розраховано для  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Pd}$ , %: C, 56.70; H, 6.46; N, 18.89. Знайдено, %: C, 56.69; H, 6.47; N, 18.88. ІЧ (табл. KBr);  $\text{cm}^{-1}$ : 3417, 3011, 2912, 2847, 1621, 1529, 1457, 1254, 1176, 1038, 788, 762, 703, 447.



**(PdL<sup>10</sup><sub>2</sub>).** Вихід 72%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz);  $\delta$  м.ч.: 9.84 (1H, d), 7.90-7.89 (4H, m), 7.28 (2H, t), 2.78 (4H, t), 1.78 (4H, m), 1.44-1.26 (24H, m), 0.87 (6H, t).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 163.67, 160.05, 151.41,

149.44, 139.59, 122.71, 119.54, 31.44, 29.21, 29.14, 29.06, 28.88, 28.76, 28.72, 22.21, 13.62, 3.34. *Теоретично розраховано для  $C_{32}H_{46}N_8Pd$ , %: С, 59.20; Н, 7.14; N, 17.26. Знайдено, %: С, 59.19; Н, 7.15; N, 17.27. ІЧ (табл. KBr);  $cm^{-1}$ : 3431, 3011, 2926, 2847, 1615, 1529, 1464, 1254, 1176, 1103, 1038, 775, 749, 703, 415.*

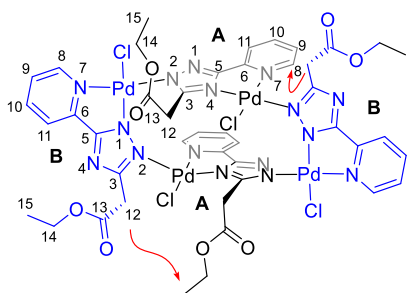


$(PdL^{II})_2$ . Вихід 67,5%.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz);  $\delta$  м.ч.: 9.81 (2H, d), 7.89 (4H, m), 7.26 (2H, t), 2.76 (4H, t), 1.80 (4H, m), 1.47-1.27 (32H, m), 0.88 (6H, t).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 101 MHz);  $\delta$  м.ч.: 164.05, 160.48, 151.81, 149.80, 140.02, 123.18, 119.94, 31.93, 29.71, 29.67, 29.55, 29.38, 29.25, 29.23, 22.69, 14.12. *Теоретично розраховано для  $C_{36}H_{54}N_8Pd$ , %: С, 61.31; Н, 7.72; N, 15.89. Знайдено, %: С, 61.32; Н, 7.73; N, 15.90. ІЧ (табл. KBr);  $cm^{-1}$ : 3496, 3411, 3228, 2919, 1621, 1464, 1385, 1084, 782, 611, 447.*

#### *Загальна методика синтезу комплексів складу $Pd_4L^{1,3-II}Cl_4$ .*

Метод А: 1 ммоль одержаної відповідної координаційної сполуки складу  $Pd(HL^{1,5-7})Cl_2$  розчиняли в 1-2 мл DMF при нагріванні. Одержаний розчин залишали в сушильній шафі за температури 120°C впродовж 72 годин. За цей час випадав осад, який фільтрували, промиваючи невеликою кількістю DMF. Одержаний продукт – сполука складу  $Pd_4L^{1,5-7}Cl_4$ . Кристалічний продукт сушили в сушильній шафі за температури 60°C.

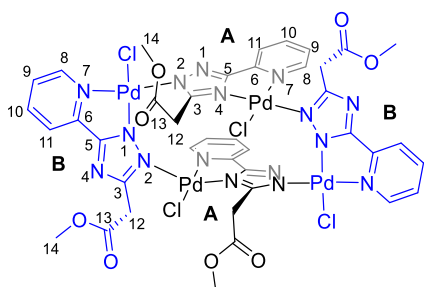
Метод Б: 1 ммоль  $HL^{1-II}$  розчиняли в 1 мл DMF, 1 ммоль  $PdCl_2(CH_3CN)_2$  розчиняли в 1 мл ДМФ, розчини змішували між собою та залишали у сушильній шафі за температури 120°C впродовж 72 годин. Утворений орнджевий осад фільтрували, промиваючи невеликою кількістю DMF. Одержаний продукт – сполука складу  $Pd_4L_4Cl_4$ . Сушили в сушильній шафі за температури 60°C.



**Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>**. Вихід 23 %. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz); δ м.ч.: 9.02 (d, 2 H, py-H<sub>1</sub>), 8.33 (m, 2 H, py-H<sub>2</sub>), 8.17 (t, 2 H, py-H<sub>2</sub>), 8.12 (d, 2 H, py-H<sub>1</sub>), 7.74 (m, 2 H, py-H<sub>3</sub>), 7.66 (t, 2 H, py-H<sub>3</sub>), 7.30 (d, 2 H, py-H<sub>4</sub>), 7.23 (d, 2 H, py-H<sub>4</sub>), 4.85 (d, 2 H, CH<sub>2</sub>-H<sub>6</sub>), 4.70 (d, 2 H, CH<sub>2</sub>-H<sub>6</sub>), 4.55 (d, 2 H, CH<sub>2</sub>-H<sub>6</sub>), 4.18 (d, 2 H, CH<sub>2</sub>-H<sub>6</sub>), 4.08; 3.94; 3.87 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>-H<sub>7</sub>), 1.55; 1.36; 1.14 (br-m, 40 H, CH<sub>2</sub>-H<sub>8-12</sub>), 0.82; 0.78 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>-H<sub>13</sub>). <sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 25 °C) δ м.ч.: 9.21 (dt, <sup>3</sup>J = 5.6, <sup>4</sup>J = <sup>5</sup>J = 1.0 Hz, 2H, H8B), 8.06 (m, 2H, H10B), 8.05 (m, 2H, H11B), 7.84 (td, <sup>3</sup>J = 7.6, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H, H10A), 7.43 (m, 2H, H9B), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J = 5.8, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H, H8A), 7.35 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.5, 5.8, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H, H9A), 7.29 (bd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, H11A), 5.09 (d, <sup>2</sup>J = 17.5 Hz, 2H, H12A), 4.92 (d, <sup>2</sup>J = 17.5 Hz, 2H, H12A'), 4.83 (d, <sup>2</sup>J = 17.4 Hz, 2H, H12B), 4.05 (d, <sup>2</sup>J = 17.4 Hz, 2H, H12B'), 4.28 (dc, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, H14A), 4.19 (dc, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, H14A'), 4.08 (dc, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, H14B), 4.02 (dc, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, H14B'), 1.29 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, H15A), 1.18 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, H15B). <sup>13</sup>C NMR (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 25 °C) δ м.ч.: 169.38 (C13B), 167.93 (C13A), 164.52 (C5B), 161.95 (C5A), 159.55 (C3A), 159.36 (C3B), 151.05 (C8B), 149.56 (C8A), 140.99 (C10B), 139.46 (C10A), 125.92 (C9A), 125.07 (C9B), 121.89 (C11B), 121.01 (C11A), 61.79 (C14B), 61.35 (C14A), 36.64 (C12A), 35.93 (C12B), 14.41 (C15A), 14.17 (C15B) ppm. <sup>15</sup>N NMR (50.68 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 25 °C) δ м.ч.: -126.4 (N4B), -162.5 (N7A), -165.0 (N2B), -166.0 (N2A), -205.4 (N4A).  
**Теоретично розраховано для C<sub>50</sub>H<sub>58</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>18</sub>O<sub>10</sub>Pd<sub>4</sub>, %:** C, 36.7; H, 3.5; N, 15.4.  
**Знайдено, %:** C, 36.3; H, 3.5; N, 15.0. **ІЧ (табл. KBr); см<sup>-1</sup>:** 3443, 3103, 2985, 2926, 1739, 1667, 1621, 1476, 1372, 1319, 1195, 1090, 1031, 800, 795, 749, 703, 592, 474.

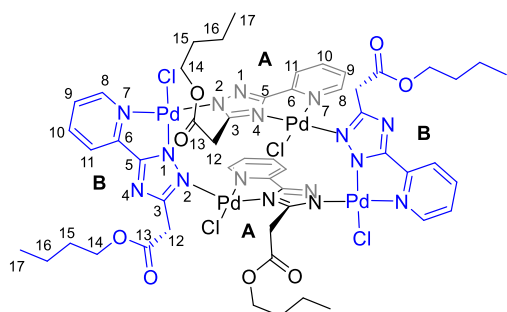
**Pd<sub>4</sub>L<sup>3</sup><sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>**. Вихід 69%. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz); δ м.ч.: 8.98 (2H, d), 8.33 (2H, t), 8.07 (4H, m), 7.95 (2H, s), 7.73 (2H, t), 7.56 (2H, t), 7.29 (2H, d), 7.12 (2H, d), 4.07 (4H, q), 3.98 (4H, q), 3.91 (2H, m), 3.81 (2H, m), 3.51 (4H, m), 2.93-2.81 (20H, m), 1.17 (6H, t), 1.13 (6H, t). *Теоретично розраховано для C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>16</sub>O<sub>8</sub>Pd<sub>4</sub>, %: С, 37.23; Н, 3.38; N, 14.47. Знайдено, %: С, 37.25; Н, 3.39; N, 14.48. ІЧ (табл. KBr); см<sup>-1</sup>: 3437, 2985, 2926, 1726, 1673, 1628, 1476, 1379, 1293, 1188, 1090, 1024, 795, 467.*

**Pd<sub>4</sub>L<sup>4</sup><sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>**. Вихід 56,4%. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz); δ м.ч.: 9.02 (2H, d), 8.33 (2H, t), 8.13 (2H, d), 8.07 (2H, t), 7.73 (2H, t), 7.55 (2H, t), 7.32 (2H, d), 7.13 (2H, d), 3.99-3.92 (8H, m), 3.61 (4H, m), 3.15 (4H, m), 2.41 (8H, m), 2.17-2.03 (8H, m), 1.09 (6H, t), 1.06 (6H, t). *Теоретично розраховано для C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>16</sub>O<sub>8</sub>Pd<sub>4</sub>, %: С, 38.92; Н, 3.77; N, 13.97. Знайдено, %: С, 38.90; Н, 3,79; N, 13.98. ІЧ (табл. KBr); см<sup>-1</sup>: 3437, 3090, 2920, 1739, 1621, 1470, 1379, 1261, 1142, 1031, 795, 756, 474.*



**Pd<sub>4</sub>L<sup>5</sup><sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>**. Вихід 25%. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz); δ м.ч.: 9.01 (2H, d), 8.32 (2H, t), 8.15- 8.10 (4H, m), 7.95 (2H, s), 7.73 (2H, t), 7.65 (2H, t), 7.31 (2H, d), 7.24 (2H, d), 4.86 (1H, d), 4.76 (1H, d), 4.56 (1H, d), 4.20 (1H, d), 3.61 (6H, s), 3.42 (6H, s), 2.89 (6H, s), 2.73 (6H, s). <sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 25 °C) δ м.ч.: 9.22 (dt, <sup>3</sup>J = 5.4, <sup>4</sup>J = <sup>5</sup>J = 1.0 Hz, 2H, H8B), 8.07 (m, 2H, H10B), 8.06 (m, 2H, H11B), 7.85 (m, 2H, H10A), 7.44 (m, 2H, H9B), 7.36 (m, 4H, H8A, H9A), 7.31 (bd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H, H11A), 5.14 (d, <sup>2</sup>J = 17.9 Hz, 2H, H12A), 4.93 (d, <sup>2</sup>J = 17.9 Hz, 2H, H12A'), 4.83 (d, <sup>2</sup>J = 17.8 Hz, 2H, H12B), 4.07 (d, <sup>2</sup>J = 17.8 Hz, 2H, H12B'), 3.76 (s, 6H, H14A), 3.61 (s, 6H, H14B). <sup>13</sup>C NMR (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 25 °C) δ м.ч.: 169.70 (C13B), 168.35 (C13A), 164.54 (C5B), 161.97 (C5A), 159.50 (C3A), 159.27 (C3B), 151.12 (C8B), 149.50 (C8A),

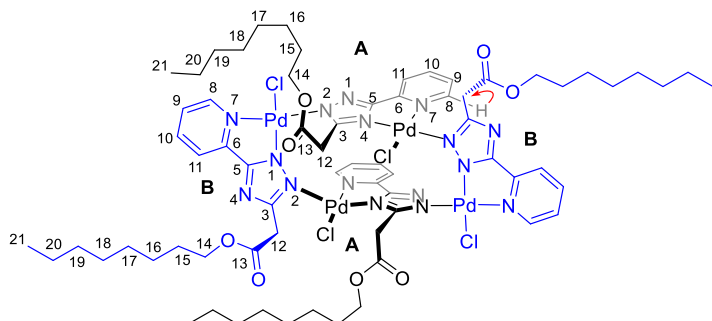
141.0 (C10B), 139.47 (C10A), 125.95 (C9A), 125.13 (C9B), 121.94 (C11B), 121.07 (C11A), 52.67 (C14B), 52.55 (C14A), 36.39 (C12A), 35.73 (C12B). **Теоретично розраховано для  $C_{40}H_{36}Cl_4N_{16}O_8Pd_4$ , %:** C, 33.45; H, 2.53; N, 15.60. **Знайдено, %:** C, 33.46; H, 2.54; N, 15.58. **ІЧ (табл. KBr);  $cm^{-1}$ :** 3450, 3096, 2951, 1746, 1615, 1476, 1333, 1254, 1208, 1169, 1005, 788, 756, 703, 592, 532, 461.



**$Pd_4L_6Cl_4$ .** Вихід 28%.  **$^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400**

**MHz);  $\delta$  м.ч.:** 9.01 (2H, d), 8.34 (4H, t), 8.19-8.11 (4H, m), 7.74 (2H, t), 7.66 (2H, t), 7.28 (1H, d), 7.24 (1H, d), 4.86 (1H, d), 4.69 (1H, d), 4.56 (1H, d), 4.19 (1H, d), 4.10-4.07 (4H, m), 3.95 (2H, m), 3.88-3.84 (4H, m), 1.54-1.51 (4H, m), 1.33-1.27 (8H, m), 1.14 (4H, m), 0.87 (2H, t), 0.78 (6H, t), 0.68 (6H, t).  **$^1H$  NMR (500.13 MHz,  $CDCl_3$ ,  $T = 25$  °C)  $\delta$  м.ч.:** 9.22 (dt,  $^3J = 5.5$ ,  $^4J = ^5J = 1.0$  Hz, 2H, H8B), 8.05 (m, 4H, H10B, H11B), 7.83 (td,  $^3J = 7.6$ ,  $^4J = 1.6$  Hz, 2H, H10A), 7.43 (m, 2H, H9B), 7.39 (bd,  $^3J = 5.8$  Hz, 2H, H8A), 7.35 (dd,  $^3J = 7.6$ , 5.8 Hz, 2H, H9A), 7.30 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, H11A), 5.12 (d,  $^2J = 17.8$  Hz, 2H, H12A), 4.90 (d,  $^2J = 17.8$  Hz, 2H, H12A'), 4.85 (d,  $^2J = 17.7$  Hz, 2H, H12B), 4.05 (d,  $^2J = 17.7$  Hz, 2H, H12B'), 4.23 (dt,  $^2J = 10.7$ ,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, H14A), 4.11 (dt,  $^2J = 10.7$ ,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, H14A'), 4.03 (dt,  $^2J = 10.7$ ,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, H14B), 3.96 (dt,  $^2J = 10.7$ ,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, H14B'), 1.64 (qui,  $^3J = 7.0$  Hz, 4H, H15A), 1.54 (qui,  $^3J = 7.0$  Hz, 4H, H15B), 1.39 (sex,  $^3J = 7.0$  Hz, 4H, H16A), 1.30 (sex,  $^3J = 7.0$  Hz, 4H, H16B), 0.87 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H, H17A), 0.86 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H, H17B).  **$^{13}C$  NMR (125.76 MHz,  $CDCl_3$ ,  $T = 25$  °C)  $\delta$  м.ч.:** 169.53 (C13B), 168.02 (C13A), 164.54 (C5B), 161.91 (C5A), 159.66 (C3A), 159.41 (C3B), 151.09 (C8B), 149.60 (C8A), 140.96 (C10B), 139.39 (C10A), 125.90 (C9A), 125.04 (C9B), 121.87 (C11B), 120.99 (C11A), 65.70 (C14B), 65.24 (C14A), 36.56 (C12A), 35.88 (C12B), 30.75 (C15A), 30.60 (C15B), 19.31 (C16A), 19.16 (C16B), 13.90 (C17A), 13.81 (C17B). **Теоретично**

розраховано для  $C_{52}H_{60}Cl_4N_{16}O_8Pd_4$ , %: C, 38.92; H, 3.77; N, 13.97. Знайдено, %: C, 38.90; H, 3.79; N, 13.98. ІЧ (табл. КВr);  $cm^{-1}$ : 3443, 3090, 2965, 2873, 1739, 1615, 1470, 1319, 1188, 1057, 788, 756, 703, 546, 461.



**Pd<sub>4</sub>L<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>**. Вихід 30%.  $^1H$  NMR

(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 9.87 (1H, d), 9.01 (2H, d), 8.36-8.32 (3H, m), 8.17 (2H, t), 8.11 (2H, d), 7.73 (2H, m), 7.66 (2H, t), 7.30 (2H, d), 7.23 (2H, d), 4.86 (1H, d), 4.70 (1H, d), 4.55 (1H, d), 4.17 (1H, d), 4.15-4.05 (3H, m), 3.95 (2H, m), 3.87 (4H, m), 1.55 (4H, m), 1.36 (3H, m), 1.14 (44H, m), 0.84-0.80 (6H, t), 0.78-0.76 (6H, t).  $^1H$  NMR (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 25 °C)  $\delta$  м.ч.: 9.22 (dt,  $^3J = 5.7$ ,  $^4J = ^5J = 1.0$  Hz, 2H, H8B), 8.05 (m, 4H, H10B, H11B), 7.83 (td,  $^3J = 7.6$ ,  $^4J = 1.6$  Hz, 2H, H10A), 7.43 (m, 2H, H9B), 7.39 (bd,  $^3J = 5.8$  Hz, 2H, H8A), 7.35 (dd,  $^3J = 7.6$ , 5.8 Hz, 2H, H9A), 7.30 (bd,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, H11A), 5.11 (d,  $^2J = 17.6$  Hz, 2H, H12A), 4.91 (d,  $^2J = 17.6$  Hz, 2H, H12A'), 4.85 (d,  $^2J = 17.5$  Hz, 2H, H12B), 4.04 (d,  $^2J = 17.5$  Hz, 2H, H12B'), 4.21 (dt,  $^2J = 10.6$ ,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, H14A), 4.10 (dt,  $^2J = 10.6$ ,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, H14A'), 4.03 (dt,  $^2J = 10.6$ ,  $^3J = 6.8$  Hz, 2H, H14B), 3.94 (dt,  $^2J = 10.6$ ,  $^3J = 6.8$  Hz, 2H, H14B'), 1.66 (m, 4H, H15A), 1.56 (m, 4H, H15B), 1.34 (m, 4H, H16A), 1.31-1.17 (m, 16H, H17, H18), 1.28 (m, 4H, H16B), 1.24 (m, 8H, H20), 1.20 (m, 8H, H19), 0.86 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H, H21A), 0.84 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H, H21B).  $^{13}C$  NMR (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 25 °C)  $\delta$  м.ч.: 169.51 (C13B), 168.04 (C13A), 164.53 (C5B), 161.91 (C5A), 159.66 (C3A), 159.40 (C3B), 151.07 (C8B), 149.60 (C8A), 140.98 (C10B), 139.40 (C10A), 125.89 (C9A), 125.06 (C9B), 121.87 (C11B), 120.99 (C11A), 66.02 (C14B), 65.56 (C14A), 36.55 (C12A), 35.91 (C12B), 321.98 (C19A), 31.90 (C19B), 29.41, 29.36, 29.31, 29.28 (C17, C18), 28.73 (C15A), 28.57 (C15B), 26.06 (C16A), 25.92 (C16B), 22.80 (C20A), 22.77 (C20B), 14.26 (C21A), 14.23 (C21B). Теоретично розраховано для  $C_{68}H_{92}Cl_4N_{16}O_8Pd_4$ ,

%, С, 44.65; Н, 5.07; N, 12.25. *Знайдено*, %: С, 44.66; Н, 5.09; N, 12.27. *ІЧ (табл. KBr)*;  $\text{см}^{-1}$ : 3443, 3102, 2926, 2854, 1732, 1621, 1470, 1319, 1169, 1038, 795, 703, 467.

$\text{Pd}_4\text{L}^8\text{Cl}_4$ . Вихід 30%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 9.04 (2H, d), 8.32 (2H, t), 8.12 (2H, d), 8.06 (2H, t), 7.72 (2H, t), 7.56 (2H, t), 7.27 (2H, d), 7.11 (2H, d), 3.59 (4H, m), 3.29 (2H, m), 2.42 (2H, m), 1.86 (6H, m), 1.31 (18H, m), 0.87 (6H, t), 0.73 (6H, t). *Теоретично розраховано для  $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{N}_{16}\text{Pd}_4$* , %: С, 40.36; Н, 4.23; N, 15.69. *Знайдено*, %: С, 40.34; Н, 4.25; N, 15.68. *ІЧ (табл. KBr)*;  $\text{см}^{-1}$ : 3437, 3076, 2946, 2851, 1630, 1462, 1283, 1151, 804, 696, 457.

$\text{Pd}_4\text{L}^9\text{Cl}_4$ . Вихід 35%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 9.04 (2H, d), 8.32 (2H, t), 8.12 (2H, m), 8.07 (2H, m), 7.73 (2H, t), 7.56 (2H, t), 7.27 (2H, d), 7.14 (2H, d), 1.85 (4H, m), 1.29-1.08 (44H, m), 0.76 (6H, t), 0.72 (6H, t). *Теоретично розраховано для  $\text{C}_{62}\text{H}_{90}\text{Cl}_4\text{N}_{18}\text{O}_2\text{Pd}_4$  ( $M_r=1686,99$ )*, %: С, 44.11; Н, 5.38; N, 14.95. *Знайдено*, %: С, 43.86; Н, 5.36; N, 14.66. *ІЧ (табл. KBr)*;  $\text{см}^{-1}$ : 3443, 3103, 2932, 2854, 1621, 1470, 1287, 1150, 1090, 782, 756, 696, 474.

$\text{Pd}_4\text{L}^{10}\text{Cl}_4$ . Вихід 30%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 9.05 (2H, d), 8.32 (2H, d), 8.11-8.05 (4H, m), 7.71 (2H, t), 7.56 (2H, t), 7.28 (2H, d), 7.14 (2H, d), 3.59 (8H, m), 1.87 (4H, m), 1.42-1.09 (52H, d), 0.78 (12H, t). *Теоретично розраховано для  $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{Cl}_4\text{N}_{16}\text{Pd}_4$* , %: С, 46.50; Н, 5.61; N, 13.56. *Знайдено*, %: С, 46.48; Н, 5.62; N, 13.58. *ІЧ (табл. KBr)*;  $\text{см}^{-1}$ : 3437, 3096, 2932, 2847, 1615, 1464, 1287, 1149, 1090, 788, 749, 696, 467.

$\text{Pd}_4\text{L}^{11}\text{Cl}_4$ . Вихід 35%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz);  $\delta$  м.ч.: 9.04 (2H, d), 8.32 (2H, d), 8.11 (2H, d), 8.06 (2H, d), 7.71 (2H, d), 7.55 (2H, d), 7.27 (2H, d), 7.13 (2H, d), 3.55 (2H, m), 3.14 (2H, m), 2.07 (2H, t), 1.88 (4H, m), 1.47-1.08 (68H, m), 0.82 (12H, m). *Теоретично розраховано для  $\text{C}_{72}\text{H}_{108}\text{Cl}_4\text{N}_{16}\text{Pd}_4$* , %: С, 48.99; Н, 6.17; N, 12.70. *Знайдено*, %: С, 49.00; Н, 6.19; N, 12.68. *ІЧ (табл. KBr)*;  $\text{см}^{-1}$ : 3450, 3096, 2945, 1746, 1621, 1476, 1333, 1261, 1208, 1012, 795, 703, 474.

## РОЗДІЛ 3: ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОХІДНІ 2-(1*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ)ПІРИДИНУ ТА КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ПАЛАДІЮ(II) НА ЇХ ОСНОВІ. БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

### 3.1 Підходи до конструювання лігандної системи функціоналізованих 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинів та координаційних сполук перехідних металів на їх основі.

На даний час функціоналізовані похідні 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридину продовжують широко застосувати в координаційній хімії для одержання різноманітних комплексів перехідних металів. 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридин – представник полідентатних лігандів, що містить чотири донорні центри, серед яких наявний хелатоутворюючий фрагмент. Водночас ліганд може слугувати містком, що поєднує між собою декілька металевих центрів. Перевагою даних систем є відносно прості методи одержання 1,2,4-триазолу, які забезпечують введення в ліганд різноманітних замісників, що змінюють або надають системі бажані ліпофільні, електронні та інші властивості. Слід також зазначити, що депротонування триазольного циклу перетворює молекулу в заряджений ліганд, що, в свою чергу, підвищує стабільність комплексів, що утворюються. Вищезазначені переваги продукують численні дослідження в напрямку використання координаційних сполук перехідних металів із функціоналізованими 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинами в різних галузях. Такі важливі напрямки, як застосування комплексів перехідних металів з 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинами для одержання нових високоефективних світлодіодів (OLED/MOLED), аналогів протипухлинних сполук та ефективних каталізаторів обговорювались в огляді літератури більш детально. Крім того, комплекси Феруму(II) з функціоналізованими 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинами є добре відомими та перспективними сполуками, що проявили ефект спін-кросоверу з термічним гістерезисом при кімнатній температурі.<sup>88,89</sup> Також моно- та біядерні комплекси Cu(II) на основі 2-(3-метил-1,2,4-триазол-5-іл)піридину є одними з перспективних прикладів

каталізаторів окиснення циклогексану з утворенням суміші циклогексанол і циклогексанон (т.з. К-олива)<sup>90</sup> з високою селективністю.

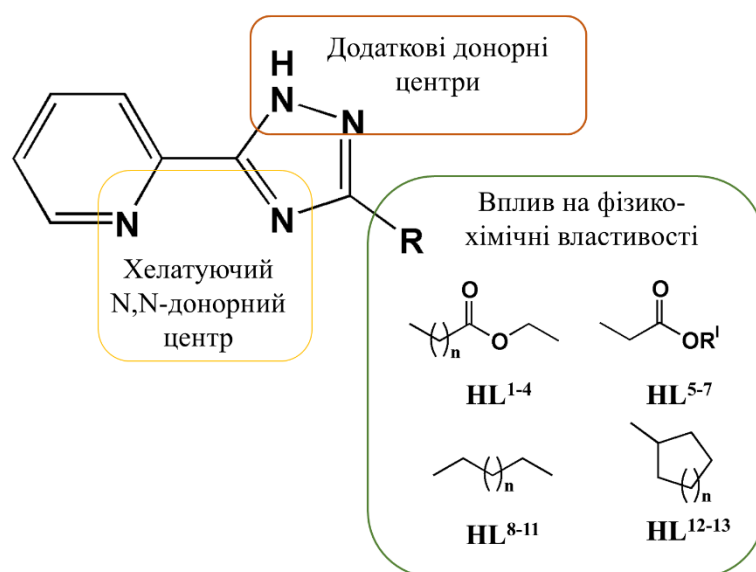


Рисунок 3.1. Функціоналізація 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридину задля одержання нових лігандних систем.

Ця робота є продовженням попередніх досліджень координаційної поведінки функціоналізованих 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинів у поєднанні з Паладієм(II). Для одержання координаційних сполук з широким спектром функціональних властивостей важливим є не тільки підбір металевого центру, а й проектування лігандної системи з чітким налаштуванням фізико-хімічних властивостей. Як координаційні центри, так і функціональні групи, що містяться в органічній молекулі, можуть істотно впливати на властивості ліганду і, як результат, його металокомплексу, тобто на їх електронну структуру, стабільність і реакційну здатність. Хелатуючий 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридиновий фрагмент був модифікований шляхом введення в триазольний цикл розгалужених замісників різної природи (рис. 3.1). Наш вибір був зосереджений на електродонорних алкільних та циклоалкільних замісниках та електроноакцепторних естерних групах. Модифікація ліганду шляхом введення аліфатичних груп є привабливою, оскільки даний тип замісників підвищує ліпофільність результуючих комплексів, створює специфічні

стеричні ефекти, як, наприклад, контроль агрегації для планарних комплексних сполук, покращує розчинність комплексів в органічних розчинниках та забезпечує їх хімічну стабільність. Введення естерної групи у структуру ліганду продукує аналогічні алкілам переваги. Проте полярність та протилежні електронні властивості естерної групи видозмінюють специфіку внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій результуючої сполуки. Крім цього, естерна складова забезпечує наявність додаткових донорних центрів, а також надає можливість подальшої модифікації ліганду, що, безперечно, має відповідний вплив на різноманітність молекулярного дизайну координаційних сполук.

### 3.2 Особливості синтезу 2-(3-заміщених-1,2,4-триазол-3-іл)піридинів ( $\text{HL}^{1-13}$ ).

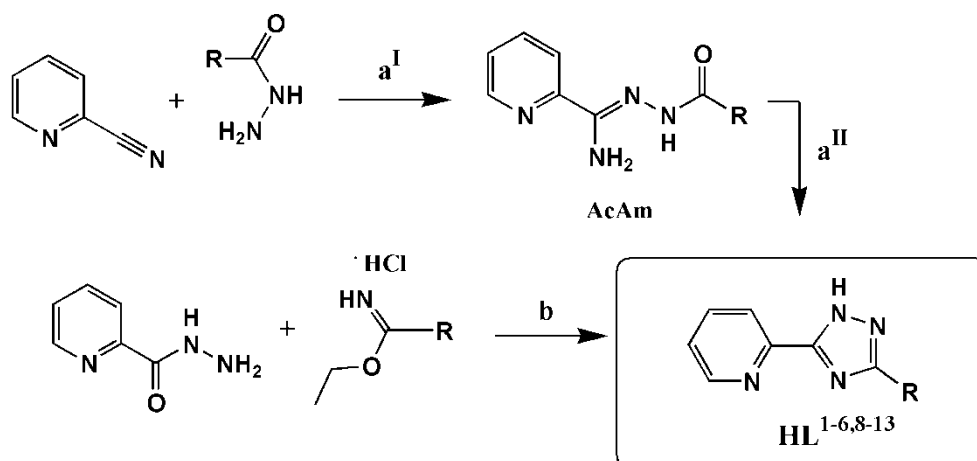


Рисунок 3.2. Схема шляхів одержання 2-(3-заміщених-1,2,4-триазол-5-іл)піридинів ( $\text{HL}^{1-5,8-13}$ ). Умови та реагенти:  $\text{a}^I$  – MeOH, NaOMe, t;  $\text{a}^{II}$  – t=180°C або ксилол або Ph<sub>2</sub>O; **b** – EtOH, NEt<sub>3</sub>, t.

Як ліганди, в даній роботі були використані етилові естери 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілкарбонових кислот ( $\text{HL}^{1-4}$ ), естери 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти ( $\text{HL}^{5-7}$ ) і алкільні ( $\text{HL}^{8-11}$ ) та циклоалкільні

(**HL**<sup>12-13</sup>) похідні 2-(1,2,4-триазол-5-іл)піридину. Дані лігандні системи були синтезовані двома шляхами, що полягали у властивості іміноестерів ацилювати гідразиди карбонових кислот з подальшою внутрішньо молекулярною циклізацією ациламідразонів (**AcAm**) у відповідний 1,2,4-триазол (рис.3.2). Ці методи забезпечують одержання 1,2,4-триазолвмісних лігандів з доступних реагентів (відповідні гідразиди та іміноестери), та відносно легке введення в систему бажаних функціональних груп, і, таким чином, керування ліпофільними, електронними та іншими властивостями. Також наступним кроком була модифікація етил 2-[5-(піридин-2-іл)-1*H*-1,2,4-триазол-3-іл]ацетатату (**HL**<sup>1</sup>) шляхом його переестерифікації у відповідному спирті (рис. 3.3), що, в свою чергу, призвело до одержання складніших функціональних систем за допомоги нескладного перетворення з доступних реагентів.

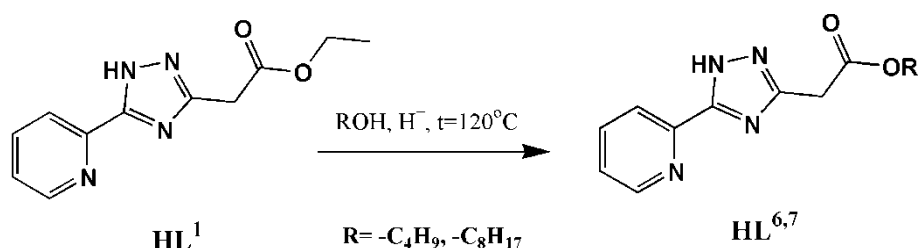


Рисунок 3.3. Схема одержання бутил (**HL**<sup>6</sup>) або октил (**HL**<sup>7</sup>). 2-[5-(піридин-2-іл)-1*H*-1,2,4-триазол-3-іл]ацетатату.

В ході синтезу метил 2-[5-(піридин-2-іл)-1*H*-1,2,4-триазол-3-іл]ацетатату (**HL**<sup>5</sup>), етил 2-[5-(піридин-2-іл)-1*H*-1,2,4-триазол-3-іл]карбоксилату (**HL**<sup>2</sup>) та *n*-алкільних похідних 2-(1,2,4-триазол-5-іл)піридину (**HL**<sup>8-11</sup>) були виділені відповідні ациламідразони (**AcAm**, рис.3.2), як самостійний продукт реакції. В даних випадках перебіг циклізації у 1,2,4-триазол потребував вищого температурного режиму. Тому циклізацію цих проміжних сполук (**AcAm**) проводили термічним шляхом за відсутності розчинника для одержання **HL**<sup>8-11</sup>, у ксилолі для – **HL**<sup>5</sup> та у дифеніловому

естері для – **HL**<sup>2</sup>. Циклізація ациламідразонів термічним шляхом за відсутності розчинника є відносно швидким і нескладним способом одержання бажаного 1,2,4-триазолу, проте даний процес потребує чіткого контролю температурного режиму. Це є важливим, оскільки вищі температури циклізації (>200°C) призводять до одночасного утворення відповідного 1,3,4-оксодіазолу (**D**<sup>1</sup>, рис. 3.4), що, в свою чергу, зменшує вихід бажаного продукту реакції та ускладнює процес очистки результуючих лігандів. Також на перебіг циклізації таким шляхом, тобто контролю співвідношення результуючих 1,2,4-триазолу щодо 1,3,4-оксодіазолу, впливає природа самого проміжного продукту. З літературних джерел відомо, що наявність електроноакцепторних груп у структурі вихідних компонентів або об'ємних замісників поблизу реакційного центру сприяє збільшенню кількості 1,3,4-оксодіазолу як побічного продукту реакції.<sup>85,91–93</sup> Одержання 1,3,4-оксодіазолів не було пріоритетною задачею під час синтезу лігандів, і в наслідок незначної їх кількості та складності розділення сумішей 1,2,4-триазол-1,3,4-оксодіазол, вони не були виділені в індивідуальному вигляді. Слід зазначити, що термічна циклізація за відсутності розчинника при отриманні сполук **HL**<sup>2</sup> та **HL**<sup>5</sup> призводила до деструкції речовин, тому для одержання цих лігандів були використані високо киплячі розчинники, такі як ксилол та дифеніловий етер. Це забезпечило рівномірне та поступове нагрівання реакційної суміші, тобто чіткий контроль температурного режиму, що призвело до одержання очікуваних лігандів. Також слід відзначити відмінності у виходах цільових продуктів за різних умов циклізації ациламідразонів (**AcAm**). Термічна циклізація за відсутності розчинника показала дещо менші виходи одержання лігандів **HL**<sup>8-11</sup> зі значеннями 35-58%, що може бути пов'язаним зі стеричними утрудненнями поблизу реакційного центру, обумовленими довгими алкільними ланцюгами. На противагу цьому, циклізація ациламідразонів, що містять електроноакцепторні естерні групи, у висококиплячих розчинниках призвела до одержання лігандів **HL**<sup>2</sup> та **HL**<sup>5</sup> зі значно кращими виходами (75-80%), що корелює з вищезгаданими перевагами методу.

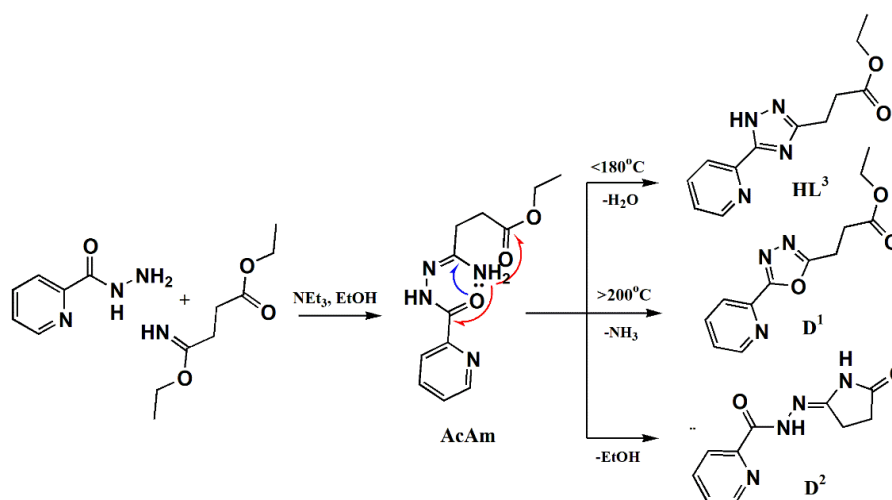


Рисунок 3.4. Можливі продукти внутрішньомолекулярної циклізації ациламідразону (**AcAm**) залежно від умов реакції.

Одержання лігандів  $\text{HL}^{1,3-4,12-13}$  шляхом **b** (рис. 3.2) не супроводжувалось виділення ациламідразонів (**AcAm**) в індивідуальному стані, оскільки ці проміжні речовини виявились добре розчинними в застосованому при синтезі спирті. Циклізація в 1,2,4-триазол відбувалась безпосередньо в реакційному середовищі за температури кипіння етилового спирту в присутності основи, що призвело до хороших виходів реакції (63-84%). Слід зазначити, що при одержанні  $\text{HL}^3$  був виділений побічний продукт реакції в індивідуальному стані (сполука  $\text{D}^2$ , рис. 3.4), молекулярна будова якого встановлена рентгеноструктурним аналізом та зображена на рисунку 3.5. Одержання цього побічного продукту може свідчити про те, що утворення ациламідразонів (**AcAm**) передуює циклізації в 1,2,4-триазол в даних умовах реакції також. Можливі продукти внутрішньомолекулярної циклізації ациламідразону **AcAm** (на прикладі продукту взаємодії гідразиду піколінової кислоти та етилового іміноестеру масляної кислоти) залежно від умов реакції зображені на рисунку 3.4.

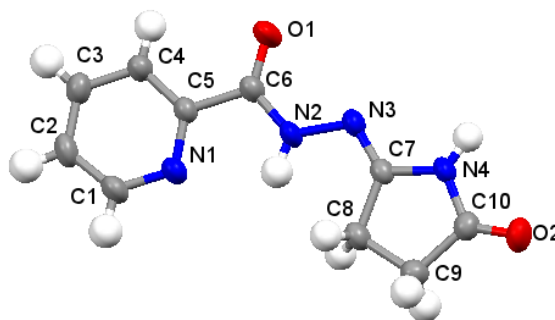


Рисунок 3.5. Молекулярна структура з маркуванням атомів для **D<sup>2</sup>**.

### 3.2.1 Спектральні характеристики функціоналізованих похідних 2-(1H-1,2,4-триазол-3-іл)піридину **HL<sup>1-13</sup>**.

Одержані ліганди **HL<sup>1-13</sup>** були охарактеризовані методами ІЧ, ЯМР спектроскопії та мас спектрометрії.

ІЧ-спектри лігандів **HL<sup>1-13</sup>** мають спільні риси через їх структурну подібність, тобто через наявність у всіх молекулах триазол-піридилового фрагменту (рис. 3.6). У спектрах 3-функціоналізованих 2-(1,2,4-триазол-5-іл)піридинів наявні характеристичні смуги валентних коливань ароматичних та аліфатичних С-Н при 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$ . Смуги при 1608-1580 і 1490-1440  $\text{cm}^{-1}$  відповідають валентним коливанням С=N і С=C ароматичних циклів піридину та триазолу. Смуга валентних коливань N-H триазолу спостерігається при 3180-3050  $\text{cm}^{-1}$ . У спектрах лігандів **HL<sup>1-7</sup>** наявні валентні коливання С=О та С-О естерної групи в межах 1750-1700 та 1200-1100  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно.

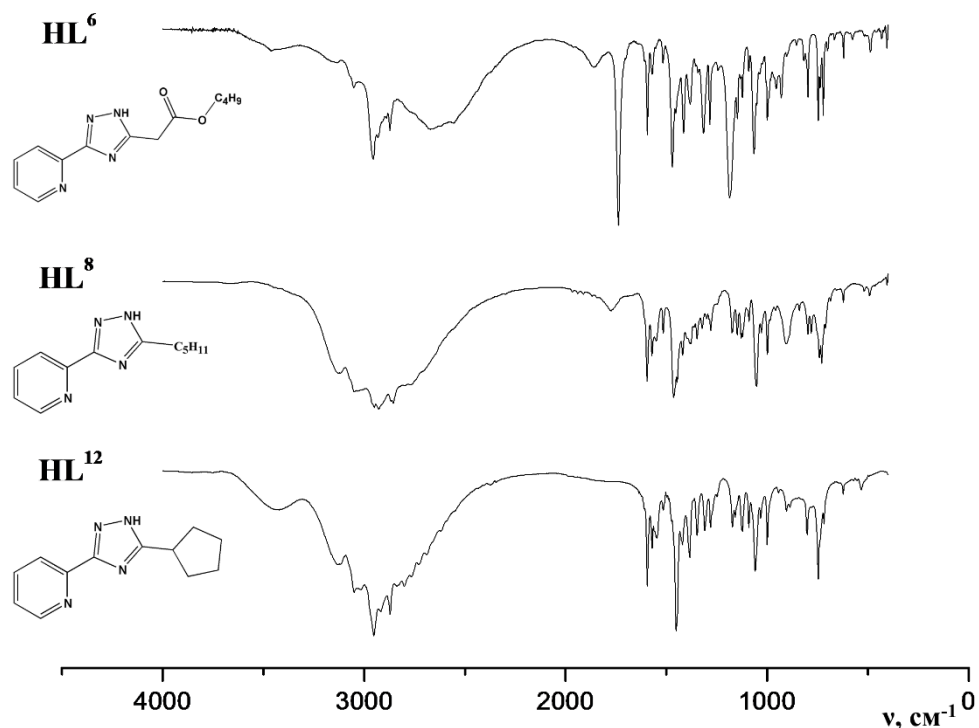
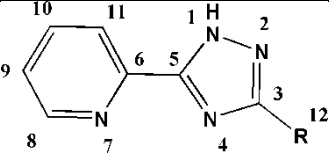
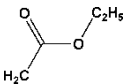
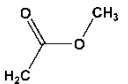
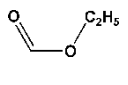
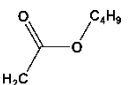
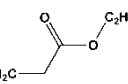
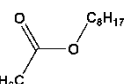
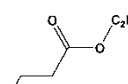






Рисунок 3.6. ІЧ спектри **HL**<sup>6</sup>, **HL**<sup>8</sup> та **HL**<sup>12</sup> записані у KBr.

У <sup>1</sup>H ЯМР спектрах синтезованих лігандів **HL**<sup>1-13</sup>, записаних в DMSO-*d*<sub>6</sub>, наявні очікувані набори сигналів протону NH групи в діапазоні 13.78 – 15.43 м.ч., протонів піридинового фрагменту в діапазоні 7.20 – 8.74 м.ч. та протонів аліфатичної або естерної складової в діапазоні 0.79 – 3.86 м.ч. (табл. 3.1). Також у спектрах синтезованих сполук, записаних у цьому розчиннику, спостерігається подвоєння або потроєння сигналів тотожних груп протонів, що обумовлене наявністю таутомерії 1,2,4-триазольного циклу. Слід відмітити, що хімічні зсуви NH та CH<sub>2</sub> груп (**H**<sup>1</sup> та **H**<sup>12</sup> відповідно, нумерація наведена у табл. 3.1) у лігандах, що містять естерну групу (**HL**<sup>1-7</sup>), знаходяться у слабкому полі, порівняно з сигналами відповідних груп у лігандах, що містять аліфатичні замісники (**HL**<sup>8-13</sup>). Наведене спостереження репрезентує вплив наявності електроноакцепторних або -донорних груп на показники хімічних зсувів у <sup>1</sup>H ЯМР спектрах гетероциклічної системи та сигналів груп поблизу неї (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Хімічні зсуви вибраних груп протонів у спектрах **HL**<sup>1-13</sup> записаних в DMSO-*d*<sub>6</sub> при 20°C.

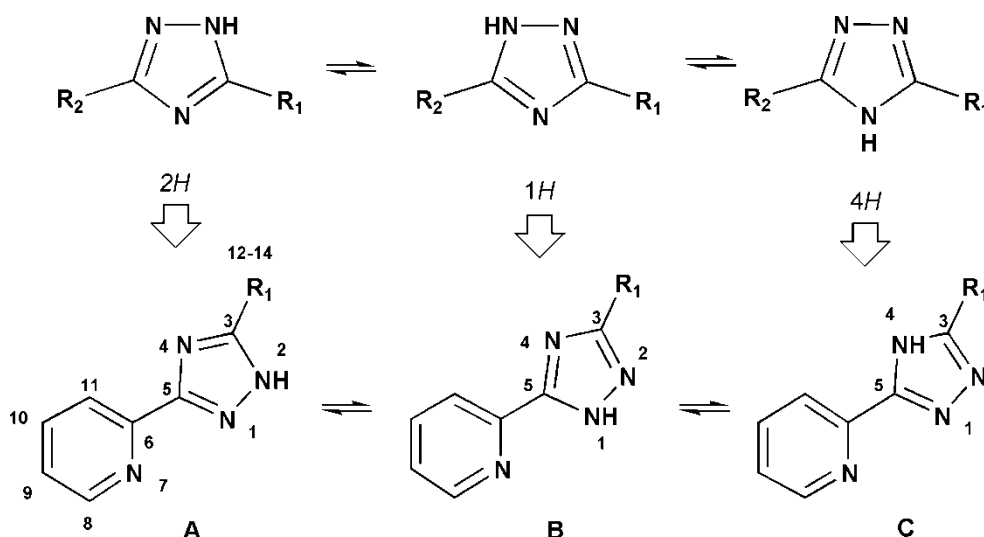
									
Сполука	R	H <sup>12</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>1</sup>	Сполука	R	H <sup>12</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>1</sup>
<b>HL</b> <sup>1</sup>		3.80	8.70	14.63	<b>HL</b> <sup>5</sup>		3.86	8.69	14.47
<b>HL</b> <sup>2</sup>		-	8.74	15.43	<b>HL</b> <sup>6</sup>		3.84	8.69	14.56
<b>HL</b> <sup>3</sup>		2.94	8.68	14.40	<b>HL</b> <sup>7</sup>		3.83	8.70	14.61
<b>HL</b> <sup>4</sup>		2.70	8.68	14.41					
<b>HL</b> <sup>c-Pr</sup>		2.07	8.62	13.86	<b>HL</b> <sup>8</sup>	-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	2.75	8.63	13.83
<b>HL</b> <sup>c-Bu</sup>		3.67	8.63	13.86	<b>HL</b> <sup>9</sup>	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	2.73	8.60	13.80
<b>HL</b> <sup>12</sup>		3.23	8.62	13.81	<b>HL</b> <sup>10</sup>	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	2.68	8.62	-
<b>HL</b> <sup>13</sup>		2.82	8.62	13.79	<b>HL</b> <sup>11</sup>	-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	2.73	8.60	13.78

Одержання чистих індивідуальних сполук **HL**<sup>1-13</sup> також було підтверджено за допомогою мас-спектрометрії ESI. Мас-спектри ESI були виміряні в режимах для позитивних та негативних йонів, в яких наявні інтенсивні піки з масами, що відповідають: [HL+H]<sup>+</sup> та [L]<sup>-</sup>. Значення молекулярних іонів узгоджуються з теоретично розрахованими величинами, а похибка експерименту становить до 0.1 м/з.

### 3.2.2. Дослідження таутомерії функціоналізованих похідних 2-(1H-1,2,4-триазол-3-іл)піридину **HL**<sup>1-13</sup> за допомогою ЯМР спектроскопії.

Добре відомо, що 1,2,4-триазол є широко застосовуваним скафолдом у розробці нових лікарських засобів. За хімічною природою триазольному циклу

притаманна прототропна таутомерія, яка пов'язана з міграцією виключно атома Гідрогену в межах гетероциклічної системи. Дослідження таутомерних явищ є важливим для вивчення реакційної здатності та взаємодії потенційних медичних триазоловмісних препаратів з біомолекулами в організмі людини. Водночас ЯМР спектроскопія є одним з найефективніших методів ідентифікації таутомерних структур у розчині, в тому числі N-незаміщених 1,2,4-триазолів. Таутомерні форми 3,5-заміщеного 1,2,4-триазолу та їх умовні позначення зображені на рисунку 3.7. Загалом, ідентифікація вищевказаних таутомерів базується на взаємному доповненні даних  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^{15}\text{N}$  ЯМР спектроскопії.



$R_1 = -\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (**HL**<sup>1</sup>),  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  (**HL**<sup>2</sup>),  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (**HL**<sup>3</sup>),  $-(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  (**HL**<sup>4</sup>),  $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$  (**HL**<sup>5</sup>),  $-\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$  (**HL**<sup>6</sup>),  $-\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$  (**HL**<sup>7</sup>),  $-\text{C}_3\text{H}_{11}$  (**HL**<sup>8</sup>),  $-\text{C}_7\text{H}_{15}$  (**HL**<sup>9</sup>),  $-\text{C}_9\text{H}_{19}$  (**HL**<sup>10</sup>),  $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$  (**HL**<sup>11</sup>), *c*-Pe (**HL**<sup>12</sup>), *c*-He (**HL**<sup>13</sup>).

Рисунок 3.7. Таутомерні форми лігандів **HL**<sup>1-13</sup> та їх умовне позначення з маркуванням атомів.

Стратегія аналізу 2D експерименту [ $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ ] HMQC є однаковою для всіх трьох таутомерів. Кореляції протонів NH групи через  $^1J_{\text{NH}}$  і  $^2J_{\text{NH}}$  дозволяють віднести атоми Нітрогену амінного та імінного типів у таутомерах *A* і *B*. Кореляції протонів метиленової групи розташованого біля естерного замісника ( $\text{H}^{12}$ ) з двома сусідніми атомами Нітрогену  $\text{N}^2$  і  $\text{N}^4$  дозволяють однозначно визначити структуру кожної таутомерної форми. Також атом

Нітрогену 2-піридиньного фрагменту  $N^7$  можна ідентифікувати за кореляцією з протоном  $H^8$  гетероциклу. Таким чином, у  $[^1H-^{15}N]$  НМҚС спектрі ліганду **HL**<sup>1</sup> (рис. 3.8) наявні інтенсивні крос-піки при  $14.63 \leftrightarrow -170.7$  м.ч. ( $H^1-N^1$ ,  $d, ^1J = 105.2$  Гц) та  $14.63 \leftrightarrow -88.6$  м.ч. ( $H^1-N^2$ ),  $3.80 \leftrightarrow -88.6$  м.ч. ( $H^{12}-N^2$ ) та  $3.80 \leftrightarrow -131.2$  м.ч. ( $H^{12}-N^4$ ) і  $8.70 \leftrightarrow -74.5$  м.ч. ( $H^8-N^7$ ), що відповідає таутомерній формі **B**. Аналогічно менш інтенсивні крос-піки при  $14.11 \leftrightarrow -164.8$  м.ч. ( $H^1-N^2$ ,  $d, ^1J = 103.3$  Гц) та  $14.11 \leftrightarrow -89.0$  м.ч. ( $H^1-N^1$ ),  $3.98 \leftrightarrow -129.2$  м.ч. ( $H^{12}-N^4$ ) відповідають таутомеру **A**.

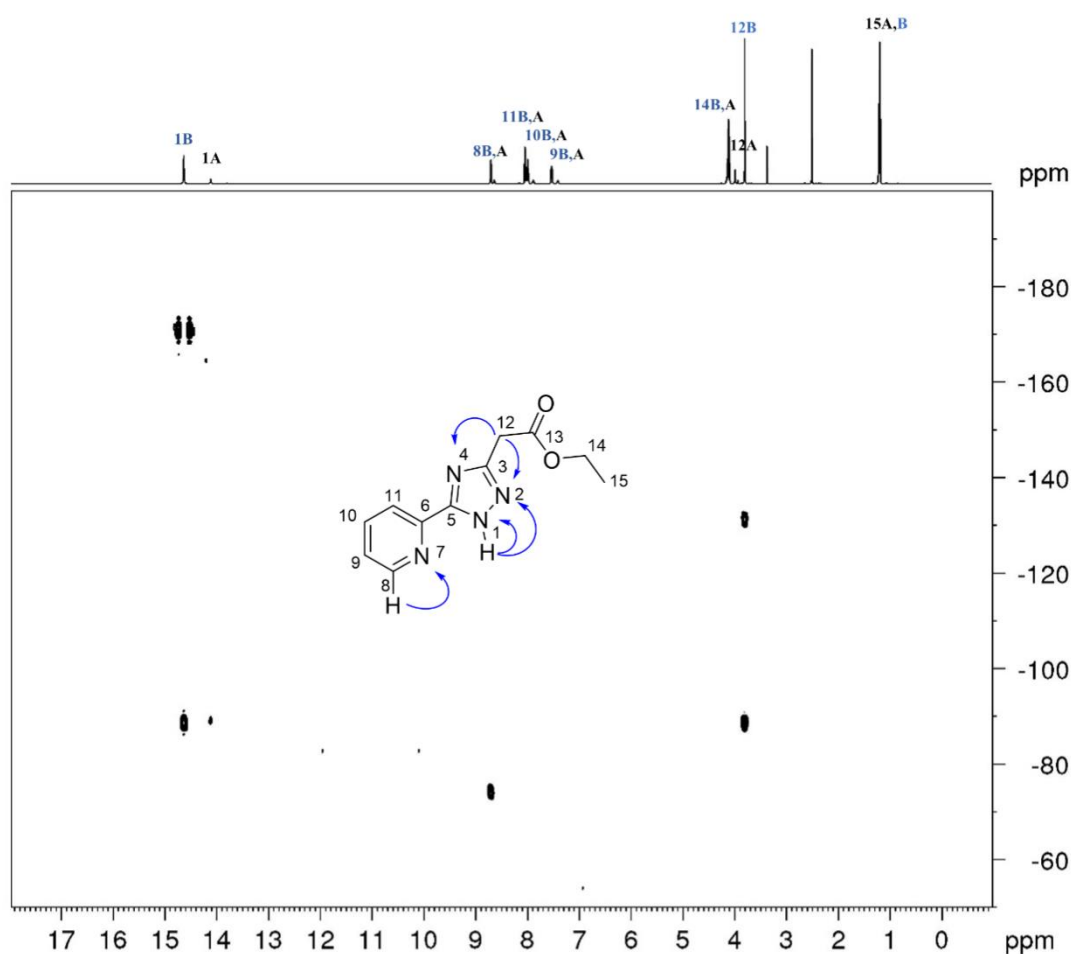
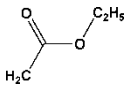
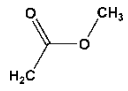
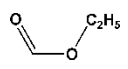
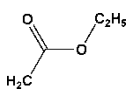
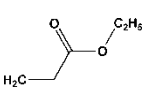
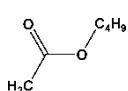
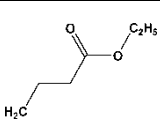
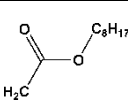






Рисунок 3.8.  $[^1H, ^{15}N]$  НМҚС кореляційний спектр **HL**<sup>1</sup>, виміряний у  $DMSO-d_6$  при  $17$  °C та зображення нумерації атомів і спостережуваних кореляцій для таутомерної форми **B**.

Результати  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$  ЯМР-спектроскопії та двовимірної методики  $[^1H, ^{15}N]$  НМҚС у  $DMSO-d_6$  та  $DMF-d_7$  дали змогу ідентифікувати всі присутні у розчині таутомери для сполук **HL**<sup>1-7</sup> (відповідні спектри знаходяться в

додатках). Віднесення сигналів до певної таутомерної форми у спектрах лігандів **HL**<sup>8-13</sup> базувалось на літературних даних та експериментах для лігандів **HL**<sup>1-7</sup>. Розподіл таутомерних форм синтезованих лігандів наведений у таблиці 3.2. Показники розподілу таутомерів добре корелюють із вже опублікованими результатами подібних 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинів.<sup>94</sup>

Таблиця 3.2.

Співвідношення таутомерних форм лігандів <b>HL</b> <sup>1-13</sup> в <sup>1</sup> H ЯМР-спектрах записаних в <b>DMSO-d<sub>6</sub></b> при 17 °C та <b>DMF-d<sub>7</sub></b> при -60 °C							
Сполука	R	Співвідношення A:B:C		Сполука	R	Співвідношення A:B:C	
<i>Естери</i>							
		DMSO-d <sub>6</sub>	DMF-d <sub>7</sub>			DMSO-d <sub>6</sub>	DMF-d <sub>7</sub>
<b>HL</b> <sup>1</sup>		18:80:2	6:93:1	<b>HL</b> <sup>5</sup>		0:100:0	5:95:0
<b>HL</b> <sup>2</sup>		0:100:0	1:99:0	<b>HL</b> <sup>1</sup>		18:80:2	6:93:1
<b>HL</b> <sup>3</sup>		30:67:3	17:82:1	<b>HL</b> <sup>6</sup>		9:87:4	-
<b>HL</b> <sup>4</sup>		34:62:4	20:79:1	<b>HL</b> <sup>7</sup>		17:81:2	-
<i>Алкїли</i>							
		DMSO-d <sub>6</sub>				DMSO-d <sub>6</sub>	
<b>HL</b> <sup>8</sup>	-C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	44:55:1		<b>HL</b> <sup>c-Pr</sup>		37:60:3	
<b>HL</b> <sup>9</sup>	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	43:54:3		<b>HL</b> <sup>c-Bu</sup>		40:54:5	
<b>HL</b> <sup>10</sup>	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	-		<b>HL</b> <sup>12</sup>		42:54:4	
<b>HL</b> <sup>11</sup>	-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	33:66:1		<b>HL</b> <sup>13</sup>		45:53:2	

Таким чином для досліджуваних лігандів **HL**<sup>1-13</sup> форми **A** і **B** є переважними таутомерами, які існують в розчині, в той час, як таутомер **C** має найменший вміст серед наявних форм (≤5%). Можна зазначити певні

закономірності розподілу таутомерних форм у розчинах DMSO- $d_6$  або DMF- $d_7$  серед груп лігандів залежно від природи замісника у 3-му положенні 1,2,4-триазолу. В попередньому дослідженні аналогічних 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинів, що містять невеликі алкільні замісники (Me-, Et-, Pr-), співвідношення форм **A** і **B** у розчині DMSO- $d_6$  майже рівноцінне (40:54) з незначним зсувом рівноваги у бік таутомеру **B**.<sup>94</sup> Дана тенденція спостерігається для нових лігандів гомологічного ряду, тобто тих, що містять довші алкільні та циклоалкільні замісники (**HL**<sup>8-13</sup> табл. 3.2). На протиположну цьому, електронноакцепторні естерні групи, які знаходяться в безпосередній близькості до 1,2,4-триазольного гетероциклу стабілізують таутомерну форму **B** (**HL**<sup>2</sup>, табл. 3.2). Слід зауважити, що при зменшенні впливу негативних індуктивного (-*I*) та мезомерного (-*M*) ефектів естерної групи на гетероцикл (змінюючи відстань між естерною групою і триазолом для **HL**<sup>1-4</sup> та варіюванням естерної групи для **HL**<sup>1,5-7</sup>) зміщується співвідношення рівноважної суміші у бік збільшення форм **A** та **C** (табл. 3.2).

### 3.3 Підходи до конструювання координаційних сполук Паладію(II) на основі функціоналізованих 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинів.

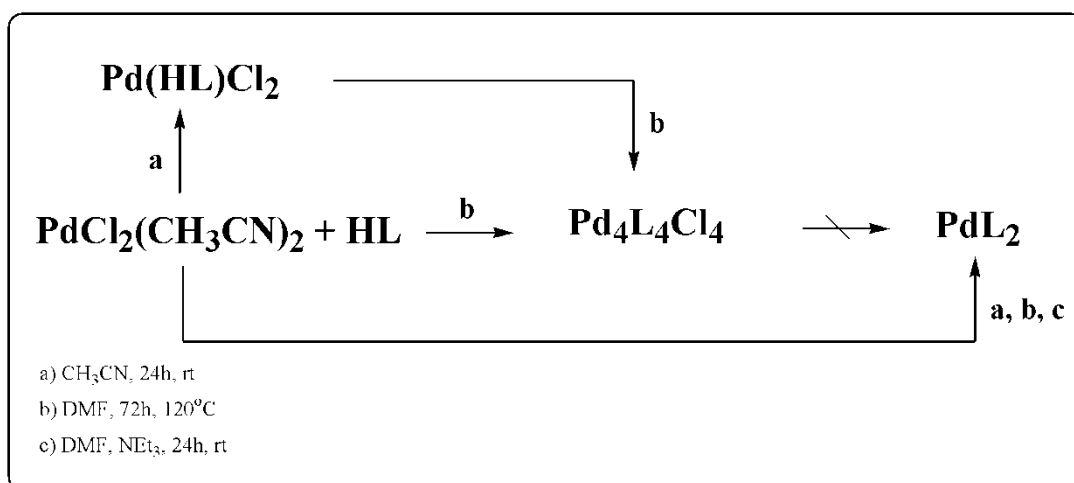
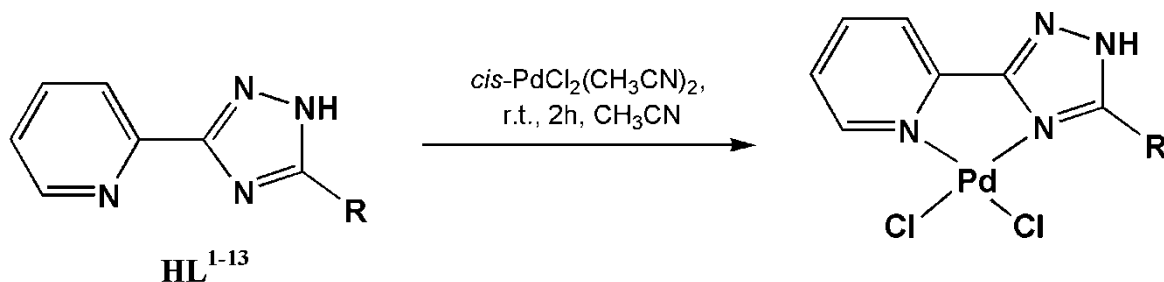


Рисунок 3.9. Шляхи одержання координаційних сполук Паладію(II) різного складу на основі функціоналізованих 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинів.

Загальні шляхи одержання досліджуваних координаційних сполук Паладію(II) схематично зображено на рисунку 3.9. Синтез нових координаційних сполук Паладію(II) різного складу проводили шляхом взаємодії полідентатного N,N-донорного хелатуючого ліганду (функціоналізовані похідні 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину) та  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , варіюючи кількісне співвідношення вихідних компонентів та реакційних умов. Паладій(II) утворює зазвичай чотири координаційних зв'язки і має плоско-квадратну геометрію навколо металоцентру. У свою чергу функціоналізовані 3-(2-піридил)-1,2,4-триазоли широко застосовують в координаційній хімії як невеликі хелатуючі полідентатні ліганди. Переваги у використанні даних лігандів при синтезі різноманітних комплексів обговорювались у попередніх розділах більш детально. Загалом поєднання металу з плоско-квадратною геометрією та невеликої полідентатної лігандної системи відкриває шлях для контрольованого одержання різних молекулярних архітектур, зокрема, різноманітності молекулярного дизайну комплексів. В свою чергу, базуючись на огляді літератури, планарні моноядерні комплекси різного складу є перспективними у дослідженнях, що спрямовані на одержання нових біологічно- і каталітично активних речовин та інших функціональних матеріалів. Водночас здатність поліядерних тривимірних комплексних сполук зв'язувати різного роду субстрати широко використовують у каталізі<sup>95</sup>, для транспортування ліків<sup>96</sup>, у галузі очистки навколишнього середовища<sup>97</sup> та як носіїв для зберігання невеликих молекул.<sup>98</sup> Враховуючи перспективність застосувань як 2-(1,2,4-триазол-5-іл)піридинових лігандів, так і паладієвих комплексів різного складу, дослідження варіативності молекулярного дизайну синтезованих лігандів в поєднанні з металом, що має плоско-квадратну геометрію, привернуло нашу увагу. Таким чином, поєднанням функціоналізованих 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинів та Паладію(II) нам вдалось одержати три типи комплексів – моноядерні  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ ,  $\text{PdL}_2$  та тетраядерні  $\text{Pd}_4\text{Cl}_4\text{L}_4$ .

### 3.3.1 Координаційні сполуки Паладію(II) складу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ на основі функціоналізованих 2-(1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридинів ( $\text{HL}^{1-13}$ )



$\text{R} = -\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (**1**),  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (**3**),  $-(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  (**4**),  
 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$  (**5**),  $-\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$  (**6**),  $-\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$  (**7**),  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (**8**),  
 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$  (**9**),  $-\text{C}_9\text{H}_{19}$  (**10**),  $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$  (**11**), *c*-Pe (**12**), *c*-He (**13**)

Рисунок 3.10. Схема синтезу комплексів складу  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ .

Комплекси складу  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$  були синтезовані шляхом взаємодії еквімолярних кількостей солі  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  з відповідним лігандом  $\text{HL}^{1-13}$  у гарячому ацетонітрилі з виходами реакцій 20-91% (рис.3.10). Слід зазначити, що взаємодія етил 5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-карбоксилату ( $\text{HL}^2$ ) з сіллю Паладію(II) за даних умов не призвела до одержання очікуваного комплексу складу  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ . В процесі реакції утворився комплекс складу  $\text{PdL}_2$ , що є схожим результатом до вже раніше описаного експерименту для 3-незаміщеного та 3-феніл-заміщеного 2-(1,2,4-триазол-5-іл)піридину.<sup>99</sup> В даному дослідженні було припущено, що вплив відповідних замісників (тобто атом Гідрогену або феніл) на центри координації в ліганді та поєднання лабільності сполук Паладію(II) призводять до утворення лише винятково стабільних і, водночас, погано розчинних комплексів  $\text{PdL}_2$ . У всіх інших випадках були одержані стабільні та нечутливі до повітря та вологи жовті тверді речовини складу  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ .

### 3.3.2. Спектральні характеристики комплексів $\text{Pd}(\text{HL}^{1-7})\text{Cl}_2$ .

В ІЧ спектрах для серії комплексів  $\text{Pd}(\text{HL}^{1-7})\text{Cl}_2$  спостерігаються характеристичні смуги валентних коливань N-H триазольного циклу в межах

3200-3000  $\text{cm}^{-1}$ , C-H ароматичних фрагментів в межах 3000 – 2900  $\text{cm}^{-1}$ , C=O естерної групи в межах 1750-1700  $\text{cm}^{-1}$ , C=C та C=N піридинового та триазольного циклів в межах 1600-1450  $\text{cm}^{-1}$ , а також C-O естерної групи в межах 1200-1100  $\text{cm}^{-1}$ . У спектрах комплексів смуги  $\nu(\text{C}=\text{N})$  та  $\nu(\text{N}-\text{H})$  зазнають високочастотного зсуву  $\Delta\nu = 15\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$  та  $\Delta\nu = 41\text{-}180 \text{ cm}^{-1}$  відповідно. Ця інформація вказує на координацію ліганду до йону Паладію, а також на стабілізацію однієї таутомерної форми 1,2,4-триазолу внаслідок комплексоутворення. Також зміщення смуг валентних коливань C=O естерної групи в порівнянні зі значеннями для некоординованих лігандів варіюється в діапазоні 16-42  $\text{cm}^{-1}$ , що може свідчити про утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між атомом Гідрогену триазольного циклу та атомом Оксигену карбонільної групи. Вибрані характеристичні смуги валентних коливань комплексів і відповідних лігандів наведені в таблиці 3.1, а ІЧ спектри для  $\text{Pd}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2$  та  $\text{Pd}(\text{HL}^6)\text{Cl}_2$  зображені на рисунку 3.11.

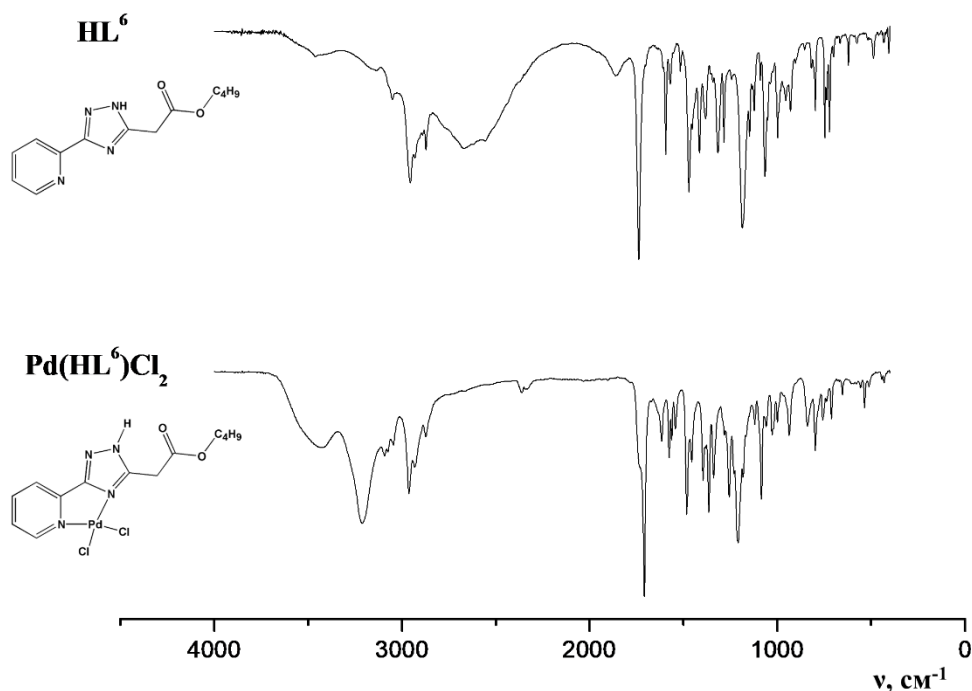


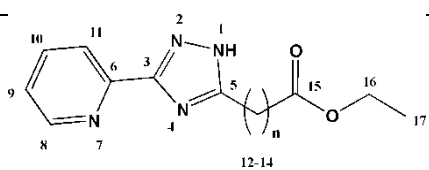
Рисунок 3.11. ІЧ спектри комплексу  $\text{Pd}(\text{HL}^6)\text{Cl}_2$  та бутил 2-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]ацетату ( $\text{HL}^6$ ).

Таблиця 3.3

Вибрані смуги коливань в ІЧ спектрах комплексів $\text{Pd}(\text{HL}^{1-7})\text{Cl}_2$ та лігандів $\text{HL}^{1-7}$ , $\text{cm}^{-1}$							
X		1	3	4	5	6	7
$\text{HL}^X$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1739	1739	1732	1732	1739	1746
$\text{Pd}(\text{HL}^X)\text{Cl}_2$		1713	1719	1700 1732	1746	1713	1726
$\Delta$		<b>26</b>	<b>20</b>	<b>32</b>	<b>-14</b>	<b>26</b>	<b>20</b>
$\text{HL}^X$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	3100	3142	3140	3188	3173	3074
$\text{Pd}(\text{HL}^X)\text{Cl}_2$		3260	3194	3299	3325	3214	3260
$\Delta$		<b>160</b>	<b>52</b>	<b>159</b>	<b>137</b>	<b>41</b>	<b>186</b>

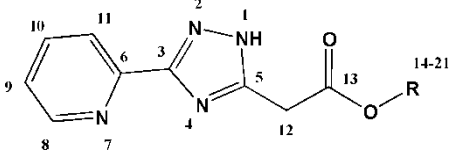
В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах комплексів  $\text{Pd}(\text{HL}^{1-7})\text{Cl}_2$ , записаних в  $\text{DMSO}-d_6$ , порівнюючи з відповідними некоординованими лігандами  $\text{HL}^{1-7}$ , спостерігається один набір сигналів протонів, що зумовлено стабілізацією однієї таутомерної форми при координації ліганду Паладієм(II). Водночас всі піки зазнають зсуву у слабке поле. Найбільші зсуви сигналів спостерігаються для протона NH триазольного циклу ( $\text{H}^1$ ) (діапазон  $\Delta\delta=+0.95-1.32$  м.ч., найбільше значення для  $\text{Pd}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2$ ), орто-протонів піридинового циклу ( $\text{H}^8$ ) (діапазон  $\Delta\delta=+0.32-0.65$  м.ч., найбільше значення для  $\text{Pd}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2$ ) та метиленових груп ( $\text{H}^{12}$ ) (діапазон  $\Delta\delta=+0.42-0.69$  м.ч., найбільше значення для  $\text{Pd}(\text{HL}^{5-7})\text{Cl}_2$ ). Різниці хімічних зсувів  $\text{H}^8$  та  $\text{H}^{12}$  обумовлені просторовою близькістю груп до металевого центру та водночас дезекрануванням просторово наближених атомів Хлору. Порівняння хімічних зсувів груп протонів одержаних комплексів і лігандів наведені в таблицях 3.3 та 3.4.

Таблиця 3.3

Хімічні зсуви груп протонів в $^1\text{H}$ ЯМР-спектрах сполук $\text{HL}^{1-4}$ та $\text{Pd}(\text{HL}^{1-4})\text{Cl}_2$ , записаних в $\text{DMSO}-d_6$ м.ч.										
Сполука	Номер протону									
										
	$\text{H}^8$	$\text{H}^9$	$\text{H}^{10}$	$\text{H}^{11}$	$\text{H}^1$	$\text{H}^{16}$	$\text{H}^{17}$	$\text{H}^{12}$	$\text{H}^{13}$	$\text{H}^{14}$
$\text{HL}^1$	8.70	7.99	7.53	8.04	14.63	4.11	1.19	3.80	-	-

Pd(HL <sup>1</sup> )Cl <sub>2</sub>	9.02	8.31	7.79	8.18	15.68	4.15	1.22	4.49	-	-
$\Delta\delta$	<b>+0.32</b>	<b>+0.32</b>	<b>+0.26</b>	<b>+0.14</b>	<b>+1.05</b>	<b>+0.04</b>	<b>+0.03</b>	<b>+0.69</b>	-	-
HL <sup>3</sup>	8.68	7.86	7.50	8.02	14.13	4.06	1.26	3.18	2.87	-
Pd(HL <sup>3</sup> )Cl <sub>2</sub>	9.04	8.30	7.78	8.15	15.37	4.07	1.18	3.37	2.87	
$\Delta\delta$	<b>+0.36</b>	<b>+0.44</b>	<b>+0.28</b>	<b>+0.13</b>	<b>+1.24</b>	<b>+0.01</b>	<b>-0.08</b>	<b>+0.19</b>	<b>+0.0</b>	
HL <sup>4</sup>	8.66	7.94	7.47	8.03	14.37	4.06	1.18	2.73	2.39	1.96
Pd(HL <sup>4</sup> )Cl <sub>2</sub>	9.03	8.28	7.77	8.15	15.32	4.03	1.17	3.22	2.38	1.96
$\Delta\delta$	<b>+0.37</b>	<b>+0.34</b>	<b>+0.30</b>	<b>+0.12</b>	<b>+0.95</b>	<b>-0.03</b>	<b>-0.01</b>	<b>+0.49</b>	<b>-0.01</b>	<b>+0.0</b>

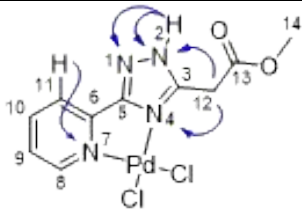
Таблиця 3.4

Хімічні зсуви груп протонів в <sup>1</sup> H ЯМР-спектрах сполук HL <sup>5-7</sup> та Pd(HL <sup>5-7</sup> )Cl <sub>2</sub> , записаних в DMSO-d <sub>6</sub> , м.ч.										
Сполука	Номер протону									
							R			
	H <sup>8</sup>	H <sup>9</sup>	H <sup>10</sup>	H <sup>11</sup>	H <sup>1</sup>	H <sup>12</sup>	H <sup>14</sup>	H <sup>15</sup>	H <sup>16</sup>	H <sup>21</sup>
HL <sup>5</sup>	8.70	7.99	7.52	8.04	14.42	3.82	* DMSO-d <sub>6</sub>			3.62
Pd(HL <sup>5</sup> )Cl <sub>2</sub>	9.02	8.31	7.79	8.17	15.74	4.51				3.68
$\Delta\delta$	<b>+0.32</b>	<b>+0.32</b>	<b>+0.27</b>	<b>+0.13</b>	<b>+1.32</b>	<b>+0.69</b>				<b>+0.06</b>
HL <sup>5</sup>	8.80	8.09	7.60	8.16	15.38	4.01	* DMF-d <sub>7</sub>			3.70
Pd(HL <sup>5</sup> )Cl <sub>2</sub>	9.05	8.41	7.89	8.25	16.61	4.64				3.68
$\Delta\delta$	<b>+0.25</b>	<b>+0.32</b>	<b>+0.29</b>	<b>+0.09</b>	<b>+1.23</b>	<b>+0.63</b>				<b>-0.02</b>
HL <sup>6</sup>	8.69	7.96	7.50	8.03	14.49	4.07	3.83	1.55	1.37	0.88
Pd(HL <sup>6</sup> )Cl <sub>2</sub>	9.03	8.31	7.79	8.18	15.68	4.49	4.10	1.57	1.34	0.88
$\Delta\delta$	<b>+0.34</b>	<b>+0.35</b>	<b>+0.29</b>	<b>+0.15</b>	<b>+1.19</b>	<b>+0.42</b>	<b>+0.27</b>	<b>+0.02</b>	<b>-0.03</b>	<b>+0.0</b>
HL <sup>7</sup>	8.69	7.96	7.50	8.03	14.48	3.83	4.06	1.2(10H)	1.55	0.80
Pd(HL <sup>7</sup> )Cl <sub>2</sub>	9.04	8.32	7.70	8.19	15.70	4.48	4.08	1.20	1.58	0.82
$\Delta\delta$	<b>+0.35</b>	<b>+0.36</b>	<b>+0.20</b>	<b>+0.16</b>	<b>+1.22</b>	<b>+0.65</b>	<b>+0.02</b>	<b>+0.00</b>	<b>+0.03</b>	<b>+0.02</b>

У спектрах Pd(HL<sup>1-7</sup>)Cl<sub>2</sub>, що виміряні в DMSO-d<sub>6</sub> та DMF-d<sub>7</sub> за кімнатної температури, сигнали NH протонів є значно уширеними, що завадило спостереженню кореляцій <sup>1</sup>H,<sup>15</sup>N в НМҚС спектрах. Щоб визначити положення NH протону та способу координації ліганду до металу, спектри ЯМР даних комплексів вимірювали в DMF-d<sub>7</sub> при температурі -60°C,

попередньо провівши температурнозалежний ЯМР експеримент (рис.3.12). За допомогою цього підходу та за вказаних умов було встановлено положення NH протону в 1,2,4-триазольному фрагменті, яке виявилось однаковим для всіх комплексів і відповідає таутомерній формі **B**. Також для дослідження будови комплексів були використані одновимірні методики ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , NOE) та двовимірна методика ( $[\text{}^1\text{H}-^{15}\text{N}]$  НМQC). Схеми нумерації атомів сполук та знайдені кореляції зазначено на рисунку у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Хімічні зсуви в $^{15}\text{N}$ ЯМР-спектрах комплексу <b>Pd(HL<sup>5</sup>)Cl<sub>2</sub></b> , записаних в DMF- <i>d</i> <sub>7</sub> , (м.ч.), що встановлені на основі 2D $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ НМBC (стрілками вказані ССВ, на основі яких було зроблено віднесення сигналів $^{15}\text{N}$ )				
				
Нумерація Нітрогену	N <sup>1</sup>	N <sup>2</sup>	N <sup>4</sup>	N <sup>7</sup>
<b>HL<sup>5</sup></b>	-171.6	відсутній	-130.4	-75.5
<b>Pd(HL<sup>5</sup>)Cl<sub>2</sub></b>	-91.5	-156.5	-201.5	-164.8
<b>Δδ</b>	<b>80,1</b>	-	<b>-71.1</b>	<b>-89,3</b>

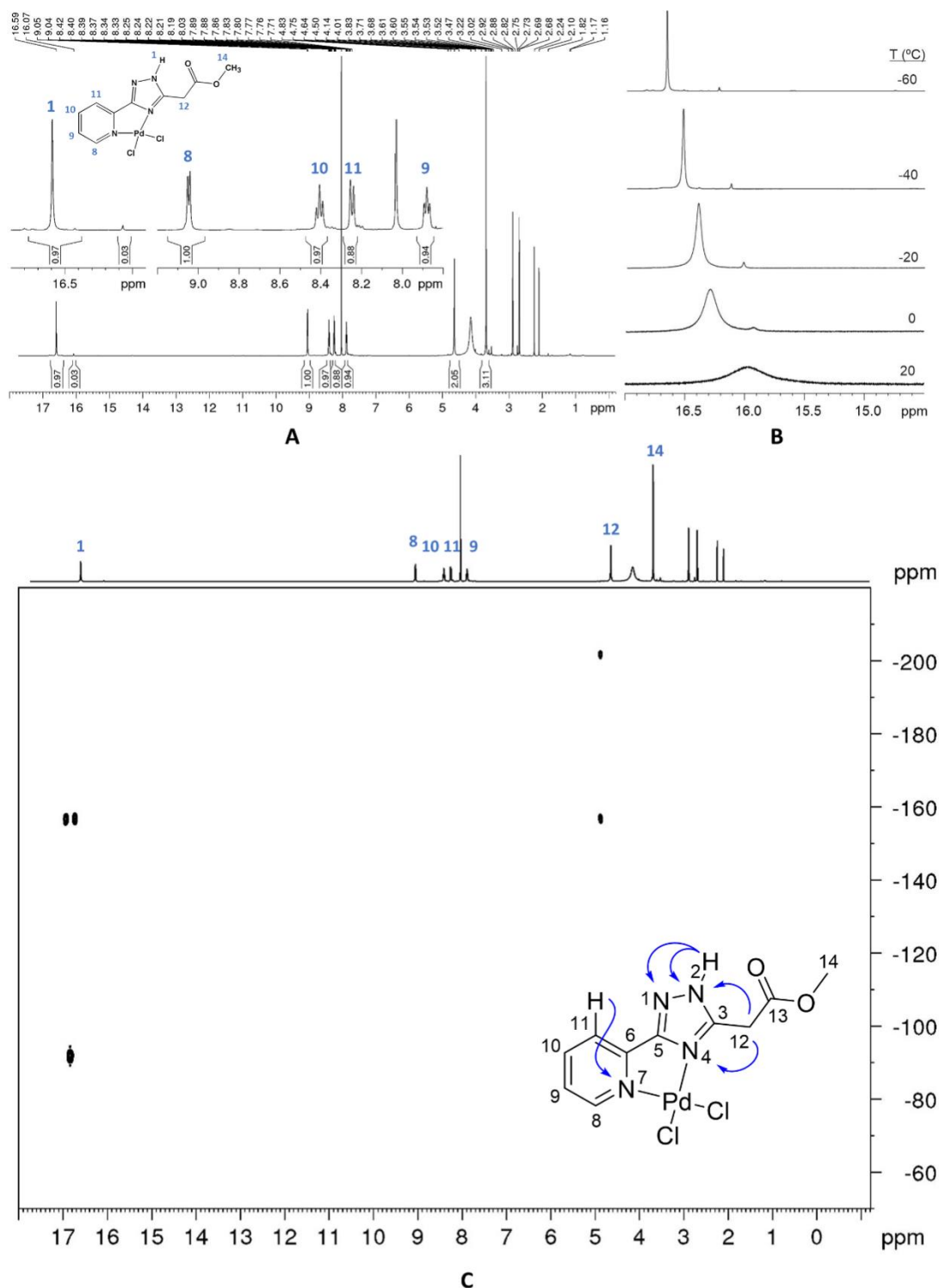


Рисунок 3.12.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMF-}d_7$  при  $-60^\circ\text{C}$  (А), фрагменти  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів температурно залежного (В) та  $[^1\text{H-}^{15}\text{N}]$  НМҚС (С) експерименту в аналогічному розчиннику.

У спектрі комплексу  $\text{Pd}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2$  NH протон триазольного циклу має вигляд синглету при 16.61 м.ч. Віднесення цього протону підтверджується наявністю кросс-піків в спектрі  $[^1\text{H-}^{15}\text{N}]$  НМҚС при  $16.61 \leftrightarrow -164.8\text{ м.ч.}$  ( $\text{H}^1\text{-N}^1$ )

та 16.61  $\leftrightarrow$  -91.5 м.ч. ( $H^1-N^2$ ). За допомогою експерименту, що базується на методиці NOE, вдалося встановити кореляцію між  $H^{12}$  та  $H^1$ , що вказує на близьке просторове розташування цих груп протонів. В спектрах [ $^1H-^{15}N$ ] НМРС також було зафіксовано кросс-пік між  $H^{12}$  (4.64 м.ч.) та  $N^4$  (-201.5 м.ч), що дозволило встановити положення трьох атомів Нітрогену в  $^{15}N$  ЯМР спектрі. Слід зазначити, що хімічні зсуви атомів Нітрогену ліганду порівняно з відповідним комплексом Паладію(II) в спектрах  $^{15}N$  зазнали значного екранування при координації ( $\Delta\delta = -70$  і  $\Delta\delta = -89,3$  м.ч. для  $N^4$  і  $N^7$ , відповідно (табл.3.5).

### 3.3.2.1. Спектральні характеристики комплексів $Pd(HL^{c-Pr, c-Bu, 8-13})Cl_2$ .

Координаційні сполуки Паладію(II) на основі 3-циклоалкіл та алкіл заміщених 2-(1,2,4-триазол-5-іл)піридинів ( $Pd(HL^{c-Pr, c-Bu, 8-13})Cl_2$ ) також були досліджені методами ІЧ,  $^1H$  та  $^{13}C$  ЯМР спектроскопії.

В ІЧ-спектрах комплексів смуги коливань  $\nu(N-H)$ ,  $\nu(C=N)$  і  $\nu(C=C)$  є вищими за енергією порівняно зі смугами, що спостерігаються для відповідних лігандів ( $\Delta\nu = 14-29$   $cm^{-1}$ ) внаслідок координації до паладієвого центру. Характерні смуги  $\nu(C=N)$  та  $\nu(C=C)$  піридину та триазолу знаходяться при 1621-1536  $cm^{-1}$ . Водночас валентні коливання алкільних ланцюгів спостерігаються при 2990-2850  $cm^{-1}$ . Слід відзначити інтенсивну чітку смугу  $\nu(N-H)$  1,2,4-триазольного фрагменту, що спостерігається при 3255-3040  $cm^{-1}$ , тоді як у спектрах лігандів ця смуга уширена. Ці відмінності можуть свідчити про стабілізацією певної таутомерної форми ліганду при комплексуванні. ІЧ спектри для  $Pd(HL^8)Cl_2$  та  $Pd(HL^{12})Cl_2$  зображені на рисунку 3.13.

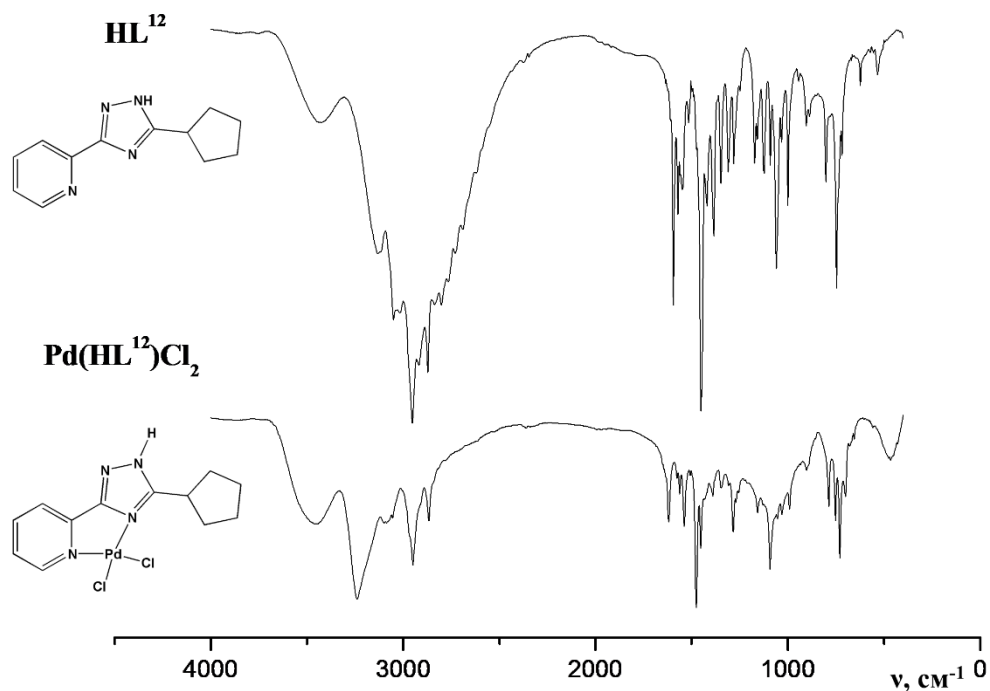


Рисунок 3.13. ІЧ спектри комплексу **Pd(HL<sup>12</sup>)Cl<sub>2</sub>** та 2-(3-циклопентил-1*H*-1,2,4-триазол-5-іл)піридину (**HL<sup>12</sup>**).

У спектрах <sup>1</sup>H ЯМР комплексів Pd(HL<sup>*c*-Pr, *c*-Bu, 8-13</sup>)Cl<sub>2</sub> також наявний лише один набір сигналів протонів за рахунок стабілізації ліганду в одній таутомерній формі в результаті координації або дуже швидкої таутомерної рівноваги N<sup>1</sup>(H) ↔ N<sup>2</sup>(H). Одночасно, негативний індуктивний ефект Pd(II) призводить до значного деекранування протонів, що розташовані у безпосередній близькості до координаційного центру. Слід звернути увагу на дещо незвичних слабкопольних зсувів СН-протону (**H<sup>8</sup>**) у комплексах Pd(HL<sup>*c*-alk</sup>)Cl<sub>2</sub> в порівнянні з відповідними сигналами 2*H* таутомера лігандів (табл.3.6.). Цей ефект особливо сильний (Δδ = 0,85-1,19 м.ч.) у сполуках, які розглядаються як продукти заміщення двох протонів у СН<sub>3</sub>-групі, тобто всі циклоалкіли (циклопропіл, -бутил, -пентил, -гексил). Такий значний зсув у слабке поле може бути пов'язаним не лише з індуктивним ефектом від металевого центру, що розташований на відстані чотирьох зв'язків від атомів Гідрогену, а також через ефект деекранування, що спричинений атомами Хлору через водневі зв'язки С–Н...Cl,<sup>100</sup> наявність та відсутність яких

підтверджена рентгеноструктурним аналізом для комплексів  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Pr}})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Bu}})\text{Cl}_2$  та  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$ , які обговорюються в наступному розділі.

Таблиця 3.6

Хімічні зсуви груп протонів в $^1\text{H}$ ЯМР-спектрах сполук $\text{HL}^{c\text{-Pr}, c\text{-Bu}, 8-13}$ та $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Pr}, c\text{-Bu}, 8-13})\text{Cl}_2$ , записаних в $\text{DMSO-}d_6$ , м.ч.									
Сполука	R	H <sup>8</sup>	H <sup>1</sup>	H-N <sup>2</sup>	Сполука	R	H <sup>8</sup>	H <sup>1</sup>	H-N <sup>2</sup>
$\text{HL}^{c\text{-Pr}}$		2.07	8.62	13.86	$\text{HL}^8$	$-\text{C}_5\text{H}_9$	2.75	8.63	13.83
$\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Pr}})\text{Cl}_2$		3.26	9.04	14.76	$\text{Pd}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2$		3.18	9.04	15.27
$\Delta\delta$		<b>+1.19</b>	<b>+0.42</b>	<b>+0.90</b>	$\Delta\delta$		<b>+0.43</b>	<b>+0.41</b>	<b>+1.44</b>
$\text{HL}^{c\text{-Bu}}$		3.67	8.63	13.86	$\text{HL}^9$	$-\text{C}_7\text{H}_{15}$	2.73	8.60	13.80
$\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Bu}})\text{Cl}_2$		4.52	9.02	15.35	$\text{Pd}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2$		3.17	9.03	15.27
$\Delta\delta$		<b>+0.85</b>	<b>+0.39</b>	<b>+1.49</b>	$\Delta\delta$		<b>+0.44</b>	<b>+0.43</b>	<b>+1.47</b>
$\text{HL}^{12}$		3.23	8.62	13.81	$\text{HL}^{10}$	$-\text{C}_9\text{H}_{19}$	2.68	8.62	-
$\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$		4.20	9.04	15.17	$\text{Pd}(\text{HL}^{10})\text{Cl}_2$		3.17	9.04	15.27
$\Delta\delta$		<b>+0.97</b>	<b>+0.42</b>	<b>+1.36</b>	$\Delta\delta$		<b>+0.49</b>	<b>+0.42</b>	-
$\text{HL}^{13}$		2.82	8.62	13.79	$\text{HL}^{11}$	$-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	2.73	8.60	13.78
$\text{Pd}(\text{HL}^{13})\text{Cl}_2$		3.84	9.04	15.15	$\text{Pd}(\text{HL}^{11})\text{Cl}_2$		3.17	9.02	15.27
$\Delta\delta$		<b>+1.02</b>	<b>+0.42</b>	<b>+1.30</b>	$\Delta\delta$		<b>+0.44</b>	<b>+0.42</b>	<b>+1.49</b>

Найбільший ( $\Delta\delta = +1,19$  м.ч.) і найменший ( $\Delta\delta = +0,85$  м.ч.) зсув серед цих сполук спостерігається для  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Pr}})\text{Cl}_2$  і  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Bu}})\text{Cl}_2$ , відповідно. Це можна пояснити зниженням електронної густини в циклоалканових системах внаслідок координації, що одночасно призводить до зменшення значень анізотропних ефектів, які виявляються в частково ароматичних і анти ароматичних  $\text{HL}^{c\text{-Pr}}$  і  $\text{HL}^{c\text{-Bu}}$ , відповідно. Слід зауважити, що хімічні зсуви  $\text{CH}_2$ -групи ( $\text{H}^8$ ) у комплексах що містять аліфатичні замісники  $\text{Pd}(\text{HL}^{8-11})\text{Cl}_2$  мають значно менші значення  $\Delta\delta(+0.44-0.49$  м.ч.). Також значні відхилення від середнього значення  $\Delta\delta$  для  $\text{H-N}^2$  спостерігаються для  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Pr}})\text{Cl}_2$  та  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Bu}})\text{Cl}_2$ . Найменший зсув ( $\Delta\delta = +0,9$  м.ч.) у  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Pr}})\text{Cl}_2$  спостерігається через індуктивний ефект центрального атома  $\text{Pd}(\text{II})$  та анізотропію циклопропану,

що викликає протилежні ефекти, тобто деекранування та екранування, тоді як у випадку  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Bu}})\text{Cl}_2$  ці ефекти діють синергетично, приводячи до  $\Delta\delta = +1,49$  м.ч., що є вищим за середнє значення ( $\Delta\delta = +1,32$ ). На противагу цьому хімічні зсуви Н- $\text{N}^2$  протону комплексів з аліфатичними замісниками  $\text{Pd}(\text{HL}^{8-11})\text{Cl}_2$  більш дезекрановані ( $\Delta\delta = +1.44-1.49$ ) з тенденцією збільшення цього ефекту зі збільшенням довжини алкільного ланцюга. На додаток дані спостереження підтверджують стабілізацію  $2H$ -таутомера в розчині внаслідок координації до металевого центру.<sup>101</sup>

### 3.3.2.2 Рентгеноструктурне дослідження комплексів Паладію(II) з 2-(3-циклопропіл-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридином ( $\text{Pd}(\text{HL})^{c\text{-Pr}}\text{Cl}_2$ ), 2-(3-циклобутил-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридином ( $\text{Pd}(\text{HL})^{c\text{-Bu}}\text{Cl}_2$ ) та 2-(3-циклопентил-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридином ( $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$ ).

Комплекси  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$  добре розчинні в апротонних сильно полярних розчинниках таких, як DMF та DMSO та погано розчинні у інших найбільш поширених органічних розчинниках.

Монокристали сполук  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Pr}})\text{Cl}_2$  та  $\text{Pd}(\text{HL})^{c\text{-Bu}}\text{Cl}_2$ , придатні для рентгеноструктурного аналізу, були отримані шляхом перекристалізації порошку попередньо синтезованого комплексу у невеликій кількості DMSO або DMF, відповідно.

Сполука  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Pr}})\text{Cl}_2$  кристалізується в триклинній сингонії в  $P-1$  просторовій групі (табл. 3.11). Асиметрична одиниця містить один нейтральний комплекс  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Pr}})\text{Cl}_2$  ( $\text{HL}^{c\text{-Pr}}$  – 2-(3-циклопропіл-1,2,4-триазол-5-іл)піридин) і одну сольватовану молекулу DMSO. Молекулярна структура зазначеної сполуки, вибрані довжини зв'язків та значення кутів показані на рис. 3.14, А.

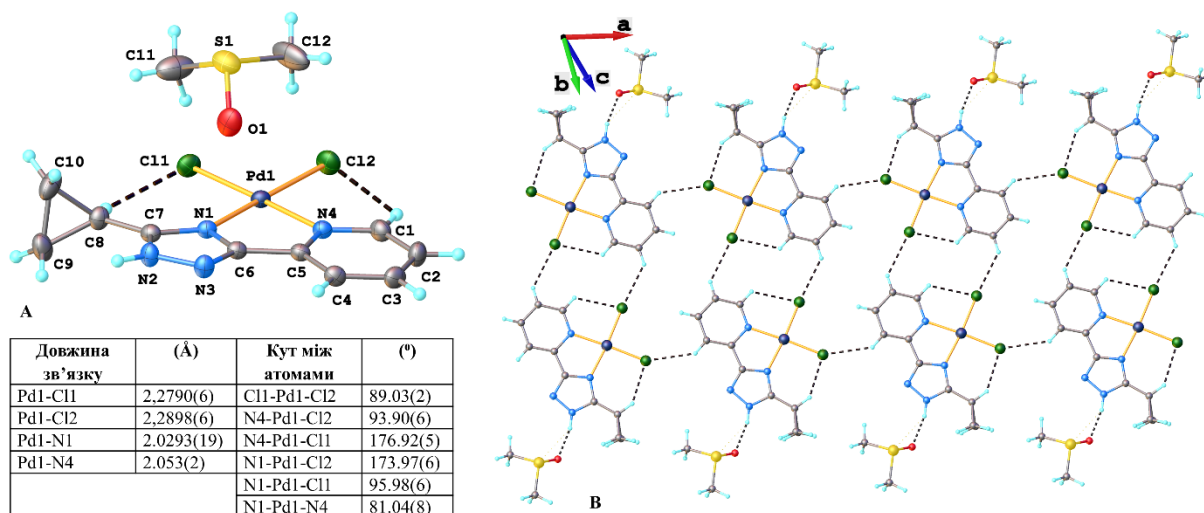


Рисунок 3.14. Молекулярна структура з маркуванням атомів  $\text{Pd}(\text{HL})^{\text{c-Pr}}\text{Cl}_2$  (A) та 2D супрамолекулярна структура (B) зі значеннями деяких довжин зв'язків (Å) та кутів ( $^\circ$ )

Атом металу в сполуці  $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{c-Pr}})\text{Cl}_2$  має  $\text{N}_2\text{Cl}_2$  мотив координації, що є очікуваним для плоско-квадратної геометрії. Молекула ліганду ( $\text{HL}^{\text{c-Pr}}$ ) діє як бідентатний ліганд, координуючись через атоми Нітрогену піридину та триазолу (N1). Обидва атоми Нітрогену 1,2,4-триазольного і піридинового циклів, що зв'язані з атомом Паладію, мають тригонально-плоску конфігурацію (сума валентних кутів  $359,78^\circ$  і  $360,01^\circ$ , відповідно). Таким чином, центральний фрагмент комплексу Pd1-N1–4-C1–7 майже плоский (відхилення від середньоквадратичної площини не перевищує  $0,057(2)\text{Å}$  для C7). Водночас циклопропіловий (атоми C8-10) та 1,2,4-триазольний (атоми N1-3, C6-C7) цикли майже ортогональні відносно один одного, утворюючи двогранний кут зі значенням  $83,4(2)^\circ$ .

Таблиця 3.7. Параметри водневих зв'язків для  $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{c-Pr}})\text{Cl}_2$ .

D–H $\cdots$ A	d(D–H)/Å	d(H $\cdots$ A)/Å	d(D $\cdots$ A)/Å	D–H $\cdots$ A/ $^\circ$	Код симетрії
N2–H $\cdots$ O1	0.88	1.82	2.680(3)	165.3	1 – x, 2 – y, 1 – z
C11–H $\cdots$ C11	0.98	2.94	3.856(3)	155.5	
C11–H $\cdots$ Cl2	0.98	2.93	3.758(3)	142.4	1 – x, 1 – y, 1 – z
C8–H $\cdots$ C11	1.00	2.60	3.399(3)	137.3	
C4–H $\cdots$ C11	0.95	2.73	3.490(3)	137.9	– 1 + x, + y, + z

C12–H···C11	0.98	2.83	3.715(3)	149.9	1 – x, 1 – y, 1 – z
C2–H···C12	0.95	2.82	3.561(3)	135.8	1 – x, 1 – y, – z
C1–H···C12	0.95	2.68	3.266(3)	120.8	

У кристалі комплексу взаємодія між двома компонентами відбувається через водневі зв'язки N–H···O та C–H···Cl, параметри яких наведені в табл. 3.7, що призводить до утворення 2D супрамолекулярних шарів (рис. 3.14, В). Кристалічна структура утворена шляхом паралельного розташування дискретних слабковзаємодіючих між собою двовимірних шарів.

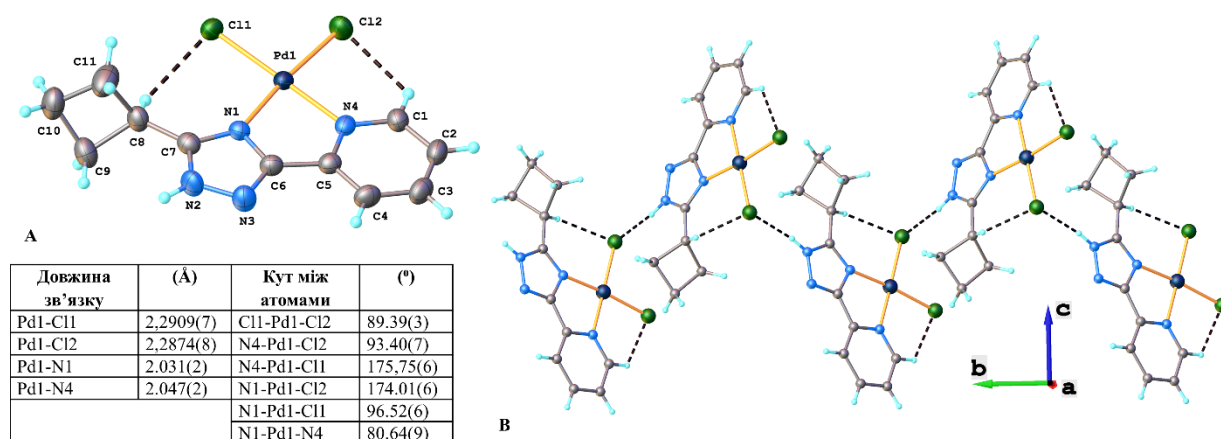


Рисунок 3.15. Молекулярна структура з маркуванням атомів  $\text{Pd}(\text{HL})^{\text{c-Bu}}\text{Cl}_2$  (A) та 1D супрамолекулярний ланцюг утворений N–H···Cl водневими зв'язками (B) зі значенням вибраних довжин зв'язків (Å) та кутів (°).

На противагу вищеописаній сполуці, комплекс  $\text{Pd}(\text{HL})^{\text{c-Bu}}\text{Cl}_2$  кристалізується в моноклінній сингонії в  $P2_1/n$  просторовій групі, в якому відсутня співкристалізована молекула розчинника (табл. 3.11). Однак його молекулярна структура подібна до сполуки  $\text{Pd}(\text{HL})^{\text{c-Pr}}\text{Cl}_2$  та зображена на рисунку 3.15, А. Циклобутильний (атоми C8–11) цикл має типову конформацію «метелик» з двограним кутом між площинами C8C9C11 і C9C10C11 зі значенням  $28.15^\circ$ . Водночас циклобутильний замісник розвернутий на  $73,1^\circ$  відносно площини 1,2,4-триазольного циклу (атоми N1–3, C6, C7).  $\text{Pd}(\text{HL})^{\text{c-}}$

$\text{BuCl}_2$  утворює 1D супрамолекулярний зигзагоподібний ланцюг, в якому молекули пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  (рис. 3.15, В).<sup>101</sup> Параметри міжмолекулярних зв'язків для цього комплексу наведені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8. Параметри водневих зв'язків для  $\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Bu}})\text{Cl}_2$ .

$\text{D-H}\cdots\text{A}$	$d(\text{D-H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$\text{D-H}\cdots\text{A}/^\circ$	Код симетрії
$\text{N2-H}\cdots\text{Cl1}$	0.86	2.39	3.225(3)	162.8	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$
$\text{C1-H}\cdots\text{Cl2}$	0.93	2.6	3.201(3)	123.3	-
$\text{C2-H}\cdots\text{Cl2}$	0.93	2.94	3.576(3)	126.5	$-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$
$\text{C8-H}\cdots\text{Cl1}$	0.98	2.57	3.369(3)	138.4	-

Монокристал сполуки  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$ , придатний для рентгеноструктурного аналізу, був отриманий шляхом розчинення порошку попередньо синтезованого комплексу у невеликій кількості DMF та подальшому висолюванні кристалів сполуки тотожним об'ємом МТВЕ.

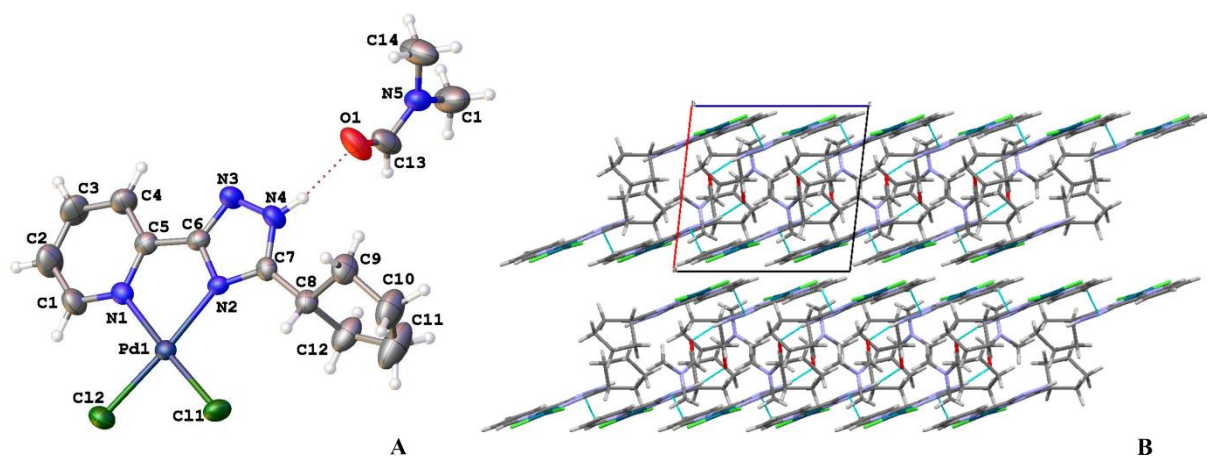


Рисунок 3.16. Молекулярна структура комплексу  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$  маркуванням атомів (А) та зображення його супрамолекулярної архітектури (В).

Комплекс  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$  кристалізується в моноклінній сингонії в  $P2_1/c$  просторовій групі (табл. 3.11). Асиметрична одиниця містить один нейтральний комплекс  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$  (де  $\text{HL}^{12}$  – 2-(3-циклопентил-1,2,4-тріазол-5-іл)піридин) і одну сольватовану молекулу DMF. Молекулярна структура зазначеної сполуки показана на рис. 3.16, А. Атом Паладію знаходиться у плоско-квадратному оточенні, що утворене бідентатною координацією двох атомів Нітрогену триазольного та піридинового циклів, а також двох атомів Хлору. Відхилення атома Паладію від середньоквадратичної площини через атоми C11/C12/N1/N2 (середньоквадратичне значення = 0,002 Å) становить 0,0164 (11) Å. Довжини зв'язків Pd—N і Pd—Cl становлять 2,038 (3) та 2,061 (3) Å і 2,2811 (11) та 2,2837 (10) Å, відповідно (табл. 3.9).

Таблиця 3.9. Деякі довжини зв'язків (Å) для  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$

Pd1—Cl1	2.2811 (11)	Pd1—N1	2.061 (3)
Pd1—Cl2	2.2837 (10)	Pd1—N2	2.038 (3)

Структура  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$  також добре узгоджується з раніше описаними аналогічними комплексами Паладію(II).<sup>27,102</sup> П'ятичленний аліфатичний цикл розташований відносно площини піридин-тріазольного фрагменту таким чином, що знаходиться в *ac* конформації (антиклінальній) відносно зв'язку C7-N4 триазольного циклу (торсійний кут N4-C7-C8-C12 складає 91,1 (5)°). П'ятичленний цикл має конформацію типу «конверта» або «напівкрісла». Атом C8 відхиляється на 0,564 (8) Å від середньоквадратичної площини через інші атоми циклу (середньоквадратичне значення = 0,04 Å)

Таблиця 3.10. Параметри водневих зв'язків (Å, °) для  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$	Код симетрії
N4—H4 $\cdots$ O1	0.86	1.85	2.679 (4)	161	-
C3—H3 $\cdots$ N3	0.93	2.66	3.471 (6)	146	$x, -y+1/2, z+1/2$

У кристалі молекули комплексної частки  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$  та молекули DMF об'єднані водневими зв'язками  $\text{N—H}\cdots\text{O}$  і  $\text{C—H}\cdots\text{N}$ , параметри яких наведені у таблиці 3.10. Кристалічна структура, що сформована паралельним упакуванням цих шарів відносно площини  $bc$  зображена на рис. 3.16, В.

Таблиця 3.11. Параметри кристалічних структур та деталі збору кристалографічних даних комплексів  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$

	$\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Pr}})\text{Cl}_2$	$\text{Pd}(\text{HL}^{c\text{-Bu}})\text{Cl}_2$	$\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$
Емпірична формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OPdS}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Молекулярна маса	441.65	377.55	464.67
T [K]	200	298	296
Просторова група	$P-1$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
$a[\text{Å}]$	9.6568(5)	9.8794(2)	9.3964 (8)
$b[\text{Å}]$	9.8512(5)	11.4299(3)	20.2572 (16)
$c[\text{Å}]$	10.4861(6)	11.5039(3)	9.9822 (7)
$\alpha[^\circ]$	64.356(5)	90	90
$\beta[^\circ]$	64.616(5)	91.900(2)	96.358 (2)
$\gamma[^\circ]$	79.793(4)	90	90
$V[\text{Å}^3]$	812.43(9)	1298.31(5)	1888.4 (3)
Z	2	4	4
$\rho_{\text{розра.}}[\text{Г}\cdot\text{см}^{-3}]$	1.805	1.932	1.888
$\mu[\text{мм}^{-1}]$	1.602	1.826	1.28

Розмір кристалу [мм <sup>3</sup> ]	0.35×0.05×0.01	0.30×0.25×0.2	0.4×0.2×0.15
2 $\theta$ діапазон	4.586-50.048	5.026-50.054	4.020-54.994
Кількість рефлексів зібраних/ незалежних	6373/2867	5414/2290	4304/4304
$R_{\text{int}}$	0.0233	0.0215	0.046
GOF	1.075	1.066	1.124
$R_1, wR_2$ (всі дані)	0.0234, 0.0464	0.0272, 0.0574	0.0724, 0.0925
CCDC	2323632	2323633	2376338

Для візуалізації міжмолекулярних взаємодій в кристалічній структурі комплексу був проведений аналіз поверхні Гіршфельда. Найсильніші взаємодії, які можна побачити на поверхні Гіршфельда у вигляді темно-червоних плям, відповідають водневому зв'язку N—H $\cdots$ O між молекулою комплексу та молекулою розчинника DMF. Світліші червоні плями відповідають взаємодіям H $\cdots$ N/N $\cdots$ H. Більшість міжмолекулярних взаємодій комплексу є слабкими та зображені синім кольором (рис.3.17).<sup>103</sup>

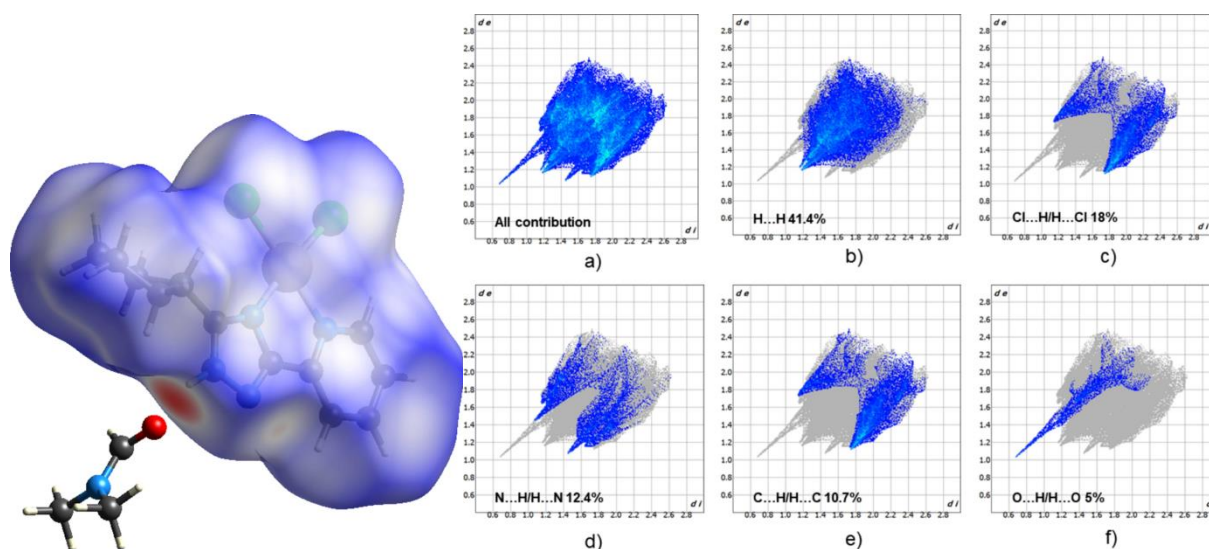
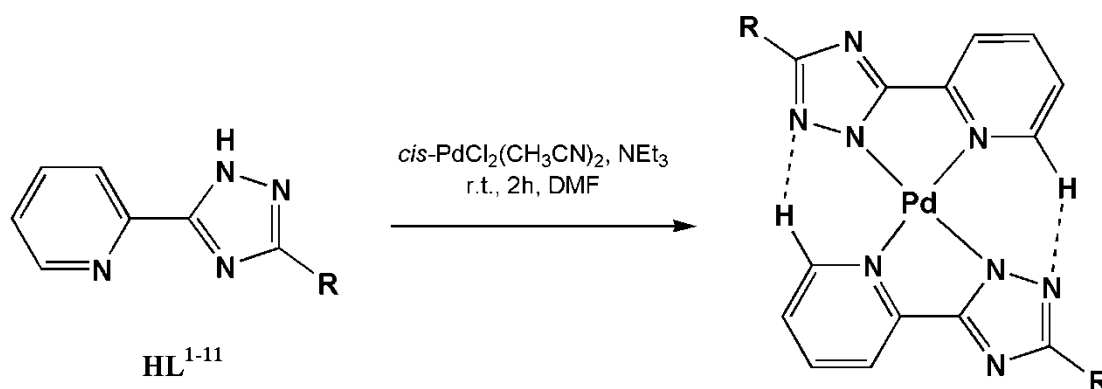


Рисунок 3.17. 3D поверхня Гіршфельда (ліворуч) та 2D графіки відбитків пальців (праворуч) для  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$  (a) усі взаємодії та (b)–(f) внески конкретних взаємодій (синя область);  $d_i$ ,  $d_j$  – відстані від точки на поверхні Гіршфельда до найближчих атомів зовнішньої і внутрішньої поверхні, відповідно.

Для подальшого дослідження міжмолекулярних взаємодій були створені двовимірні графіки відбитків пальців, які показано на рис. 3.17, a-f. Взаємодії  $\text{H}\cdots\text{H}$  із внеском 41,4% мають значний вплив на консолідацію у твердому стані. Водночас взаємодії  $\text{Cl}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Cl}$  (18,0%),  $\text{N}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{N}$  (12,4%),  $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$  (10,7%),  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  (5%), Взаємодії  $\text{Cl}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{Cl}$  (4,5%) і  $\text{N}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{N}$  (2,5%) мають порівняно менший внесок.

### 3.3.3. Координаційні сполуки Паладію(II) складу $\text{PdL}_2$ на основі $\text{HL}^{8-11}$ . Синтез та спектральні характеристики.

Комплекси складу  $\text{PdL}_2$  були синтезовані шляхом взаємодії одного еквіваленту солі  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  з двома еквівалентами відповідного ліганду  $\text{HL}^{1-11}$  та триетиламіну, як основи у DMF за кімнатної температури (рис.3.18). Виходи реакцій складали 40-91%. Одержані комплекси – стабільні та нечутливі до повітря та вологи жовті тверді речовини. Комплекси  $\text{PdL}_2$  добре розчинні в апротонних слабополярних розчинниках таких як  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  та ТГФ, і нерозчинні в сильнополярних розчинниках.

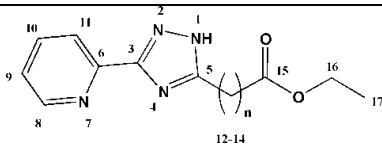


**R** = -CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**1**), -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**2**), -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**3**),  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**4**), -CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> (**5**), -CH<sub>2</sub>COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**6**),  
 -CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**7**), -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (**8**), -C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**9**), -C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (**10**), -C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> (**11**)

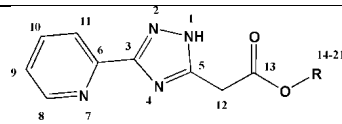
Рисунок 3.18. Схема синтезу комплексів складу **PdL<sub>2</sub>**.

Одержання комплексів складу **Pd(L<sup>1-11</sup>)<sub>2</sub>** підтверджували за допомогою даних <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопії. Також комплекси **Pd(L<sup>1-7</sup>)<sub>2</sub>** були досліджені за допомогою двовимірної методики [<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N] HMQC для підтвердження способу координації ліганду до металу. Порівняння хімічних зсувів груп протонів лігандів і відповідних комплексів складу **PdL<sub>2</sub>** у <sup>1</sup>H ЯМР спектрах записаних у CDCl<sub>3</sub> наведені у таблицях 3.12, 3.13, 3.14. У протонних спектрах комплексів відсутній сигнал NH (H<sup>1</sup>) протону триазольного циклу, що вказує на депротонований ліганд у складі комплексу. За рахунок депротонування триазольного фрагменту при координації металом сигнали H<sup>11</sup> піридинового циклу зазнають значного екранування зі значеннями  $\Delta\delta = -0.1-0.39$  м.ч. (максимальні значення  $\Delta\delta$  спостерігаються для сполук з алкільними замісниками). Водночас у спектрах комплексів цього складу *орто*-протон піридину **H<sup>8</sup>** зазнає значного слабкопольного зміщення відносно відповідного сигналу некоординованого ліганду внаслідок дезекранування. Сигнали протону **H<sup>8</sup>** лежать в діапазоні 9.69-10.11 м.ч. з показниками  $\Delta\delta = +0.96-1.33$ .

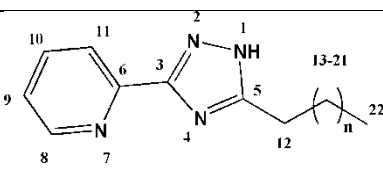
Таблиця 3.12

Хімічні зсуви сигналів в $^1\text{H}$ ЯМР-спектрах сполук $\text{HL}^{1-4}$ та $\text{Pd}(\text{L}^{1-4})_2$ , записаних в $\text{CDCl}_3$ , м.ч.										
Сполука	Номер протону									
								n		
	$\text{H}^8$	$\text{H}^9$	$\text{H}^{10}$	$\text{H}^{11}$	$\text{H}^1$	$\text{H}^{16}$	$\text{H}^{17}$	$\text{H}^{12}$	$\text{H}^{13}$	$\text{H}^{14}$
$\text{HL}^1$	8.78	7.41	7.86	8.23	13.52	4.22	1.28	3.92	-	-
$\text{Pd}(\text{L}^1)_2$	9.82	7.38	7.98	7.98	-	4.24	1.21	3.88	-	-
$\Delta\delta$	<b>+1.04</b>	<b>-0.03</b>	<b>+0.12</b>	<b>+0.25</b>	-	<b>+0.02</b>	<b>-0.07</b>	<b>-0.04</b>	-	-
$\text{HL}^2$	8.78	7.49	7.94	8.39	14.09	4.53	1.45	-	-	-
$\text{Pd}(\text{L}^2)_2$	10.11	7.64	8.13	8.31	-	4.56	1.50	-	-	-
$\Delta\delta$	<b>+1.33</b>	<b>+0.15</b>	<b>+0.19</b>	<b>-0.08</b>	-	<b>+0.03</b>	<b>+0.05</b>	-	-	-
$\text{HL}^3$	8.73	7.38	7.84	8.16	12.55	4.18	1.26	3.18	2.87	-
$\text{Pd}(\text{L}^3)_2$	9.87	7.41	8.00	8.02	-	4.18	1.27	3.17	2.88	-
$\Delta\delta$	<b>+1.14</b>	<b>+0.03</b>	<b>+0.16</b>	<b>-0.14</b>	-	<b>+0.00</b>	<b>+0.01</b>	<b>-0.01</b>	<b>+0.01</b>	-
$\text{HL}^4$	8.74	7.39	7.86	8.20	12.72	4.14	1.26	2.91	2.17	2.45
$\text{Pd}(\text{L}^4)_2$	9.73	7.29	7.86	7.93	-	4.14	1.25	2.80	2.46	2.12
$\Delta\delta$	<b>+0.99</b>	<b>-0.10</b>	<b>+0.00</b>	<b>-0.27</b>	-	<b>+0.0</b>	<b>-0.01</b>	<b>-0.11</b>	<b>+0.29</b>	<b>+0.33</b>

Таблиця 3.13

Хімічні зсуви сигналів у $^1\text{H}$ ЯМР-спектрах сполук $\text{HL}^{5-7}$ та $\text{Pd}(\text{L}^{5-7})_2$ , записаних в $\text{CDCl}_3$ , м.ч.										
Сполука	Номер протону									
								R		
	$\text{H}^8$	$\text{H}^9$	$\text{H}^{10}$	$\text{H}^{11}$	$\text{H}^1$	$\text{H}^{12}$	$\text{H}^{13}$	$\text{H}^{14}$	$\text{H}^{15-20}$	$\text{H}^{21}$
$\text{HL}^5$	8.76	7.42	7.87	8.22	13.08	3.96	-	-	-	3.77
$\text{Pd}(\text{L}^5)_2$	9.93	8.06	8.17	7.64	-	3.99	-	-	-	3.79
$\Delta\delta$	<b>+1.17</b>	<b>+0.64</b>	<b>+0.30</b>	<b>+0.58</b>	-	<b>+0.03</b>	-	-	-	<b>+0.02</b>
$\text{HL}^6$	8.69	7.50	7.96	8.03	13.29	3.83	4.07	1.55	1.32	0.86
$\text{Pd}(\text{L}^6)_2$	9.69	7.30	7.93	7.87	-	3.81	4.17	1.65	1.39	0.92
$\Delta\delta$	<b>+1.00</b>	<b>-0.20</b>	<b>-0.03</b>	<b>-0.16</b>	-	<b>-0.02</b>	<b>+0.10</b>	<b>+0.10</b>	<b>+0.07</b>	<b>+0.06</b>
$\text{HL}^7$	8.77	7.40	7.86	8.23	13.23	3.95	4.16	1.64	1.24(10H)	0.85
$\text{Pd}(\text{L}^7)_2$	9.73	7.33	7.95	7.91	-	3.83	4.15	1.66	1.38-1.18	0.85
$\Delta\delta$	<b>+0.96</b>	<b>-0.07</b>	<b>+0.09</b>	<b>-0.32</b>	-	<b>-0.08</b>	<b>-0.01</b>	<b>+0.02</b>	<b>+0.03</b>	<b>0.00</b>

Таблиця 3.14

Хімічні зсуви сигналіву $^1\text{H}$ ЯМР-спектрах сполук $\text{HL}^{8-11}$ та $\text{Pd}(\text{L}^{8-11})_2$ , записаних в $\text{CDCl}_3$ , м.ч.							
Сполука	Номер протону						
							
	$\text{H}^8$	$\text{H}^9$	$\text{H}^{10}$	$\text{H}^{11}$	$\text{H}^1$	$\text{H}^{12}$	$\text{H}^{22}$
$\text{HL}^8$	8.70	7.28	7.78	8.16	13.89	2.79	0.80
$\text{Pd}(\text{L}^8)_2$	9.80	7.26	7.87	7.87	-	2.73	0.91
$\Delta\delta$	<b>+1.10</b>	<b>-0.02</b>	<b>+0.09</b>	<b>-0.29</b>	-	+0.03	-
$\text{HL}^9$	8.71	7.29	7.78	8.17	13.93	2.79	0.79
$\text{Pd}(\text{L}^9)_2$	9.78	7.25	7.78	7.87	-	2.72	0.87
$\Delta\delta$	<b>+1.07</b>	<b>-0.04</b>	<b>+0.00</b>	<b>-0.30</b>	-	<b>-0.07</b>	<b>+0.08</b>
$\text{HL}^{10}$	8.70	7.30	7.78	8.19	12.62	2.81	0.83
$\text{Pd}(\text{L}^{10})_2$	9.84	7.28	7.80	7.80	-	2.76	0.87
$\Delta\delta$	<b>+1.14</b>	<b>-0.02</b>	<b>+0.02</b>	<b>-0.39</b>	-	<b>-0.05</b>	<b>+0.04</b>
$\text{HL}^{11}$	8.73	7.32	7.79	8.18	11.56	2.80	0.82
$\text{Pd}(\text{L}^{11})_2$	9.81	7.26	7.89	7.89	-	2.76	0.88
$\Delta\delta$	<b>+1.08</b>	<b>-0.06</b>	<b>+0.10</b>	<b>-0.29</b>		<b>-0.04</b>	<b>+0.06</b>

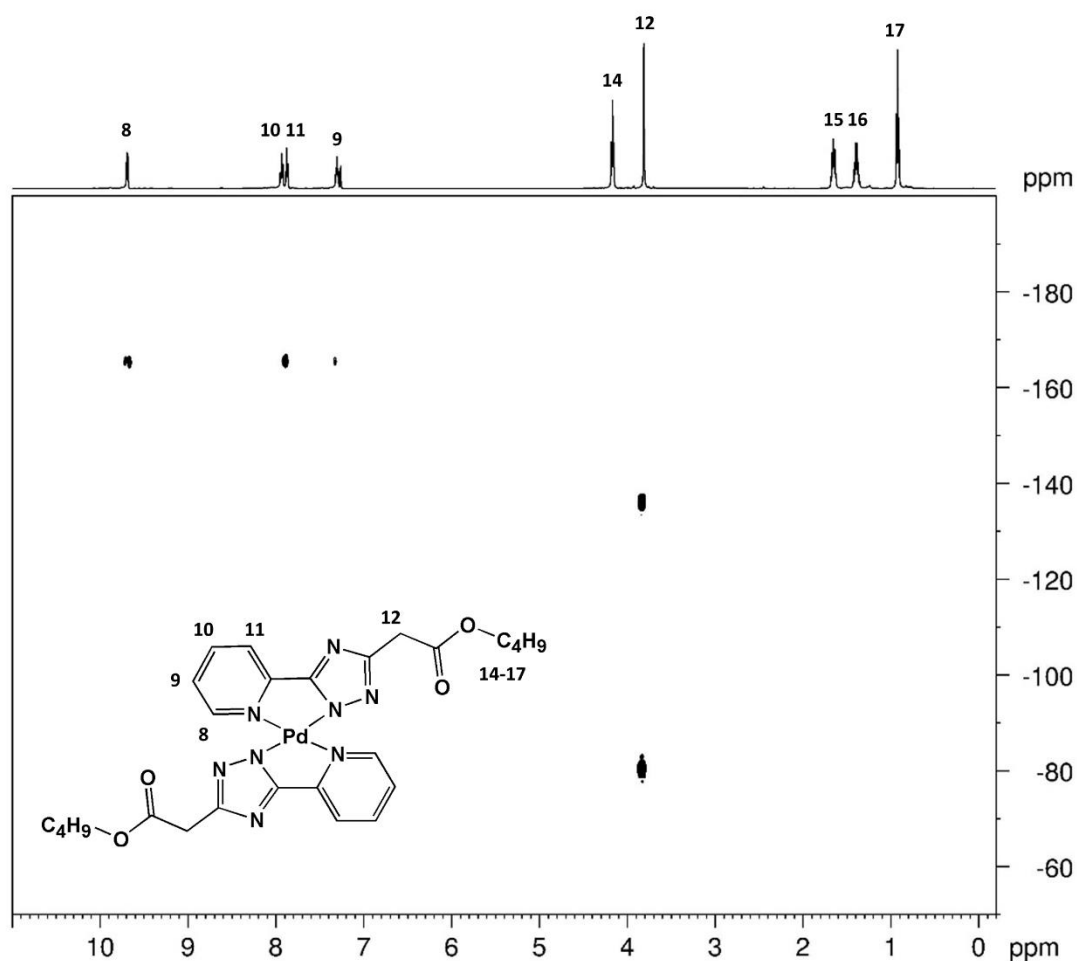


Рисунок 3.19.  $[^1\text{H}-^{15}\text{N}]$  НМҚС спектр  $\text{Pd}(\text{L}^6)_2$ , записаний в  $\text{CDCl}_3$

У спектрах комплексів  $\text{Pd}(\text{L}^{1.5-7})_2$  протони  $\text{CH}_2$  групи ( $\text{H}^{12}$ ) мають вигляд синглету в діапазоні 3.81–3.92 м.ч. Віднесення цих протонів підтверджується наявністю кросс-піків в спектрах  $[^1\text{H}-^{15}\text{N}]$  НМҚС комплексів при  $3.88 \leftrightarrow -135.6$  м.ч. ( $\text{H}^{12}-\text{N}^4$ ) та  $3.88 \leftrightarrow -80.4$  м.ч. ( $\text{H}^{12}-\text{N}^2$ ) для  $\text{PdL}^1_2$ , при  $3.99 \leftrightarrow -80.2$  м.ч. ( $\text{H}^{12}-\text{N}^2$ ) для  $\text{PdL}^5_2$ , при  $3.81 \leftrightarrow -135.9$  м.ч. ( $\text{H}^{12}-\text{N}^4$ ) та  $3.81 \leftrightarrow -80.2$  м.ч. ( $\text{H}^{12}-\text{N}^2$ ) для  $\text{PdL}^6_2$  (рис. 3.19) та при  $3.83 \leftrightarrow -135.1$  м.ч. ( $\text{H}^{12}-\text{N}^4$ ) та  $3.83 \leftrightarrow -80.2$  м.ч. ( $\text{H}^{12}-\text{N}^2$ ) для  $\text{PdL}^7_2$ . В спектрах  $[^1\text{H}-^{15}\text{N}]$  НМҚС комплексів  $\text{Pd}(\text{L}^{3,4})_2$  також були знайдені кореляції  $\text{H}^{12}-\text{N}^4$  та  $\text{H}^{12}-\text{N}^2$ , які впливають із наявністю кросс-піків при  $3.17 \leftrightarrow -84.6$  м.ч для  $\text{Pd}(\text{L}^3)_2$  та при  $2.80 \leftrightarrow -136.7$  м.ч. і  $2.80 \leftrightarrow -84.0$  м.ч для  $\text{Pd}(\text{L}^4)_2$ , відповідно.

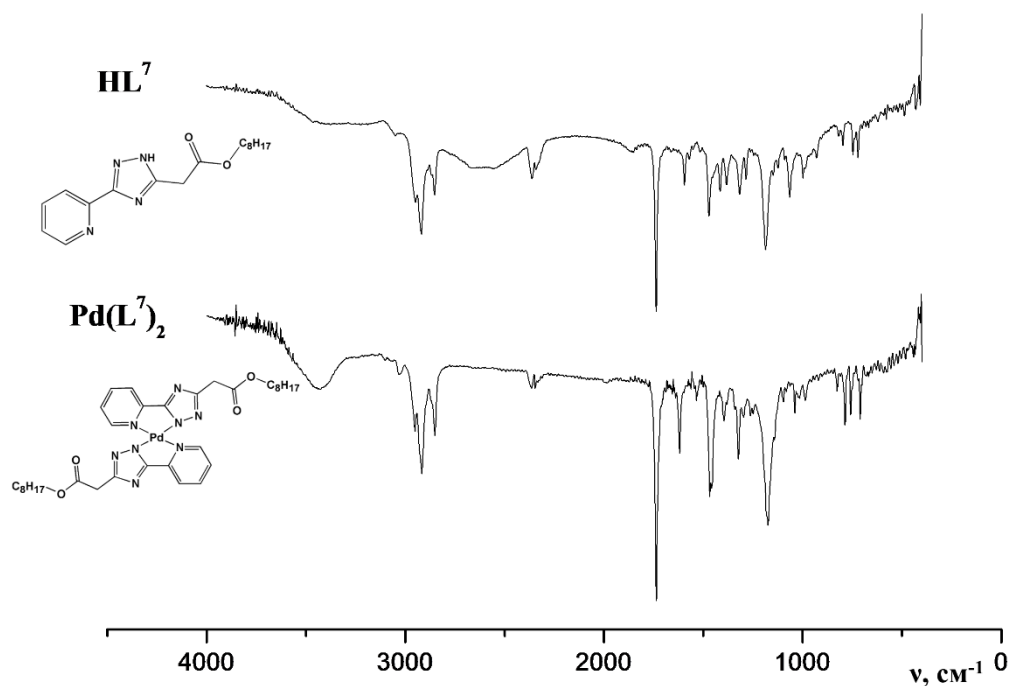


Рисунок 3.20. ІЧ спектри комплексу **Pd(L<sup>7</sup>)<sub>2</sub>** та октил 2-[5-(піридин-2-іл)-1*H*-1,2,4-триазол-3-іл]ацетату (**HL<sup>7</sup>**).

В ІЧ-спектрах комплексів **Pd(L<sup>1-11</sup>)<sub>2</sub>** (рис. 3.20) в порівнянні з спектрами відповідних лігандів відсутні смуги валентних коливань  $\nu(\text{N-H})$ , що, як і у випадку <sup>1</sup>H ЯМР спектрів, вказує на депротонування триазольного циклу. Водночас спостерігається високочастотний зсув смуг  $\nu(\text{C=N})$  (15–20  $\text{cm}^{-1}$ ). Цей зсув вказує на координацію органічної частини іоном металу. Слід зазначити, що в спектрах отриманих комплексів складу **Pd(L)<sub>2</sub>** спостерігається наявність широкої смуги різної інтенсивності в діапазоні 3480–3400  $\text{cm}^{-1}$ . Відомо, що зазначена область спектру може відповідати наявності як внутрішньомолекулярних, так і міжмолекулярних водневих зв'язків. Більш інтенсивні сигнали спостерігаються для комплексів, що містять естерні групи **Pd(L<sup>1-7</sup>)<sub>2</sub>**, що можна пояснити додатковим впливом наявних міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних водневих зв'язків С-О...Н. Також в спектрах комплексів **Pd(L<sup>3,4,6-11</sup>)<sub>2</sub>**, що містять довгі аліфатичні ланцюги, спостерігаються інтенсивні смуги валентних коливань  $\nu(\text{C-H})$  аліфатичних груп в діапазоні 2810–2965  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.3.1 Рентгеноструктурне дослідження комплексів Паладію(II) з 2-(3-*n*-пентил-1*H*-1,2,4-триазол-5-іл)піридином ( $\text{Pd}(\text{L}^8)_2$ ) та 2-(3-*n*-гептил-1*H*-1,2,4-триазол-5-іл)піридином ( $\text{Pd}(\text{L}^9)_2$ ).

Структура комплексів  $\text{Pd}(\text{L}^8)_2$  та  $\text{Pd}(\text{L}^9)_2$  була підтверджена методом рентгеноструктурного аналізу. Монокристали сполук  $\text{Pd}(\text{L}^8)_2$  та  $\text{Pd}(\text{L}^9)_2$ , придатні для рентгеноструктурного дослідження, були одержані шляхом розчинення порошку попередньо синтезованого комплексу у невеликій кількості  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  та подальшому висолюванні кристалів комплексу тотожним об'ємом МТВЕ.

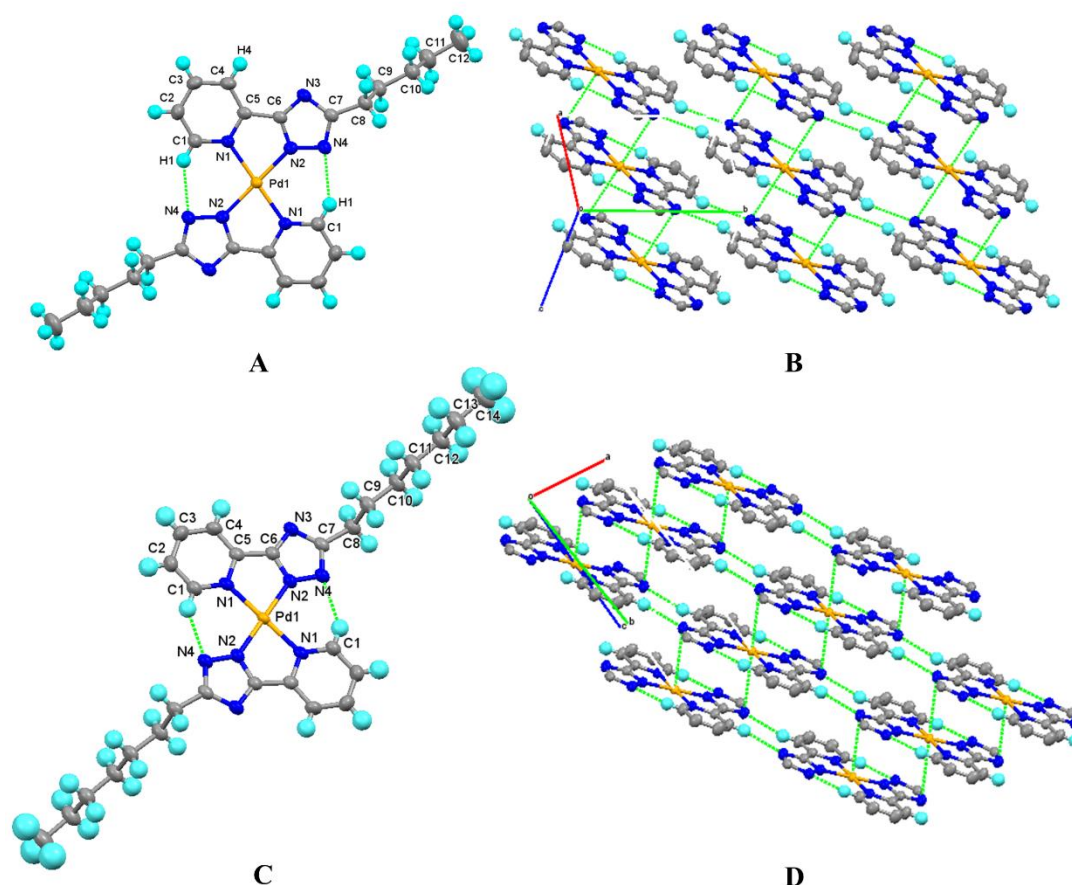


Рисунок 3.21 Молекулярна будова (A, C) та кристалічна упаковка (B, D – для спрощення атоми Гідрогену і алкільні групи не показані)  $\text{Pd}(\text{L}^8)_2$  та  $\text{Pd}(\text{L}^9)_2$ .

Структури координаційних сполук  $\text{Pd}(\text{L}^8)_2$  та  $\text{Pd}(\text{L}^9)_2$  добре узгоджуються з раніше описаними аналогічними комплексами Паладію(II) на базі 2-(3-алкіл-1,2,4-триазол-5-іл)піридину.<sup>72</sup> Комплекси  $\text{Pd}(\text{L}^8)_2$  та  $\text{Pd}(\text{L}^9)_2$  також кристалізуються в триклінній сингонії, *P*-1 просторовій групі (табл. 3.17).

Кристалічна структура складається з молекулярних комплексів, будова яких зображена на рисунку 3.21 (А, С). Центральний атом знаходиться у плоско-квадратному оточенні, що формується бідентатною координацією двох лігандів через атоми Нітрогену піридинового та триазольного циклів. Транс-конфігурація утворена двома симетрично еквівалентними бідентатними лігандами з відстанями Pd1-N1 2.040 і 2.034 Å та Pd1-N2 та 1.984 і 1.996 Å для **Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub>** та **Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub>**, відповідно (табл. 3.15). Водночас планарна конфігурація у комплексах стабілізується двома внутрішньо-молекулярними водневими зв'язками C1-H...N4. Параметри між- та внутрішньо молекулярних зав'язків вищезазначених комплексів та вже опублікованого комплексу на основі 2-(3-*n*-пропіл-1H-1,2,4-триазол-5-іл)піридину (**Pd(L<sup>n-Pr</sup>)<sub>2</sub>**)<sup>72</sup> наведені в таблиці 3.16.

Таблиця 3.15. Обрані довжини зв'язків (Å) та кути між атомами (°) для **Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub>** та **Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub>**

	Довжини зв'язків		Кут між атомами		
	<b>Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub></b>	<b>Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub></b>		<b>Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub></b>	<b>Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub></b>
Pd1-N1	2.040	2.034	N1-Pd1-N2	79.2	79.8
Pd1-N2	1.984	1.996	N1-Pd1-N2	100.8	100.2

Таблиця 3.16 Параметри водневих зв'язків (Å, °) для **Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub>**, **Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub>** та **Pd(L<sup>n-Pr</sup>)<sub>2</sub>**

<i>D—H...A</i>	Сполука	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i> /°	Код симетрії
C1—H...N4	<b>Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub></b>	0.930	2.352	3.159(5)	144.9	2- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>
	<b>Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub></b>	0.930	2.346	3.156(5)	145.3	2- <i>x</i> , 2- <i>y</i> , 1- <i>z</i>
	<b>Pd(L<sup>n-Pr</sup>)<sub>2</sub></b>	0.930	2.350	3.159(3)	145.1	1 - <i>x</i> , - <i>y</i> , - <i>z</i>
C4—H...N3	<b>Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub></b>	0.930	2.773	3.515(5)	137.4	1- <i>x</i> , 2- <i>y</i> , 1- <i>z</i>
	<b>Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub></b>	0.930	2.806	3.560	138.94	1- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>
	<b>Pd(L<sup>n-Pr</sup>)<sub>2</sub></b>	0.930	2.75	3.473(3)	135.4	2- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , - <i>z</i>

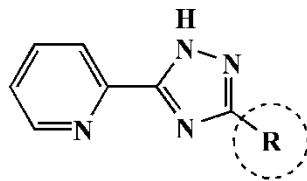
Кристалічна структура комплексів має вигляд двовимірної супрамолекулярної архітектури, утвореної короткими взаємодіями Pd1...N3 3.375 та 3.494 Å (для **Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub>** та **Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub>** відповідно) в аксіальних положеннях

двох суміжних молекул (рис. 3.21, В, D). Як наслідок, оточення атома Паладію можна описати як тетрагонально-викривлене (4+2). Міжмолекулярні відстані Pd··Pd в межах 2D-структури дорівнюють 5.271 (1) Å для **Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub>** та 4.729 Å для **Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub>**. Формування супрамолекулярного шару додатково стабілізується міжмолекулярними водневими зв'язками C4-H··N3 між двома сусідніми молекулами (рис. 3.21, В, D та табл 3.16).

Таблиця 3.17. Параметри кристалічних структур та деталі збору кристалографічних даних комплексів **Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub>** та **Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub>**

	<b>Pd(L<sup>8</sup>)<sub>2</sub></b>	<b>Pd(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub></b>
Емпірична формула	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub> Pd	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> N <sub>8</sub> Pd
Молекулярна маса	536.97	593.08
T [K]	296.15	296.15
Просторова група	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	5.2711(2)	4.7293(3)
<i>b</i> [Å]	8.7997(3)	9.2654(5)
<i>c</i> [Å]	13.3991(5)	16.5565(10)
α[°]	92.862(2)	75.193(3)
β[°]	101.145(3)	85.481(4)
γ[°]	101.888(2)	78.675(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	594.093	687.425
<i>Z</i>	1	1
$\rho_{\text{розр.}}$ [г·см <sup>-3</sup> ]	1.501	1.433
μ[мм <sup>-1</sup> ]	0.810	0.707
Розмір кристалу [мм <sup>3</sup> ]	0.40×0.20×0.10	0.40×0.20×0.10
2θ діапазон	4.76-59.38	4.62-50.66
Кількість рефлексів зібраних/ незалежних	6556/2081	8399/3149
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0381	0.0555
GOF	1.203	0.976
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (усі дані)	0.0395, 0.0773	0.0658, 0.0851

### 3.3.4 Особливості синтезу комплексів Паладію(II) типу $\text{Pd}_4\text{L}_4\text{Cl}_4$ на базі 2-(3-заміщених-1,2,4-триазол-3-іл)піридинів та їх спектральні характеристики.



$\text{HL}^{2-11,14-19}$

2:  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; 3:  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; 4:  $-(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; 5:  $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ;  
6:  $-\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$ ; 7:  $-\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ ; 8:  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ; 9:  $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ ; 10:  $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ ; 11:  $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

14:  $-\text{CH}_3$ ; 15:  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; 16:  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ;  
17:  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; 18:  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ; 19:  $-\text{C}_6\text{H}_5$

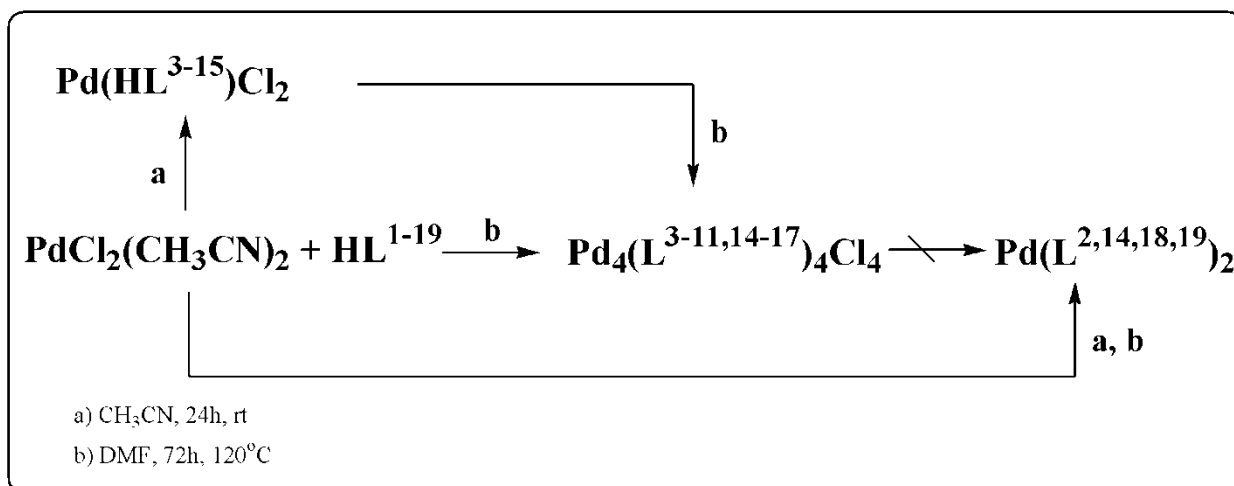


Рисунок 3.22. Перелік лігандів  $\text{HL}^{2-19}$  застосованих для одержання тетраядерних сполук складу  $\text{Pd}_4\text{L}_4\text{Cl}_4$  (зверху) та шляхи синтезу комплексів (знизу).

Дослідження останніх років широко висвітлюють процеси комплексоутворення Pd(II) за участю функціоналізованих 2-(1,2,4-триазол-5-іл)піридинів. На основі цих лігандів були одержані серії моноядерних сполук типу  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ <sup>27</sup> та  $\text{PdL}_2$ <sup>72,99</sup>, а також тетраядерну сполуку типу  $\text{Pd}_4\text{L}_4\text{Cl}_4$  на основі етил 2-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]ацетатату.<sup>83</sup> Подібного роду тетраядерні сполуки, наскільки нам відомо, не були описані в літературі раніше. Це, в свою чергу, спонукає до перевірки можливості та встановлення

закономірностей утворення тетраядерних комплексів Pd(II) на базі функціоналізованих 2-(1,2,4-триазол-5-іл)піридинів залежно від розміру та електронних властивостей замісника у 1,2,4-триазольному циклі. Серед вибраних нами лігандів були такі, що містять алкільні замісники (**HL**<sup>8-11,14-18</sup>), естерні групи (**HL**<sup>2-7</sup>) та фенільний замісник (**HL**<sup>19</sup>) як представники донорних і акцепторних властивостей (рис. 3.22). Досліджено два шляхи отримання тетраядерних комплексів Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (рис. 3.22, a-b).

Насамперед був використаний описаний раніше підхід, який складається з двох етапів.<sup>83</sup> Перший етап полягає у синтезі комплексу складу Pd(HL)Cl<sub>2</sub> шляхом взаємодії еквімолярних кількостей HL та PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> у CH<sub>3</sub>CN за кімнатної температури. За даних умов одержати індивідуальні моноядерні комплекси **Pd(HL**<sup>2,14,18,19</sup>**)Cl<sub>2</sub>** не вдалось. В даному випадку комплексоутворення призвело до суміші сполук, серед яких була суттєва частка комплексу складу PdL<sub>2</sub>, використання якого є непридатним для одержання тетраядерних комплексних сполук складу Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>. На наступному етапі чисті моноядерні комплекси **Pd(HL**<sup>3-13,15-17</sup>**)Cl<sub>2</sub>** розчиняли в DMF і результуючі розчини нагрівали при 120°C впродовж 72 годин, що призвело до утворення очікуваних тетраядерних сполук. Використання цього підходу дало змогу одержати комплекси **Pd<sub>4</sub>(L**<sup>3-13,15-17</sup>**)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>** з виходами 25-35%.

Низькі виходи утворення тетраядерних комплексів Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> вищеописаним методом потребували оптимізації методики синтезу. Моноядерні комплекси Паладію(II) складу Pd(HL)Cl<sub>2</sub> добрерозчинні в DMF за кімнатної температури, проте тетраядерні комплекси Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> є малорозчинними в аналогічних умовах. Ці особливості дають змогу оминати стадію виділення комплексу Pd(HL)Cl<sub>2</sub>, тобто корегувати втрати реагентів під час очистки, а отже покращити виходи реакції. Таким чином пряма взаємодія еквімолярних кількостей ліганду та PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> в DMF з подальшим нагріванням реакційної суміші до 120°C впродовж 72 годин дещо підвищила вихід реакції (35-69%). Проте за цих умов також не вдалося отримати

комплекси  $\text{Pd}_4(\text{L}^{2,14,18,19})_4\text{Cl}_4$ . В цьому випадку також відбулося утворення комплексів складу  $\text{PdL}_2$ . Ці результати певним чином корелюють з вже опублікованими даними про комплексоутворюючу поведінку лігандів  $\text{HL}^{14,18,19}$  з Паладієм(II).<sup>99</sup> Таким чином поєднання впливу природи замісників вищезгаданих лігандів на центри координації та лабільності сполук Паладію(II) призводить до утворення лише винятково стабільних і, водночас, малорозчинних комплексів  $\text{PdL}_2$ .

**3.3.4.1. Рентгеноструктурне дослідження комплексів Паладію(II) з бутил 2-[5-(піридин-2-іл)-1*H*-1,2,4-триазол-3-іл]ацетатом ( $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$ ) та 2-(3-пентил-1*H*-1,2,4-триазол-5-іл)піридином ( $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$ ).**

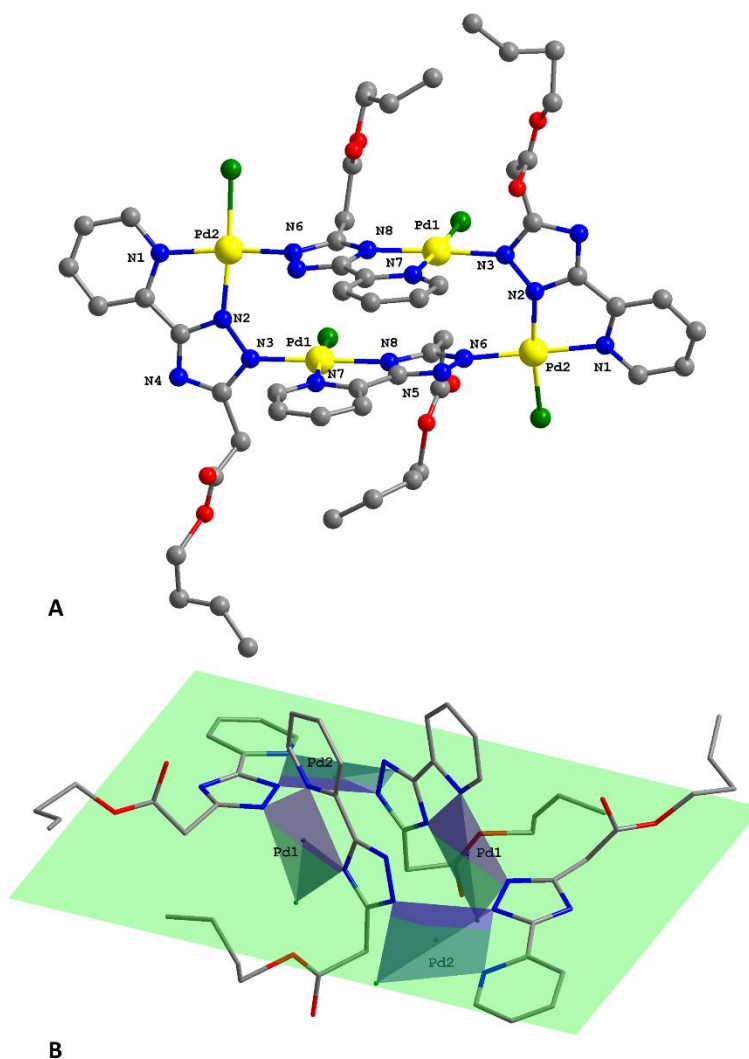


Рисунок 3.23. Молекулярна структура комплексу  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$ (A); зображення площини паладієвого «паралелограму» з координаційними поліедрями для кожного атому паладію (B).

Структура комплексів  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$  та  $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$  була встановлена методом рентгеноструктурного аналізу. Тетраядерний комплекс  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$  утворений з двох кристалографічно еквівалентних фрагментів  $\{\text{Pd}_2\text{L}_2\}$  (рис. 3.23). Обидва атоми Паладію мають майже правильне плоско-квадратне координаційне оточення. Триазольний фрагмент проявляє два типи координації – 1,2-бідентатно-містковий (рис. 3.23 А, атоми N2, N3), та 1,4-бідентатно-містковий (рис. 3.23 А, атоми N6, N8). До координаційного оточення атому Pd1 входять атом хлору Cl1 та три атоми нітрогену - N7 та N8 піридинового та триазольного циклів від однієї молекули ліганду, та атом N3 місткового триазолу іншої молекули. Координаційне оточення атому Pd2 утворене атомом Cl1 та Нітрогенами N1 піридилилу і N2 місткового триазолу. При цьому довжини всіх зв'язків Pd-N кристалографічно еквівалентної частки  $\{\text{Pd}_2\text{L}_2\}$  знаходяться в межах 1,98-2,06 Å (табл. 3.18).

Таблиця 3.18. Вибрані довжини зв'язків (Å) для  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$

Довжини зв'язків			
Pd2-N6	1.9874(77)	Pd1-N3	2.0012(81)
Pd2-N2	2.0020(99)	Pd1-N8	2.0139(73)
Pd2-N1	2.0647(98)	Pd1-N7	2.0401(115)
Pd2-Cl2	2.2852(38)	Pd1-Cl1	2.2714(39)
Кут між атомами			
Pd1-N3-N8	176.236	Pd2-N6-N2	96.402
Pd1-N3-N7	95.109	Pd2-N6-N1	172.582
Pd1-N3-Cl1	86.984	Pd2-N6-Cl2	89.788
Pd1-N8-N7	81.202	Pd2-N2-N1	79.574
Pd1-N8-Cl1	96.732	Pd2-N2-Cl2	172.566
Pd1-N7-Cl1	176.886	Pd2-N1-Cl2	94.708

Два фрагменти  $\{\text{Pd}_2\text{L}_2\}$  «зшиваються» у чотириядерну структуру за рахунок утворення двох зв'язків Pd2-N6, з довжиною 1,99 Å. При цьому чотири паладієві центри утворюють викривлений «паралелограм», відстані між атомами паладію становлять 4,06 та 6,14 Å для вужчої та ширшої сторін

відповідно (рис. 3.23, В). Атоми піридилтриазольного фрагменту 1,2-бідентатно-містково координованих молекул ліганду з незначним відхиленням знаходяться в площині «паралелограму», торсійний кут між площиною ліганду та паладієвими центрами становить  $9,05^\circ$ . Також, в цій же площині знаходяться і координовані атоми Нітрогену триазольного фрагменту молекули 1,4-бідентатно-місткового ліганду. Обидві молекули 1,4-бідентатно-місткового ліганду мають син-орієнтацію, піридилні групи знаходяться з однієї сторони площини, а естерні групи – з іншої. Загалом геометрія молекулярного фрагменту комплексу  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$  добре узгоджується з вже опублікованою структурою тетраядерного комплексу на базі етил 2-[5-(піридин-2-іл)-1*H*-1,2,4-триазол-3-іл]ацетатату.<sup>83</sup>

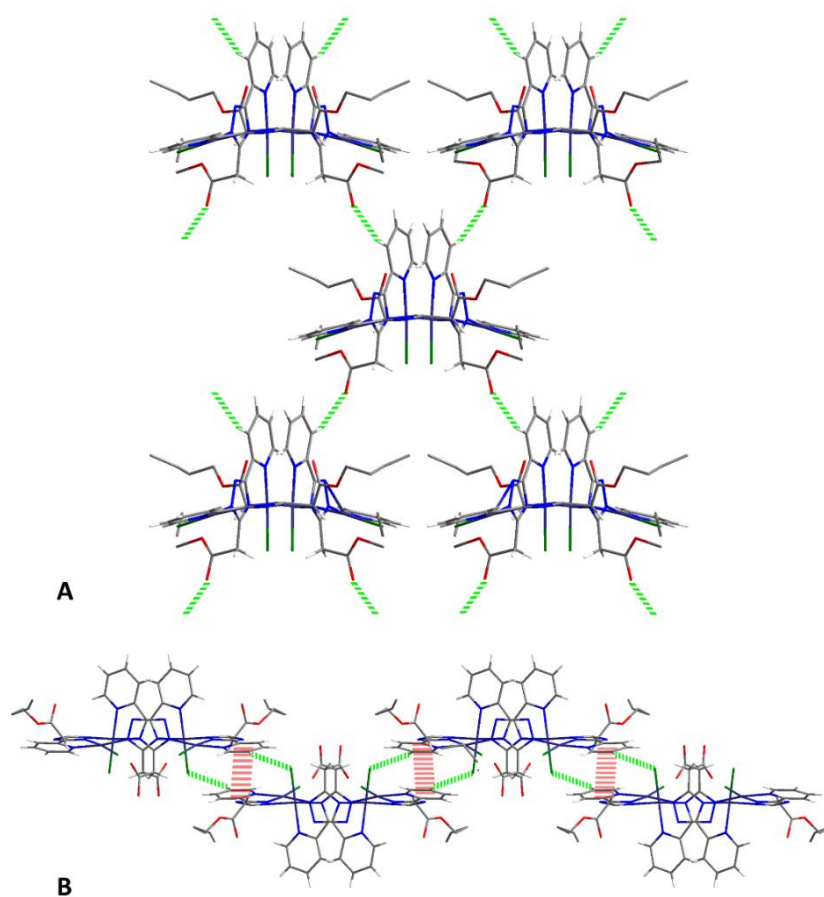


Рисунок 3.24. Міжмолекулярні взаємодії у структурі комплексу  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$ : упаковка молекул комплексу за віссю *c*, зелений пунктир – водневі зв'язки  $\text{C17—H}\cdots\text{O1}$  (А); взаємодія молекул комплексу за рахунок водневого зв'язку  $\text{C3—H}\cdots\text{C11}$  та  $\pi$ - $\pi$  стекінгу – червоний пунктир (В).

Тривимірна кристалічна структура комплексу утворюється за рахунок слабких водневих зв'язків C17—H···O1 та C3—H···C11 (табл. 3.19). При цьому зв'язок C17—H···O1 забезпечує зв'язування тетрадерних кластерів у двовимірну сітку (рис. 3.24, А). Ці двовимірні сітки поєднуються у тривимірну структуру водневими зв'язками C3—H···C11 та  $\pi$ - $\pi$  стекінговими взаємодіями між 1,2-бідентатно-містковими піридилтриазольними фрагментами лігандів сусідніх молекул (рис. 3.24, В), відстань між площинами вказаних фрагментів складає 3.45 Å (код симетрії 1.5-x, 0.5-y, 1-z).

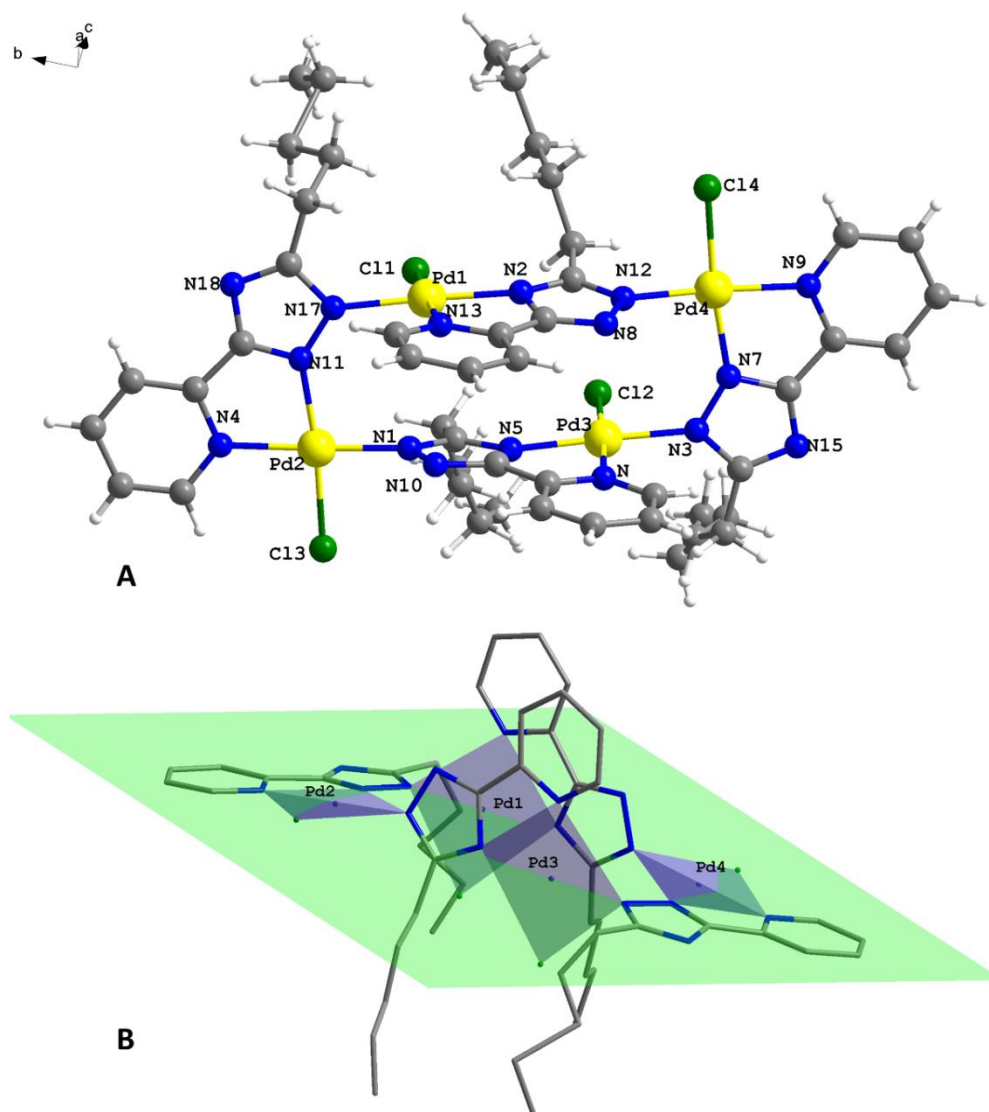


Рисунок 3.25. Молекулярна структура комплексу Pd<sub>4</sub>(L<sup>8</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, для спрощення малюнку молекула DMF не показана (А); зображення площини паладієвого «паралелограму» з координаційними поліедрями для кожного атому паладію (В).

Таблиця 3.19. Параметри водневих зв'язків (Å, °) для  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$ 

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A/^\circ$	Код симетрії
C1—H···Cl2	0.929	2.705	3.276	120.5	-
C3—H···Cl1	0.930	3.035	3.687	128.4	$-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$
C17—H···O1	0.930	2.335	3.045	132.8	$1.5-x, 0.5+y, 1.5-z$

Комплекс  $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$  кристалізується в моноклінній сингонії в  $P2_1/c$ , всі атоми молекули є кристалографічно незалежними (табл. 3.22). Аналогічно до  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$ , всі чотири паладієві центри мають дещо викривлену плоско-квадратну геометрію, до оточення всіх металевих центрів входить атом Хлору, Нітроген піридину та два Нітрогени триазольних гетероциклів (рис. 3.25). Триазольний фрагмент також проявляє 1,2-бідентатно-місткову (рис. 3.25, атоми N17, N11 та N3, N7) та 1,4-бідентатно-місткову координацію (рис. 3.25, атоми N1, N5 та N2, N12). Довжини зв'язків Pd-N та Pd-Cl мають подібні значення до відповідних зв'язків у структурі комплексів  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$  та вже відомого комплексу з етил-2-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]ацетатом<sup>83</sup> (табл. 3.20). Паладієві атоми також утворюють «паралелограм» з відстанями між атомами паладію 6,13 Å (Pd2-Pd3) та 6,14 Å (Pd1-Pd4) для довшої сторони та 4,07 Å (Pd3-Pd4) і 4,04 Å (Pd1-Pd4) для коротшої.

Таблиця 3.20. Обрані довжини зв'язків (Å) та кутів(°) для структури  $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$ 

Довжини зв'язків			
Pd1-N17	2.0164(77)	Pd3-N3	2.0086(76)
Pd1-N2	2.0186(76)	Pd3-N5	2.0176(76)
Pd1-N13	2.0440(99)	Pd3-N	2.0404(96)
Pd1-Cl1	2.2713(37)	Pd3-Cl2	2.2777(36)
Pd2-N1	1.9947(76)	Pd4-N12	1.9937(77)
Pd2-N11	2.0246(68)	Pd4-N7	2.0129(82)
Pd2-N4	2.0661(77)	Pd4-N9	2.0530(77)
Pd2-Cl3	2.2704(33)	Pd4-Cl4	2.2733(33)
Кут між атомами			
Pd1-N17-N2	174.852	Pd3-N3-N5	174.706

Pd1-N17-N13	94.520	Pd3-N3-N	94.999
Pd1-N17-Cl1	87.412	Pd3-N3-Cl2	87.412
Pd1-N2-N13	80.386	Pd3-N5-N	79.745
Pd1-N2-Cl1	97.660	Pd3-N5-Cl2	97.836
Pd1-N13-Cl1	177.541	Pd3-N-Cl2	177.485
Pd2-N1-N11	97.562	Pd4-N12-N7	97.825
Pd2-N1-N4	176.729	Pd4-N12-N9	175.277
Pd2-N1-Cl3	88.624	Pd4-N12-Cl4	88.469
Pd2-N11-N4	80.039	Pd4-N7-N9	79.818
Pd2-N11-Cl3	173.814	Pd4-N7-Cl4	173.600
Pd2-N4-Cl3	93.783	Pd4-N9-Cl4	93.986

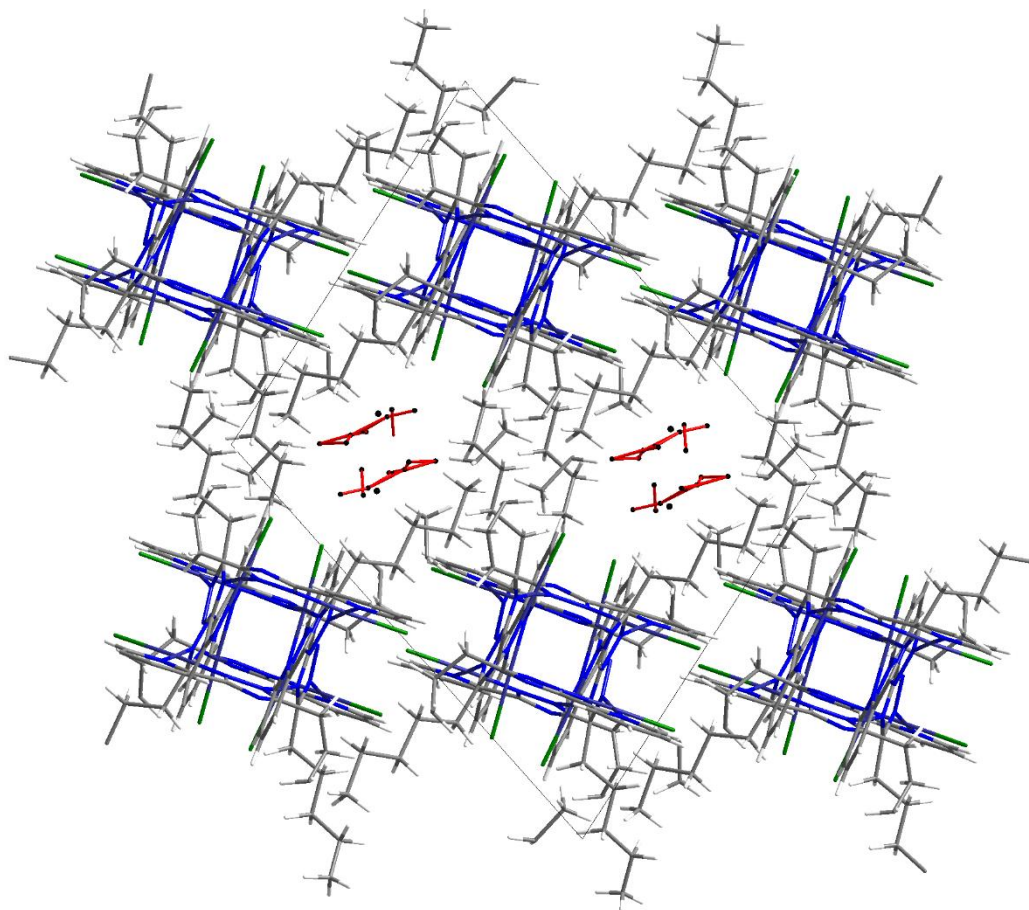


Рисунок 3.26. Фрагмент кристалічної структури комплексу  $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$ , відображення за віссю  $c$ .

Хоча будова паладієвого кластера дуже подібна для всіх відомих чотириядерних піридилтриазольних комплексів Паладію, заміна естерної групи на *n*-пентильну суттєво змінює природу міжмолекулярних взаємодій у кристалі. На відміну від структури комплексу  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$ , де у міжмолекулярні взаємодії значний внесок вносили водневі зв'язки  $\text{O}\cdots\text{H}$  естерної групи та піридилних протонів, у комплексі  $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$  міжмолекулярні взаємодії забезпечуються  $\pi$ - $\pi$  стекінгом між 1,2-бідентатно-містковими піридилтриазольними фрагментами лігандів сусідніх молекул (рис. 3.26), відстань між площинами фрагментів 3.52 Å (код симетрії 0.5-x, -0.5+y, 1.5-z), та взаємодією між атомами C1M-H $\cdots$ C13 та C26-H $\cdots$ C14 (табл.3.21). Ці міжмолекулярні взаємодії призводять до утворення двовимірної супрамолекулярної сітки (рис. 3.26, С). Також, можна відмітити відмінності в орієнтації замісників у триазольному циклі – якщо в комплексі  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$  естерні групи 1,2-бідентатно-місткової молекули ліганду орієнтується майже паралельно площині «паладієвого кластера», то в структурі  $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$  всі аліфатичні замісники триазолу орієнтуються перпендикулярно цієї площини. Розупорядкована молекула диметилформаїду розташовується в оточенні алкільних замісників між шарами двовимірної супрамолекулярної сітки.

Таблиця 3.21. Параметри водневих зв'язків (Å, °) для  $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A/^\circ$	Код симетрії
C1H—H $\cdots$ C13	0.930	2.659	3.246	121.8	-
C1J—H $\cdots$ C14	0.930	2.630	3.212	121.2	-
C1M—H $\cdots$ C13	0.930	2.813	3.453	127.0	-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
C26—H $\cdots$ C14	0.968	2.803	3.665	148.8	1-x, 1-y, 2-z

Таблиця 3.22. Параметри кристалічних структур та деталі збору кристалографічних даних комплексів  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$  та  $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$

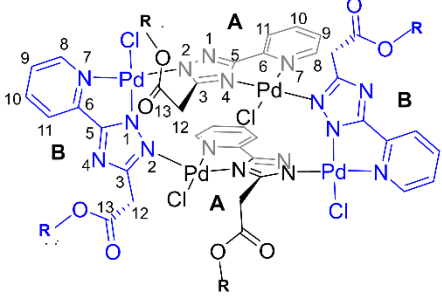
	$\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$	$\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$
Емпірична формула	$\text{C}_{47}\text{H}_{57.5}\text{Cl}_4\text{N}_{16}\text{O}_{2.8}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{N}_{16}\text{O}_8\text{P}$
	$\text{Pd}_4$	$\text{d}_4$

Молекулярна маса	1457.99	1440.28
T [K]	293	293
Просторова група	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>C 2/c</i>
<i>a</i> [Å]	14.8595(10)	14.2356(9)
<i>b</i> [Å]	25.4461(12)	19.1991(15)
<i>c</i> [Å]	18.1445(10)	24.2892(12)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	105.608(6)	90.357(5)
$\gamma$ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	6607.7(7)	6638.4(7)
<i>Z</i>	4	21
$\rho_{\text{розр.}}$ [г·см <sup>-3</sup> ]	1.466	1.891
$\mu$ [мм <sup>-1</sup> ]	1.279	1.677
Розмір кристалу [мм <sup>3</sup> ]	–	0.30×0.1×0.1
2 $\theta$ діапазон	3.156-58.884	4.130-54.490
Кількість рефлексів зібраних/ незалежних	43635/15344	16739/4356
$R_{\text{int}}$	0.1888	0.0905
GOF	1.041	1.043
$R_1, wR_2$ (всі дані)	0.0871, 0.2760	0.1512, 0.3081

### 3.3.4.2. Спектральні характеристики комплексів Паладію(II) складу Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>.

Для тетраядерних комплексів Pd<sub>4</sub>(L<sup>1-7</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> були проведені спектроскопічні дослідження <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C ЯМР у розчинах DMSO-d<sub>6</sub> та CDCl<sub>3</sub>. Також за допомогою методу [<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N] HMQC вдалося провести віднесення сигналів атомів Нітрогену для комплексу Pd<sub>4</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> на основі етил 2-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]ацетату.

Таблиця 3.23.

Хімічні зсуви вибраних сигналів протонів в $^1\text{H}$ ЯМР-спектрах лігандів $\text{HL}^{5-7}$ та $\text{Pd}_4(\text{L}^{5-7})_4\text{Cl}_4$ , записаних в $\text{CDCl}_3$ , м.ч.								
Сполука		Номер протону						
								
		$\text{H}^8$	$\text{H}^9$	$\text{H}^{10}$	$\text{H}^{11}$	$\text{H}^1$	$\text{H}^{12}$	
$\text{HL}^1$		8.78	7.41	7.86	8.23	13.52	3.92	
$\text{Pd}_4(\text{L}^1)_4\text{Cl}_4$	A	7.38	7.35	7.84	7.29	-	5.09	4.92
	B	9.21	7.43	8.06	8.05	-	4.83	4.05
$\Delta\delta$	A	-1.40	-0.06	-0.02	-0.94	-	+1.17	+1.00
	B	+0.43	+0.02	+0.20	-0.18	-	+0.91	+0.13
$\text{HL}^5$		8.76	7.42	7.87	8.22	13.08	3.96	
$\text{Pd}_4(\text{L}^5)_4\text{Cl}_4$	A	7.36	7.36	7.85	7.31	-	5.14	4.93
	B	9.22	7.44	8.07	8.06	-	4.83	4.07
$\Delta\delta$	A	-1.40	-0.06	-0.02	-0.91	-	+1.18	+0.97
	B	+0.46	+0.02	+0.20	-0.16	-	+0.87	+0.11
$\text{HL}^6$		8.69	7.50	7.96	8.03	13.29	3.83	
$\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$	A	7.39	7.35	7.83	7.30	-	5.12	4.90
	B	9.22	7.43	8.05	8.05	-	4.85	4.05
$\Delta\delta$	A	-1.30	-0.15	-0.13	-0.73	-	+1.29	+1.07
	B	+0.53	-0.07	+0.09	+0.02	-	+1.02	+0.22
$\text{HL}^7$		8.77	7.40	7.86	8.23	13.23	3.95	
$\text{Pd}_4(\text{L}^7)_4\text{Cl}_4$	A	7.39	7.35	7.83	7.30	-	5.11	4.91
	B	9.22	7.43	8.05	8.05	-	4.85	4.04
$\Delta\delta$	A	-1.38	-0.05	-0.03	-0.93	-	+1.16	+0.96
	B	+0.45	+0.03	+0.22	-0.17	-	+0.95	+0.09

Загалом хімічні зсуви та подвоєння у  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах тетрадерних комплексів  $\text{Pd}_4(\text{L}^{1-7})_4\text{Cl}_4$  добре узгоджуються з даними

рентгеноструктурного аналізу монокристалів. З даних рентгеноструктурного аналізу відомо, що тетраядерні комплекси містять два різних ліганди 2-(1,2,4-триазол-5-іл)піридину, які позначені **A** та **B** (структура комплексу зображена у табл. 3.23). Це, в свою чергу, призводить до наявності різних хімічних зсувів тотожних груп протонів для **A** та **B** у  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах. Хімічні зсуви протонів серії цих комплексів наведені у таблиці 3.23. Слід зазначити суттєву відмінність хімічних зсувів *орто*-протонів піридинового фрагменту  $\text{H}^8$  (середнє значення  $\Delta\delta = +0.50$  та  $-1.30$ ), що обумовлена відмінним оточенням цих протонів у ланках **A** і **B** тетраядерного комплексу  $\text{Pd}_4\text{L}_4\text{Cl}_4$ . *Орто*-протон піридину  $\text{H}^8$  з лігандного фрагменту **A** розташований над сусіднім триазольним циклом, таким чином потрапляючи в зону його екранування (середнє значення  $\Delta\delta = -1.30$ ). Просторове оточення *орто*-протону піридину  $\text{H}^8$  у ліганді **B** подібне до оточення у комплексі складу  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ , що відображається у подібності хімічних зсувів (9.21 та 9.04 м.ч. для сполук даного типу, відповідно). Водночас обидві метиленові групи  $\text{CH}_2$  ( $\text{H}^{12}$ ) є нееквівалентними і дають два окремі сигнали. Крім того, протони в межах кожної  $\text{CH}_2$  групи також не є тотожними, тобто є діастеротропними. В результаті сигнали  $\text{CH}_2$  груп в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах утворюють спінову систему АВ з гемінальною константою спін-спінової взаємодії приблизно 17.5 Гц. Обидві метиленові групи в тетраядерному комплексі деекрановані порівняно з лігандом, за рахунок тісного розташування груп відносно атомів Хлору (середнє  $\Delta\delta = +1.20$ ,  $+1.00$  та  $+0.94$ ,  $+0.14$ ). Хімічні зсуви  $\text{CH}_2$  групи ( $\text{H}^{12}$ ) фрагменту **B** у тетраядерному комплексі та комплексу  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$  також мають близьке значення (середнє 4.84, 4.05 та 4.50 м.ч., відповідно; таблиці 3.23 та 3.3).

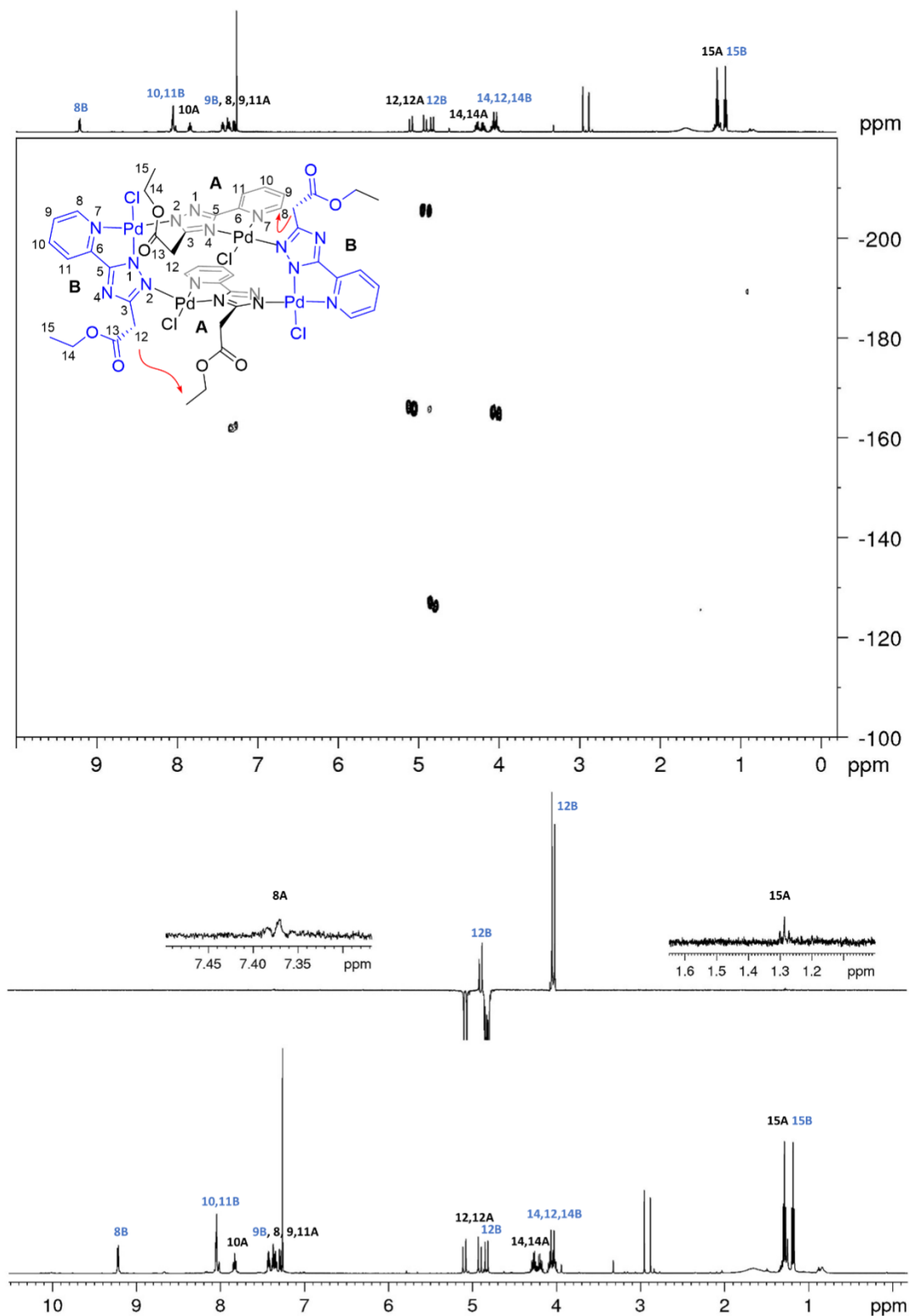


Рисунок 3.27. [ $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ ] HMQC (зверху) та 1D ROESY (знизу) спектри  $\text{Pd}_4(\text{L}^1)_4\text{Cl}_4$  записані в  $\text{CDCl}_3$  та нумерація атомів комплексу.

У [ $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ ] HMQC спектрі комплексу  $\text{Pd}_4(\text{L}^1)_4\text{Cl}_4$  спостерігаються два кросс-піки при  $7.38 \leftrightarrow -162.5$  м.ч. та  $7.29 \leftrightarrow -162.5$  м.ч., що вказує на кореляції

між протонами  $H^8A$  та  $H^{11}A$  та атомом Нітрогену  $N^7A$  піридинового циклу. Також були ідентифіковані атоми Нітрогену триазольного циклу  $N^2$  і  $N^4$  для кожного типу ліганду у структурі шляхом їх кореляцій з відповідними метиленовими групами  $H^{12}$ . У даному випадку кожен діастереотопний протон  $H^{12}$  корелює лише з одним атомом Нітрогену. Тобто у спектрах спостерігаються кореляції протонів  $H^{12}A$  (5.09 та 4.92 м.ч.) з Нітрогенами  $N^2$  та  $N^4A$  (-166.0 та -205.4 м.ч., відповідно). Аналогічно для сигналів ліганду **B**: протони  $H^{12}B$  (4.83 та 4.05 м.ч.) корелюють з атомами Нітрогену  $N^2$  та  $N^4B$  (-165,0 та -126,4 м.ч., відповідно). Ідентифікація лігандів **A** або **B** також підтверджувалась спостережуваним NOE (червоні стрілки на малюнку структури рис.3.27) в 1D спектрі ROESY шляхом селективного насичення сигналу метиленового протона  $H^{12}B$  при 4.83 м.ч. з піридиновим протоном  $H^8A$  (7.38 м.ч.) і метилових протонів  $H^{15}A$  (1.29 м.ч.).

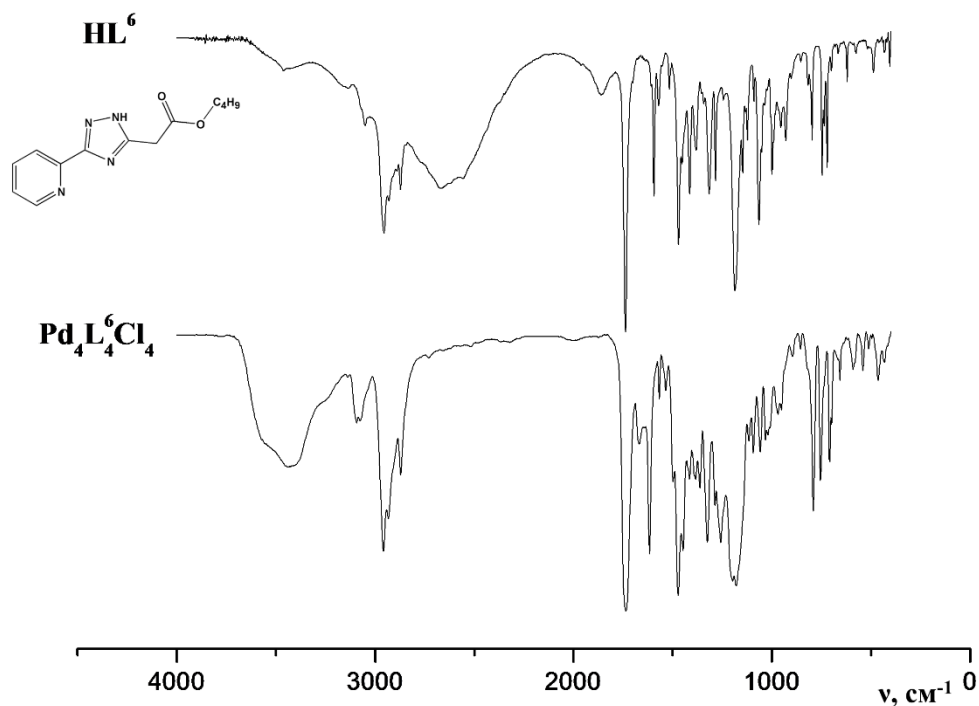


Рисунок 3.28. ІЧ спектри комплексі  $Pd_4(L^6)_4Cl_4$  та бутил 2-[5-(піридин-2-іл)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]ацетату ( $HL^6$ ).

ІЧ спектри тетраядерних комплексів  $\text{Pd}_4(\text{L}^{1-11})_4\text{Cl}_4$  є подібними до спектрів моноядерних комплексів складу  $\text{PdL}_2$  та  $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ . У комплексах  $\text{Pd}_4\text{L}_4\text{Cl}_4$  також відсутня смуга валентних коливань N-H, оскільки комплекс утворений депротонованими лігандами. Проте у ІЧ-спектрах комплексних сполук спостерігається уширена смуга при  $3490\text{-}3410\text{ см}^{-1}$ . Зазначена область спектру може відповідати наявності внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків. Смуги при  $2970\text{-}2920$  і  $2873\text{-}2844\text{ см}^{-1}$  характерні для C-H валентних коливань аліфатичних груп, водночас малоінтенсивні смуги при  $3105\text{-}3090\text{ см}^{-1}$  відповідають валентними коливаннями C-H піридинового фрагмента. У спектрах комплексів, що містять естерні групи наявні характерні валентні коливання C=O в діапазоні  $1726\text{-}1749\text{ см}^{-1}$ . ІЧ спектри вибраних комплексів складу  $\text{Pd}_4\text{L}_4\text{Cl}_4$  наведені на рисунку 3.28.

### 3.4. Висновки до розділу 3

1. Описано загальні підходи та особливості одержання функціоналізованих похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину. Синтез 1,2,4-триазолу може супроводжуватись виділенням ациламідразонів як індивідуальних сполук, які потребують спеціальних режимів циклізації у відповідний 1,2,4-триазол.

2. Вивчені спектральні характеристики лігандних систем, зокрема дані ІЧ, ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії. Таутомерні форми лігандів у розчинах  $\text{DMSO-}d_6$  та  $\text{DMF-}d_7$  ідентифіковували за допомогою одно- та двовимірних ЯМР експериментів. Була встановлена закономірність співвідношення таутомерних форм в розчинах  $\text{DMSO-}d_6$  та  $\text{DMF-}d_7$  залежно від замісників у 3-му положенні 1,2,4-триазольного циклу.

3. Розроблено методики синтезу та вивчені спектральні характеристики координаційних сполук Паладію(II) різного складу на основі отриманих лігандів. Моноядерні комплекси можна одержати за простими процедурами з

високими виходами. Тетраядерні сполуки можна одержати двома шляхами. Оптимізація вже описаного методу синтезу призвела до кращих виходів реакцій.

4. Для п'яти моно- та двох тетраядерних комплексів вдалося отримати монокристали та описати їх молекулярну та кристалічну структури. Встановлено, що координаційні сполуки Паладію(II) мають плоскоквдратне оточення, зокрема моноядерні сполуки є планарними, а тетраядерні складаються з двох кристалографічно еквівалентних фрагментів  $\{Pd_2L_2\}$ , що утворюють тетраядерну структуру у вигляді викривленого паралелограма за рахунок зв'язків Pd-N.

## РОЗДІЛ 4: ПЕРВИННИЙ СКРИНІНГ КАТАЛІТИНОЇ АКТИВНОСТІ МОНОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ ПАЛАДІЮ(II) НА ОСНОВІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО ПОХІДНОГО 2-(1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ)ПІРИДИНУ У РЕАКЦІЇ СУДЗУКІ-МІЯУРА.

### 4.1. Первинний скринінг каталітичної активності $\text{Pd}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2$ у реакції Судзукі-Міяура.

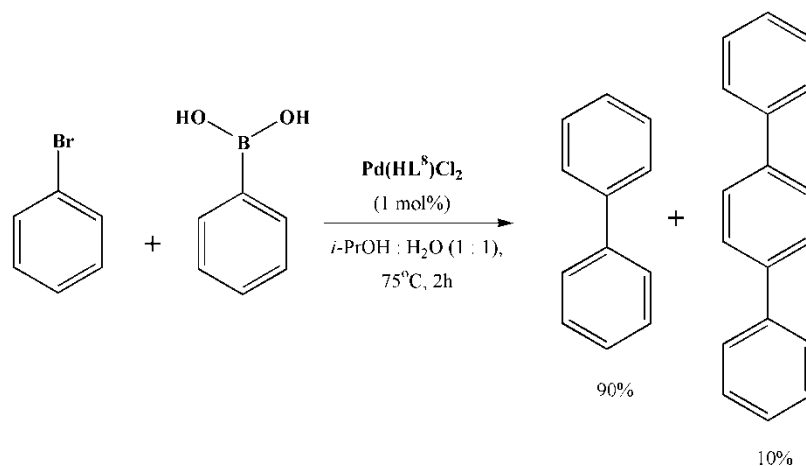


Рисунок 4.1. Схема взаємодії бромбензолу та фенілборонової кислоти у присутності комплексу  $\text{Pd}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2$ .

Для скринінгу каталітичної активності у реакції Судзукі-Міяура було обрано комплекс  $\text{Pd}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2$ , оскільки з літературних даних відомо, що дихлоридні комплекси Паладію(II), що містять N-N-донорні хелатні ліганди здатні каталізувати цей тип реакції.<sup>68,69,104</sup> Водночас відомо, що гомолептичні комплекси Паладію(II) на основі функціоналізованих похідних 2-(1,2,4-триазол-3-іл)піридинів каталізують аналогічні крос-сполучення, в тому числі взаємодію броманізолу з фенілбороновою кислотою в умовах мікрохвильового опромінення, зберігаючи при цьому сталість каталітичної активності сполук впродовж декількох послідовних циклів.<sup>72</sup> В даному експерименті, як субстрати, були використані бромбензол та фенілборонова кислота, оскільки ці сполуки часто використовуються як модельні, а продукти їх взаємодії можна легко ідентифікувати шляхом порівняння спектральних даних з літературних джерел. Тому визначення продуктів реакції проводили шляхом порівняння

одержаних та вже описаних в літературі  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів. Загальна схема реакції наведена на рис. 4.1.

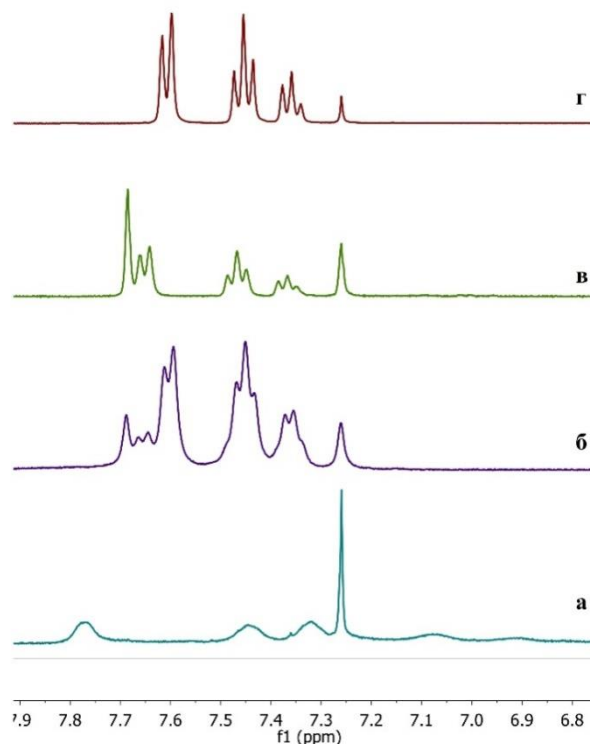


Рис. 4.2. Фрагменти  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів записаних в  $\text{CDCl}_3$ : 1) реакційна суміш реакції Судзукі-Міяура каталізованої  $\text{Pd}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2$  за кімнатної температури (а) та після нагріву до  $75^\circ\text{C}$  (б); 2) продукти реакції – терфеніл (в) та дифеніл (г).

За кімнатної температури каталітичної активності комплексу  $\text{Pd}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2$  у реакції бромбензолу з фенілбороновою кислотою не спостерігалось (рис. 4.2, а). Проте при нагріві реакційної суміші до  $75^\circ\text{C}$  взаємодія проходила майже повністю вже за 1 годину (рис. 4.2, б). Як і очікувалось, основним продуктом взаємодії був дифеніл (рис. 4.2, г), але окрім нього також у реакційні суміші був присутній *para*-терфеніл (рис. 4.2, в), який також вдалось виділити з реакційної суміші в індивідуальному вигляді.

Слід зазначити, що одна з головних цілей у пошуку нових ефективних Паладієвих каталізаторів є пошук стабільних до кисню систем, тому реакцію проводили в атмосфері повітря. Утворення дифенілу можна пояснити типовим

для Паладію каталітичним циклом Pd<sup>II</sup>-Pd<sup>0</sup> (рис. 4.3), в якому відбувається активація прекаталізатора **Pd(HL<sup>8</sup>)Cl<sub>2</sub>** до активної форми Pd(0). Даний процес відбувається в присутності основи та фенілборонової кислоти, які одночасно є реагентами реакції. Далі на першому етапі каталітичного циклу відбувається окислювальне приєднання Паладію(0) до бромбензолу з утворенням органопаладієвої молекули (рис. 4.3, I). Після цього взаємодія K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> призводить до утворення інтермедіату (рис.4.3, II), який через трансметалювання з бороновою кислотою у присутності основи перетворюється, утворюючи інший зв'язок Pd-C (фенілпаладій, рис.4.3, III). Наступним етапом є відновне елімінування (відщеплення) продукту реакції – біфенілу, і одночасне утворення початкового каталізатору (рис. 4.3, IV).

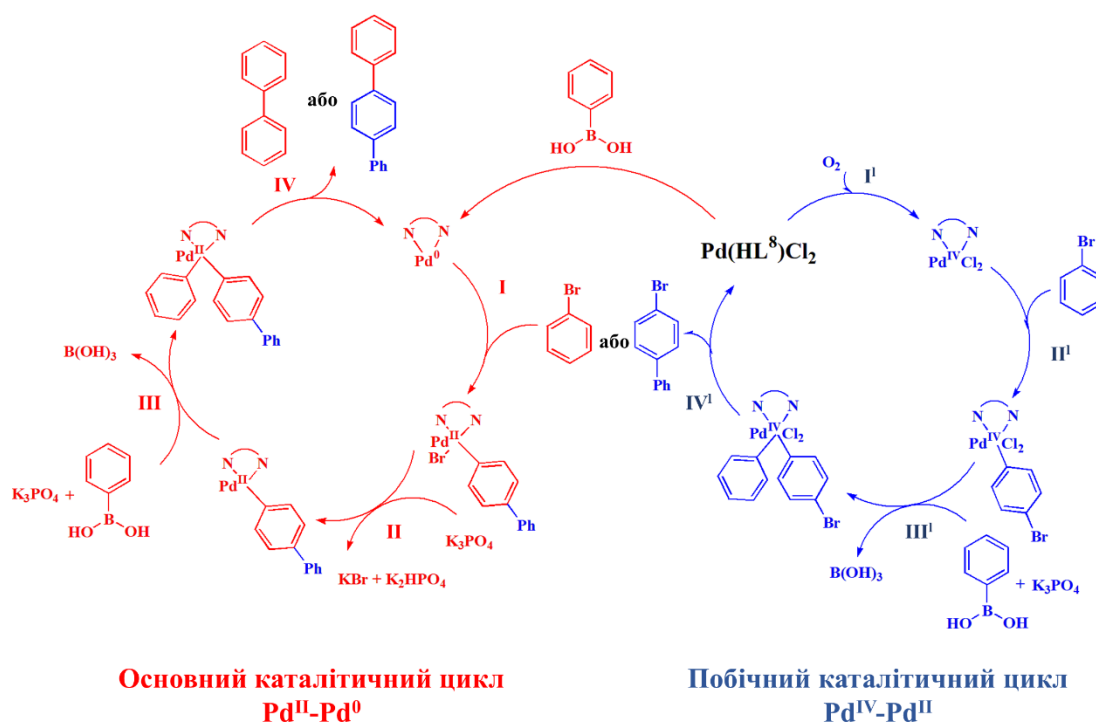


Рисунок 4.3. Пропоновані механізми взаємодії фенілборної кислоти з бромбензолом в присутності комплексу **Pd(HL<sup>8</sup>)Cl<sub>2</sub>**.

Проте, утворення терфенілу, як побічного продукту реакції, може вказувати на можливий одночасний перебіг реакції за іншим механізмом. З літературних даних відомо, що присутність кисню або інших окисників в системі може сприяти перебігу реакції за механізмом Pd<sup>II</sup>-Pd<sup>IV</sup> (рис. 4.3, синя

схема).<sup>105–107</sup> За даних умов кисень повітря може продукувати утворення активної форми Pd(IV), яка, в свою чергу, може активувати C-H зв'язок у *пара*-положенні бромфенілу (рис. 4.3, II<sup>I</sup>). Утворений інтермедіат реагує з фенілбороновою кислотою у присутності основи з утворенням адукту (рис. 4.3, II<sup>I</sup> та IV<sup>I</sup>). Таким чином каталітичний цикл завершується утворенням 4-бромдифенілу як продукту реакції. Проте, 4-бромдифеніл як субстрат, може далі вступати в каталітичний цикл Pd<sup>II</sup>-Pd<sup>0</sup> та взаємодіяти з однією молекулою фенілборонової кислоти утворюючи молекулу терфенілу.<sup>108</sup> Це, в свою чергу, пояснює відсутність 4-бромдифенілу серед продуктів реакції.

Експериментальне дослідження каталітичного процесу проводили наступним чином (*наведені оптимізовані умови реакції*). Суміш фенілборної кислоти (122 мг, 1 ммоль), бромбензолу (188 мг, 1,2 ммоль), ортофосфату калію (424 мг, 2 ммоль) та комплексу Pd(HL<sup>8</sup>)Cl<sub>2</sub> (4 мг, 0,01 ммоль) в 1 мл суміші 2-пропанол-вода (1:1) перемішували при 75 °C впродовж 2 год. Після охолодження реакційної суміші випадав білий голчастий осад, який відфільтровували та висушували до постійної маси. Отриману суміш дифенілу та *пара*-терфенілу розділяли колоночною хроматографією з гексаном у якості елюенту.

**1,1'-дифеніл.**<sup>104</sup> Білий кристалічний порошок, вихід: 106,7 мг (69,3%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.ч.: 7,61 (2H, d, *J* = 7,5 Гц), 7,45 (t, *J* = 7,5 Гц), 7,36 (4H, t, *J* = 7,3 Гц).

**Пара-терфеніл.**<sup>109</sup> Білий кристалічний порошок, вихід: 17,8 мг (7,7 %). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.ч.: 7,68 (4H, s), 7,65 (4H, d, *J* = 7,1 Гц), 7,47 (4H, t, *J* = 7,5 Гц), 7,37 (2H, t, *J* = 7,2 Гц).

Хоча подібні взаємодії для цих субстратів вже відомі, для більш глибокого розуміння механізму каталізу реакції Судзукі-Міяура комплексами Паладію(II) з функціоналізованими похідними 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину потрібні додаткові експерименти, проте, без сумніву, можна

стверджувати перспективність дослідження подібних каталізаторів у реакціях утворення С-С зв'язків.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено синтез та систематичне дослідження координаційно-хімічних властивостей 15 функціоналізованих похідних 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)піридину, 11 з яких отримано вперше. Функціоналізація лігандних систем була виконана шляхом введення замісників різної природи у С<sup>3</sup>-положення 1,2,4-триазольного циклу. Будова лігандів у розчинах DMSO-*d*<sub>6</sub>, DMF-*d*<sub>7</sub> та CDCl<sub>3</sub> була встановлена за допомогою одно- та двовимірної <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C та <sup>15</sup>N ЯМР спектроскопії. Методами ЯМР спектроскопії було встановлено кількісне співвідношення таутомерних форм лігандів, що існують в розчині DMSO-*d*<sub>6</sub> та DMF-*d*<sub>7</sub>. Показана закономірність стабілізації таутомерних форм лігандів у розчинах залежно від природи замісника в С<sup>3</sup>-положенні 1,2,4-триазольного циклу. Зокрема, наявність у гетероциклі електроноакцепторних естерних груп стабілізує **1H** таутомер, на противагу цьому електронодонорні аліфатичні замісники сприяють існуванню майже рівноважної суміші **1H** та **2H** таутомерів (45:55) у розчині.

2. На основі синтезованих лігандів було отримано та ідентифіковано 35 координаційних сполук Паладію(II) (29 нових)– моноядерні Pd(HL)Cl<sub>2</sub> та PdL<sub>2</sub> (14 та 11, відповідно) та тетраядерні Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (10). Так, шляхом взаємодії еквімолярних кількостей ліганду та солі Паладію(II) одержано одинадцять нових комплексів складу Pd(HL)Cl<sub>2</sub>. Реакція двохкратного надлишку відносно солі Паладію(II) призвела до одержання дев'яти нових координаційних сполук складу PdL<sub>2</sub>. З використанням вже відомої методика синтезу було отримано 9 комплексів складу Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> з невисокими виходами (20-25%) в зв'язку з чим було розроблено новий підхід до синтезу, який полягає у взаємодії еквімолярних кількостей солі металу та ліганду в середовищі гарячого диметилформаміду, що дозволило підвищити виходи реакцій до 69%.

3. Для семи комплексів будова молекул в кристалічному стані була встановлена за допомогою рентгеноструктурного аналізу монокристалів.

Встановлено, що

- моноядерні координаційні сполуки **Pd(HL)Cl<sub>2</sub>** мають плоско-квадратну геометрію, яка досягається за рахунок координації двох іонів Хлору та двох атомів Нітрогену 1,2,4-триазольного циклу (N<sup>4</sup>) та піридинового циклу відповідних лігандних систем.
- моноядерні координаційні сполуки **PdL<sub>2</sub>** також мають плоско-квадратну геометрію, яка досягається за рахунок координації двох лігандів атомами Нітрогену піридину та Нітрогенами (N<sup>1</sup>) 1,2,4-триазольного циклів з реалізацією транс конфігурації. Водночас планарність комплексних сполук стабілізується двома внутрішньомолекулярними водневими зв'язками C-H...N.
- у тетраядерних координаційних сполуках **Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>** центральні атоми Паладію(II) мають плоско-квадратне координаційне оточення та координаційне число чотири. Комплекси складаються з двох кристалографічно еквівалентних фрагментів {Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>}, які утворюють чотириядерну структуру у вигляді викривленого паралелограма за рахунок зв'язків Pd-N. У тетраядерних сполуках до координаційного оточення всіх паладієвих центрів входять атом Хлору, Нітроген піридину та два атоми Нітрогену триазольних гетероциклів, зокрема 1,2,4-триазольний фрагмент проявляє 1,2- та 1,4-бідентатно-місткову координацію.

4. Проведено аналіз поведінки координаційних сполук в розчинах за допомогою одновимірної та двовимірної ЯМР спектроскопії на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N. Показано, що у спектрах комплексів в порівнянні з некординованими лігандами відбувається зміщення хімічних зсувів ядер <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C та <sup>15</sup>N в слабе поле внаслідок координації. Зокрема, в <sup>1</sup>H спектрах найбільшого зсуву зазнають групи протонів, що знаходяться поблизу до центру координації *орто*-

протони піридину та замісника в С<sup>3</sup> положенні 1,2,4-триазолу. Підсилення цієї тенденції спостерігається для сполук, що містять циклоаліфатичні функціональні групи.

5. Для моноядерного комплексу Паладію(II) з 2-(пентил-1,2,4-триазол-3-іл)піридином був проведений первинний скринінг каталітичної активності у реакції крос-сполучення Судзукі-Міяура. Показано, що комплекс Паладію(II) зі 100% конверсією каталізує взаємодію фенілборонової кислоти та бромбензолу в впродовж однієї години в атмосфері повітря, утворюючи суміш бі- та терфенілу (90:10).

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

- (1) Elguero, J.; Katritzky, A. R.; Denisko, O. V. Prototropic Tautomerism of Heterocycles: Heteroaromatic Tautomerism—General Overview and Methodology; 2000; pp 1–84. [https://doi.org/10.1016/S0065-2725\(00\)76003-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2725(00)76003-X).
- (2) Martin, Y. C. Let's Not Forget Tautomers. *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **2009**, *23* (10), 693. <https://doi.org/10.1007/s10822-009-9303-2>.
- (3) Milletti, F.; Vulpetti, A. Tautomer Preference in PDB Complexes and Its Impact on Structure-Based Drug Discovery. *J. Chem. Inf. Model.* **2010**, *50* (6), 1062–1074. <https://doi.org/10.1021/ci900501c>.
- (4) Bolton, K.; Brown, R. D.; Burden, F. R.; Mishra, A. The Microwave Spectrum and Structure of 1,2,4-Triazole. *J. Mol. Struct.* **1975**, *27* (2), 261–266. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(75\)87034-7](https://doi.org/10.1016/0022-2860(75)87034-7).
- (5) Palmer, M. H.; Simpson, I.; Wheeler, J. R. Gas-Phase Tautomerism in the Triazoles and Tetrazoles: A Study by Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations. *Zeitschrift für Naturforsch. A* **1981**, *36* (11), 1246–1252. <https://doi.org/10.1515/zna-1981-1121>.
- (6) Cox, J. R.; Woodcock, S.; Hillier, I. H.; Vincent, M. A. Tautomerism of 1,2,3- and 1,2,4-Triazole in the Gas Phase and in Aqueous Solution: A Combined Ab Initio Quantum Mechanics and Free Energy Perturbation Study. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (14), 5499–5501. <https://doi.org/10.1021/j100377a016>.
- (7) Kharb, R.; Sharma, P. C.; Yar, M. S. Pharmacological Significance of Triazole Scaffold. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2011**, *26* (1), 1–21. <https://doi.org/10.3109/14756360903524304>.
- (8) Ozimiński, W. P.; Dobrowolski, J. C.; Mazurek, A. P. DFT Studies on Tautomerism of C5-Substituted 1,2,4-Triazoles. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2004**, *680* (1–3), 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2004.05.005>.

- (9) Nagy, P. I.; Tejada, F. R.; Messer, W. S. Theoretical Studies of the Tautomeric Equilibria for Five-Member N-Heterocycles in the Gas Phase and in Solution. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (47), 22588–22602. <https://doi.org/10.1021/jp053076w>.
- (10) Pagacz-Kostrzewa, M.; Bronisz, R.; Wierzejewska, M. Theoretical and Matrix Isolation FTIR Studies of 3-Amino-1,2,4-Triazole and Its Isomers. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *473* (4–6), 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.03.079>.
- (11) Pagacz-Kostrzewa, M.; Bil, A.; Wierzejewska, M. UV-Induced Proton Transfer in 3-Amino-1,2,4-Triazole. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *335*, 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.11.023>.
- (12) Meng, S.; Duan, A.; Xue, J.; Zheng, X.; Zhao, Y. UV–Vis, Fluorescence, and Resonance Raman Spectroscopic and Density Functional Theoretical Studies on 3-Amino-1,2,4-Triazole: Microsolvation and Solvent-Dependent Nonadiabatic Excited State Decay in Solution. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (43), 8530–8538. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b07384>.
- (13) Begum, J.; Varga, G.; Docsa, T.; Gergely, P.; Hayes, J. M.; Juhász, L.; Somsák, L. Computationally Motivated Synthesis and Enzyme Kinetic Evaluation of N-( $\beta$ -d-Glucopyranosyl)-1,2,4-Triazolecarboxamides as Glycogen Phosphorylase Inhibitors. *Medchemcomm* **2015**, *6* (1), 80–89. <https://doi.org/10.1039/C4MD00335G>.
- (14) Barr, D.; Szennyés, E.; Bokor, É.; Al-Oanzi, Z. H.; Moffatt, C.; Kun, S.; Docsa, T.; Sipos, Á.; Davies, M. P.; Mathomes, R. T.; Snape, T. J.; Agius, L.; Somsák, L.; Hayes, J. M. Identification of C - $\beta$ - d -Glucopyranosyl Azole-Type Inhibitors of Glycogen Phosphorylase That Reduce Glycogenolysis in Hepatocytes: In Silico Design, Synthesis, in Vitro Kinetics, and Ex Vivo Studies. *ACS Chem. Biol.* **2019**, *14* (7), 1460–1470. <https://doi.org/10.1021/acscchembio.9b00172>.

- (15) Sergeieva, T.; Bilichenko, M.; Holodnyak, S.; Monaykina, Y. V.; Okovytyy, S. I.; Kovalenko, S. I.; Voronkov, E.; Leszczynski, J. Origin of Substituent Effect on Tautomeric Behavior of 1,2,4-Triazole Derivatives: Combined Spectroscopic and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (51), 10116–10122. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b08317>.
- (16) Ji Ram, V.; Sethi, A.; Nath, M.; Pratap, R. Five-Membered Heterocycles. In *The Chemistry of Heterocycles*; Elsevier, 2019; pp 149–478. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101033-4.00005-X>.
- (17) Gupta, O.; Pradhan, T.; Chawla, G. An Updated Review on Diverse Range of Biological Activities of 1,2,4-Triazole Derivatives: Insight into Structure Activity Relationship. *J. Mol. Struct.* **2023**, *1274*, 134487. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134487>.
- (18) Guan, Q.; Gao, Z.; Chen, Y.; Guo, C.; Chen, Y.; Sun, H. Structural Modification Strategies of Triazoles in Anticancer Drug Development. *Eur. J. Med. Chem.* **2024**, *275*, 116578. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2024.116578>.
- (19) Klingele, M. The Coordination Chemistry of 4-Substituted 3,5-Di(2-Pyridyl)-4H-1,2,4-Triazoles and Related Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241* (1–2), 119–132. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00049-3).
- (20) Fuertes, M. A.; Alonso, C.; Pérez, J. M. Biochemical Modulation of Cisplatin Mechanisms of Action: Enhancement of Antitumor Activity and Circumvention of Drug Resistance. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (3), 645–662. <https://doi.org/10.1021/cr020010d>.
- (21) Fanelli, M.; Formica, M.; Fusi, V.; Giorgi, L.; Micheloni, M.; Paoli, P. New Trends in Platinum and Palladium Complexes as Antineoplastic Agents. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *310*, 41–79. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.11.004>.

- (22) Naushad, E.; Thangaraj, S. Naturally Isolated Pyridine Compounds Having Pharmaceutical Applications. In *Exploring Chemistry with Pyridine Derivatives*; IntechOpen, 2023. <https://doi.org/10.5772/intechopen.106663>.
- (23) Pennington, L. D.; Moustakas, D. T. The Necessary Nitrogen Atom: A Versatile High-Impact Design Element for Multiparameter Optimization. *J. Med. Chem.* **2017**, *60* (9), 3552–3579. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.6b01807>.
- (24) Rubino, S.; Pibiri, I.; Costantino, C.; Buscemi, S.; Girasolo, M. A.; Attanzio, A.; Tesoriere, L. Synthesis of Platinum Complexes with 2-(5-Perfluoroalkyl-1,2,4-Oxadiazol-3-yl)-Pyridine and 2-(3-Perfluoroalkyl-1-Methyl-1,2,4-Triazole-5-yl)-Pyridine Ligands and Their in Vitro Antitumor Activity. *J. Inorg. Biochem.* **2016**, *155*, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.11.020>.
- (25) Rubino, S.; Pibiri, I.; Minacori, C.; Alduina, R.; Di Stefano, V.; Orecchio, S.; Buscemi, S.; Girasolo, M. A.; Tesoriere, L.; Attanzio, A. Synthesis, Structural Characterization, Anti-Proliferative and Antimicrobial Activity of Binuclear and Mononuclear Pt(II) Complexes with Perfluoroalkyl-Heterocyclic Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *483*, 180–190. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.039>.
- (26) Rubino, S.; Alduina, R.; Cancemi, P.; Girasolo, M. A.; Di Stefano, V.; Orecchio, S.; Buscemi, S.; Pibiri, I. Mononuclear Perfluoroalkyl-Heterocyclic Complexes of Pd(II): Synthesis, Structural Characterization and Antimicrobial Activity. *Molecules* **2020**, *25* (19), 4487. <https://doi.org/10.3390/molecules25194487>.
- (27) Zakharchenko, B. V.; Khomenko, D. M.; Doroschuk, R. O.; Raspertova, I. V.; Shova, S.; Grebinyk, A. G.; Grynyuk, I. I.; Prylutska, S. V.; Matyshevska, O. P.; Slobodyanik, M. S.; Frohme, M.; Lampeka, R. D. Cis-Palladium(II) Complex Incorporating 3-(2-Pyridyl)-5-Methyl-1,2,4-Triazole: Structure and

- Cytotoxic Activity. *Chem. Pap.* **2021**, *75* (9), 4899–4906. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01699-4>.
- (28) Ohorodnik, Y. M.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Raspertova, I. V.; Shova, S.; Babak, M. V.; Milunovic, M. N. M.; Lampeka, R. D. Synthesis, Characterization and Antiproliferative Activity of Platinum(II) Complexes with 3-(2-Pyridyl)-N1,2-Methyl-1,2,4-Triazoles. *Inorganica Chim. Acta* **2023**, *556*, 121646. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121646>.
- (29) Medici, S.; Peana, M.; Nurchi, V. M.; Lachowicz, J. I.; Crisponi, G.; Zoroddu, M. A. Noble Metals in Medicine: Latest Advances. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *284*, 329–350. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.08.002>.
- (30) Chiu, Y.; Hung, J.; Chi, Y.; Chen, C.; Chang, C.; Wu, C.; Cheng, Y.; Yu, Y.; Lee, G.; Chou, P. En Route to High External Quantum Efficiency (~12%), Organic True-Blue-Light-Emitting Diodes Employing Novel Design of Iridium (III) Phosphors. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (21), 2221–2225. <https://doi.org/10.1002/adma.200802546>.
- (31) Wang, Y.; Xiao, Y.; Zhou, Y.; Hu, C.; Tong, B.; Ye, S.; Mei, Q. Novel Phosphorescent Triptycene-Based Ir(III) Complexes for Organic Light-Emitting Diodes. **2019**, *13*, 16289–16297. <https://doi.org/10.1039/c9dt03182k>.
- (32) Hsu, F.-C.; Tung, Y.-L.; Chi, Y.; Hsu, C.-C.; Cheng, Y.-M.; Ho, M.-L.; Chou, P.-T.; Peng, S.-M.; Carty, A. J. En Route to the Formation of High-Efficiency, Osmium(II)-Based Phosphorescent Materials. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (25), 10188–10196. <https://doi.org/10.1021/ic061301y>.
- (33) Yu, J.; Hu, Y.; Cheng, Y.; Chou, P.; Peng, S.; Lee, G.; Carty, A. J.; Tung, Y.; Lee, S.; Chi, Y.; Liu, C. A Remarkable Ligand Orientational Effect in Osmium-Atom-Induced Blue Phosphorescence. *Chem. – A Eur. J.* **2004**, *10* (24), 6255–6264. <https://doi.org/10.1002/chem.200400598>.

- (34) Chang, S.-Y.; Kavitha, J.; Li, S.-W.; Hsu, C.-S.; Chi, Y.; Yeh, Y.-S.; Chou, P.-T.; Lee, G.-H.; Carty, A. J.; Tao, Y.-T.; Chien, C.-H. Platinum(II) Complexes with Pyridyl Azolate-Based Chelates: Synthesis, Structural Characterization, and Tuning of Photo- and Electrophosphorescence. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (1), 137–146. <https://doi.org/10.1021/ic051393b>.
- (35) Bhansali, U. S.; Polikarpov, E.; Swensen, J. S.; Chen, W.-H.; Jia, H.; Gaspar, D. J.; Gnade, B. E.; Padmaperuma, A. B.; Omary, M. A. High-Efficiency Turquoise-Blue Electrophosphorescence from a Pt(II)-Pyridyltriazolate Complex in a Phosphine Oxide Host. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (23). <https://doi.org/10.1063/1.3268434>.
- (36) Li, M.; Chen, W.-H.; Lin, M.-T.; Omary, M. A.; Shepherd, N. D. Near-White and Tunable Electrophosphorescence from Bis[3,5-Bis(2-Pyridyl)-1,2,4-Triazolato]Platinum(II)-Based Organic Light Emitting Diodes. *Org. Electron.* **2009**, *10* (5), 863–870. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.04.010>.
- (37) Walden, M. T.; Pander, P.; Yufit, D. S.; Dias, F. B. Homoleptic Platinum(II) Complexes with Pyridyltriazole Ligands: Excimer-Forming Phosphorescent Emitters for Solution-Processed OLEDs. **2019**. <https://doi.org/10.1039/c9tc00768g>.
- (38) Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Aronson, J. W.; Haiges, R.; Whited, M. T.; Thompson, M. E. Structural and Photophysical Studies of Phosphorescent Three-Coordinate Copper(I) Complexes Supported by an N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Organometallics* **2012**, *31* (22), 7983–7993. <https://doi.org/10.1021/om300656v>.
- (39) Chen, J.-L.; Cao, X.-F.; Wang, J.-Y.; He, L.-H.; Liu, Z.-Y.; Wen, H.-R.; Chen, Z.-N. Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of Heteroleptic Copper(I) Complexes with Functionalized 3-(2'-Pyridyl)-1,2,4-Triazole Chelating Ligands. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (17), 9727–9740. <https://doi.org/10.1021/ic4002829>.

- (40) Fleetham, T.; Li, G.; Li, J. Phosphorescent Pt ( II ) and Pd ( II ) Complexes for Efficient , High-Color-Quality , and Stable OLEDs. **2016**, No. Ii, 1–16. <https://doi.org/10.1002/adma.201601861>.
- (41) Chi, Y.; Tong, B.; Chou, P. Metal Complexes with Pyridyl Azolates: Design, Preparation and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *281*, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.08.012>.
- (42) Ladouceur, S.; Zysman-Colman, E. A Comprehensive Survey of Cationic Iridium(III) Complexes Bearing Nontraditional Ligand Chelation Motifs. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (17), 2985–3007. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300171>.
- (43) Zhou, G.; Wong, W.; Yang, X. New Design Tactics in OLEDs Using Functionalized 2-Phenylpyridine-Type Cyclometalates of Iridium(III) and Platinum(II). *Chem. – An Asian J.* **2011**, *6* (7), 1706–1727. <https://doi.org/10.1002/asia.201000928>.
- (44) Hage, R.; Haasnoot, J. G.; Nieuwenhuís, H. A.; Reedijk, J.; Wang, R.; Vos, J. G. Effect of Co-Ordination Mode on the Physical Properties of Pyrazinyltriazole Ligands Bound to Bis(2,2'-Bipyridyl)Ruthenium(II). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, No. 12, 3271–3275. <https://doi.org/10.1039/DT9910003271>.
- (45) Liao, C.; Shelton, A. H.; Kim, K.-Y.; Schanze, K. S. Organoplatinum Chromophores for Application in High-Performance Nonlinear Absorption Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (9), 3225–3238. <https://doi.org/10.1021/am200491y>.
- (46) Lee, C.; Zaen, R.; Park, K.-M.; Lee, K. H.; Lee, J. Y.; Kang, Y. Blue Phosphorescent Platinum Complexes Based on Tetradentate Bipyridine Ligands and Their Application to Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). *Organometallics* **2018**, *37* (24), 4639–4647. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00659>.

- (47) Chang, S.; Kavitha, J.; Li, S.; Hsu, C.; Chi, Y.; Yeh, Y.; Chou, P.; Lee, G.; Carty, A. J.; Tao, Y.; Chien, C. Platinum (II) Complexes with Pyridyl Azolate-Based Chelates : Synthesis , Structural Characterization , and Tuning of Photo- and Electrophosphorescence. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (1), 137–146.
- (48) Liao, K.; Hsu, C.; Chi, Y.; Hsu, M.; Wu, S.; Chang, C.; Liu, S.; Lee, G.; Chou, P.; Hu, Y.; Robertson, N. Pt(II) Metal Complexes Tailored with a Newly Designed Spiro- Arranged Tetradentate Ligand; Harnessing of Charge-Transfer Phosphorescence and Fabrication of Sky Blue and White OLEDs. **2015**, No. ii. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00281>.
- (49) Jung, H.; Jang, J.; Lim, H.; Yeob, J.; Hwang, D. New Blue Phosphorescent Pt (II) Complex with Pyridyltriazole-Based Tetradentate Ligand for Organic Light-Emitting Diodes. *Org. Electron.* **2021**, *98* (June), 106300. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106300>.
- (50) Johansson Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (21), 5062–5085. <https://doi.org/10.1002/anie.201107017>.
- (51) Shaughnessy, K. H. Development of Palladium Precatalysts That Efficiently Generate LPd(0) Active Species. *Isr. J. Chem.* **2020**, *60* (3–4), 180–194. <https://doi.org/10.1002/ijch.201900067>.
- (52) Phan, N. T. S.; Van Der Sluys, M.; Jones, C. W. On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Couplings – Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (6), 609–679. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505473>.
- (53) Liu, Y.; Wang, S.-S.; Liu, W.; Wan, Q.-X.; Wu, H.-H.; Gao, G.-H. Transition-Metal Catalyzed Carbon-Carbon Couplings Mediated with Functionalized Ionic Liquids, Supported-Ionic Liquid Phase, or Ionic Liquid Media. *Curr.*

- Org. Chem.* **2009**, *13* (13), 1322–1346.  
<https://doi.org/10.2174/138527209789055108>.
- (54) Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. Selection of Boron Reagents for Suzuki–Miyaura Coupling. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 412–443.  
<https://doi.org/10.1039/C3CS60197H>.
- (55) Zhang, D.; Wang, Q. Palladium Catalyzed Asymmetric Suzuki–Miyaura Coupling Reactions to Axially Chiral Biaryl Compounds: Chiral Ligands and Recent Advances. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *286*, 1–16.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.11.011>.
- (56) Rodríguez, N.; Goossen, L. J. Decarboxylative Coupling Reactions: A Modern Strategy for C–C-Bond Formation. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (10), 5030.  
<https://doi.org/10.1039/c1cs15093f>.
- (57) Zapf, A.; Beller, M. Fine Chemical Synthesis with Homogeneous Palladium Catalysts: Examples, Status and Trends. *ChemInform* **2002**, *33* (51), 275–275.  
<https://doi.org/10.1002/chin.200251275>.
- (58) Torborg, C.; Beller, M. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351* (18), 3027–3043.  
<https://doi.org/10.1002/adsc.200900587>.
- (59) Trzeciak, A. M.; Augustyniak, A. W. The Role of Palladium Nanoparticles in Catalytic C–C Cross-Coupling Reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *384*, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.008>.
- (60) Reetz, M. T.; Vries, J. G. De; Reetz, M. T.; G, J. H. Ligand-Free Heck Reactions Using Low Pd-Loading. **2004**, 1559–1563.
- (61) Wu, X.; Anbarasan, P.; Neumann, H.; Beller, M. From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (48), 9047–9050.

<https://doi.org/10.1002/anie.201006374>.

- (62) Engle, K. M.; Yu, J.-Q. Developing Ligands for Palladium(II)-Catalyzed C–H Functionalization: Intimate Dialogue between Ligand and Substrate. *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (18), 8927–8955. <https://doi.org/10.1021/jo400159y>.
- (63) Kumbhar, A. Functionalized Nitrogen Ligands for Palladium Catalyzed Cross-Coupling Reactions (Part I). *J. Organomet. Chem.* **2017**, *848*, 22–88. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.07.009>.
- (64) Kawano, T.; Shinomaru, T.; Ueda, I. Highly Active Pd(II) Catalysts with Trans-Bidentate Pyridine Ligands for the Heck Reaction. *Org. Lett.* **2002**, *4* (15), 2545–2547. <https://doi.org/10.1021/ol026161k>.
- (65) Takahashi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. ChemInform Abstract: A Convenient Synthesis of Ethynylarenes and Diethynylarenes. *Chem. Informationsd.* **1980**, *11* (47). <https://doi.org/10.1002/chin.198047133>.
- (66) Drew, D.; Doyle, J. R.; Shaver, A. G. Cyclic Diolefin Complexes of Platinum and Palladium; 1990; pp 346–349. <https://doi.org/10.1002/9780470132593.ch89>.
- (67) Montoya, V.; Pons, J.; Branchadell, V.; Garcia-Antón, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. Highly Efficient Pyridylpyrazole Ligands for the Heck Reaction. A Combined Experimental and Computational Study. *Organometallics* **2008**, *27* (6), 1084–1091. <https://doi.org/10.1021/om7009182>.
- (68) Zhou, C.; Wang, J.; Li, L.; Wang, R.; Hong, M. A Palladium Chelating Complex of Ionic Water-Soluble Nitrogen-Containing Ligand: The Efficient Precatalyst for Suzuki–Miyaura Reaction in Water. *Green Chem.* **2011**, *13* (8), 2100. <https://doi.org/10.1039/c1gc15060j>.
- (69) Kong, F.; Zhou, C.; Wang, J.; Yu, Z.; Wang, R. Water-Soluble Palladium Click Chelating Complex: An Efficient and Reusable Precatalyst for Suzuki–

- Miyaura and Hiyama Reactions in Water. *Chempluschem* **2013**, *78* (6), 536–545. <https://doi.org/10.1002/cplu.201300067>.
- (70) Shen, C.; Shen, H.; Yang, M.; Xia, C.; Zhang, P. A Novel  $\beta$ -D-Glucosamine-Derived Pyridyl-Triazole-Palladium Catalyst for Solvent-Free Mizoroki–Heck Reactions and Its Application in the Synthesis of Axitinib. *Green Chem.* **2015**, *17* (1), 225–230. <https://doi.org/10.1039/C4GC01606H>.
- (71) Shen, C.; Zhang, P. ChemInform Abstract: D-Glucosamine-Derived Chiral Catalysts for Asymmetric Reactions. *ChemInform* **2013**, *44* (46). <https://doi.org/10.1002/chin.201346212>.
- (72) Zakharchenko, B. V.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Raspertova, I. V.; Starova, V. S.; Trachevsky, V. V.; Shova, S.; Severynovska, O. V.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L.; Arion, V. B.; Lampeka, R. D. New Palladium(II) Complexes with 3-(2-Pyridyl)-5-Alkyl-1,2,4-Triazole Ligands as Recyclable C–C Coupling Catalysts. *New J. Chem.* **2019**, *43* (27), 10973–10984. <https://doi.org/10.1039/C9NJ02278C>.
- (73) Rajendiran, K.; Yoganandham, S. T.; Arumugam, S.; Arumugam, D.; Thananjeyan, K. An Overview of Liquid Crystalline Mesophase Transition and Photophysical Properties of “f Block,” “d Block,” and (SCO) Spin-Crossover Metallomesogens in the Optoelectronics. *J. Mol. Liq.* **2021**, *321*, 114793. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114793>.
- (74) Cuerva, C.; Campo, J. A.; Ovejero, P.; Torres, M. R.; Cano, M. Polycatenar Pyrazole and Pyrazolate Ligands as Building Blocks of New Columnar Pd(II) Metallomesogens. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (23), 8849. <https://doi.org/10.1039/c4dt00369a>.
- (75) Cuerva, C.; Campo, J. A.; Cano, M.; Sanz, J.; Sobrados, I.; Diez-Gómez, V.; Rivera-Calzada, A.; Schmidt, R. Water-Free Proton Conduction in Discotic Pyridylpyrazolate-Based Pt(II) and Pd(II) Metallomesogens. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (14), 6995–7002. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00728>.

- (76) Cuerva, C.; Campo, J. A.; Cano, M.; Schmidt, R. Lamellar Columnar Liquid-Crystalline Mesophases as a 2D Platform for Anhydrous Proton Conduction. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (33), 10318–10330. <https://doi.org/10.1039/C9TC03627J>.
- (77) Cuerva, C.; Cano, M.; Schmidt, R. Improving the Mesomorphism in Bispyrazolate Pd(II) Metallomesogens: An Efficient Platform for Ionic Conduction. *Dalt. Trans.* **2023**, *52* (15), 4684–4691. <https://doi.org/10.1039/D2DT03754H>.
- (78) Percy, A. C.; Crowley, J. D. The Biologically Inspired Abilities of Metallosupramolecular Architectures. *Chem. – A Eur. J.* **2023**, *29* (21). <https://doi.org/10.1002/chem.202203752>.
- (79) Furutani, Y.; Kandori, H.; Kawano, M.; Nakabayashi, K.; Yoshizawa, M.; Fujita, M. In Situ Spectroscopic, Electrochemical, and Theoretical Studies of the Photoinduced Host–Guest Electron Transfer That Precedes Unusual Host-Mediated Alkane Photooxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (13), 4764–4768. <https://doi.org/10.1021/ja8089075>.
- (80) Guo, J.; Xu, Y.; Li, K.; Xiao, L.; Chen, S.; Wu, K.; Chen, X.; Fan, Y.; Liu, J.; Su, C. Regio- and Enantioselective Photodimerization within the Confined Space of a Homochiral Ruthenium/Palladium Heterometallic Coordination Cage. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (14), 3852–3856. <https://doi.org/10.1002/anie.201611875>.
- (81) Chen, S.; Li, K.; Zhao, F.; Zhang, L.; Pan, M.; Fan, Y.-Z.; Guo, J.; Shi, J.; Su, C.-Y. A Metal-Organic Cage Incorporating Multiple Light Harvesting and Catalytic Centres for Photochemical Hydrogen Production. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 13169. <https://doi.org/10.1038/ncomms13169>.
- (82) Preston, D.; Sutton, J. J.; Gordon, K. C.; Crowley, J. D. A Nona-nuclear Heterometallic Pd<sub>3</sub>Pt<sub>6</sub> “Donut”-Shaped Cage: Molecular Recognition and Photocatalysis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57* (28), 8659–8663.

<https://doi.org/10.1002/anie.201804745>.

- (83) Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Lampeka, R. D. Synthesis, Characterization and Luminescent Properties of Palladium Complexes with 3-(2-Pyridyl)-1H-1,2,4-Triazole-5-Acetic Acid Ethyl Ester. *Polyhedron* **2015**, *100*, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.06.036>.
- (84) Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Vashchenko, O. V.; Lampeka, R. D. Synthesis and Study of Novel 1,2,4-Triazolylacetic Acid Derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52* (6), 402–408. <https://doi.org/10.1007/s10593-016-1901-z>.
- (85) Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Ohorodnik, Y. M.; Ivanova, H. V.; Zakharchenko, B. V.; Raspertova, I. V.; Vaschenko, O. V.; Dobrydnev, A. V.; Grygorenko, O. O.; Lampeka, R. D. Expanding the Chemical Space of 3(5)-Functionalized 1,2,4-Triazoles. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, *58* (2–3), 116–128. <https://doi.org/10.1007/s10593-022-03064-z>.
- (86) Noè, M.; Perosa, A.; Selva, M. A Flexible Pinner Preparation of Orthoesters: The Model Case of Trimethylorthoobenzoate. *Green Chem.* **2013**, *15* (8), 2252. <https://doi.org/10.1039/c3gc40774h>.
- (87) Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Ivanova, H. V.; Zakharchenko, B. V.; Raspertova, I. V.; Vaschenko, O. V.; Shova, S.; Dobrydnev, A. V.; Moroz, Y. S.; Grygorenko, O. O.; Lampeka, R. D. Synthesis of  $\alpha$ -Substituted 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-Yl)Acetates and 5-Amino-2,4-Dihydro-3H-Pyrazol-3-Ones via the Pinner Strategy. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *69*, 152956. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2021.152956>.
- (88) Gaspar, A. B.; Seredyuk, M. Spin Crossover in Soft Matter. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 41–58. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.018>.
- (89) Kitchen, J. A.; White, N. G.; Gandolfi, C.; Albrecht, M.; Jameson, G. N. L.; Tallon, L.; Brooker, S. Room-Temperature Spin Crossover and Langmuir –

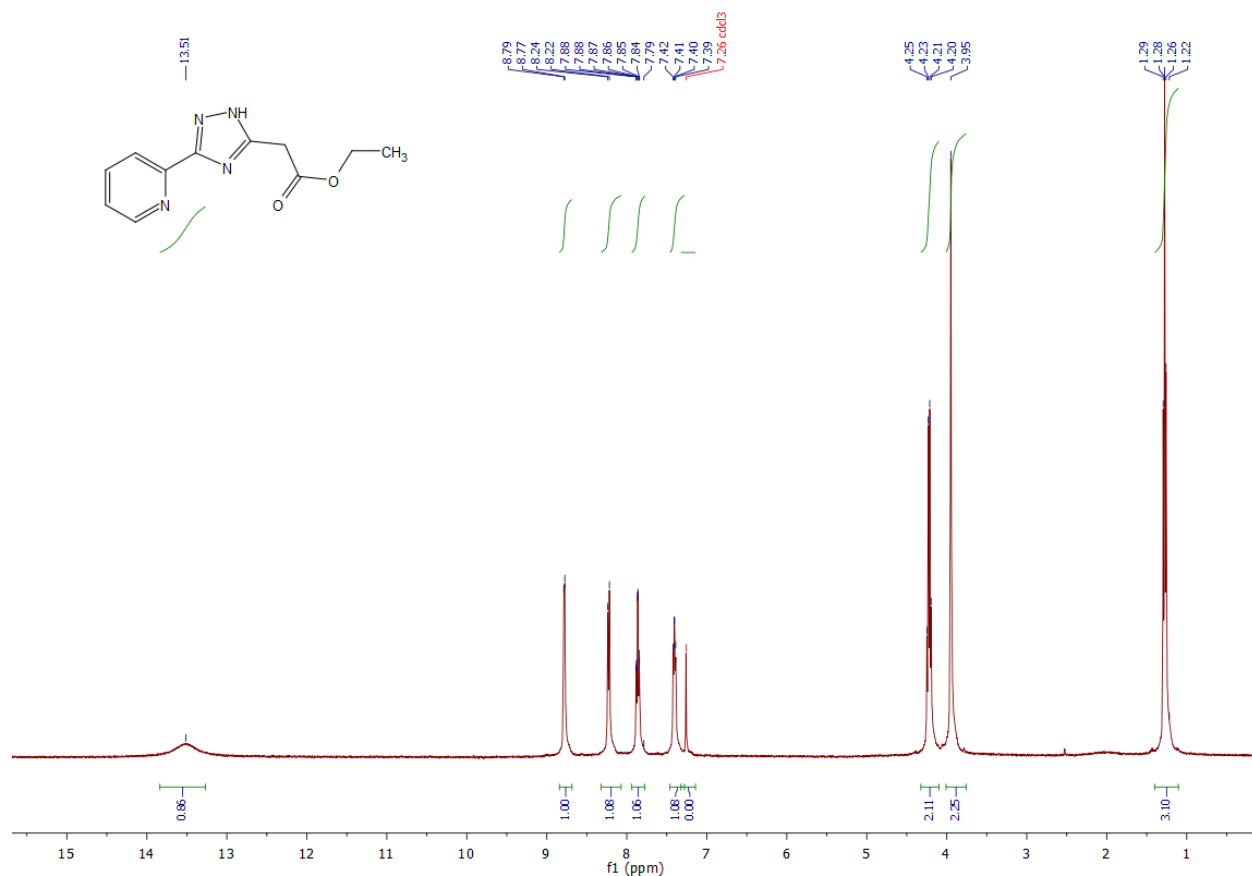
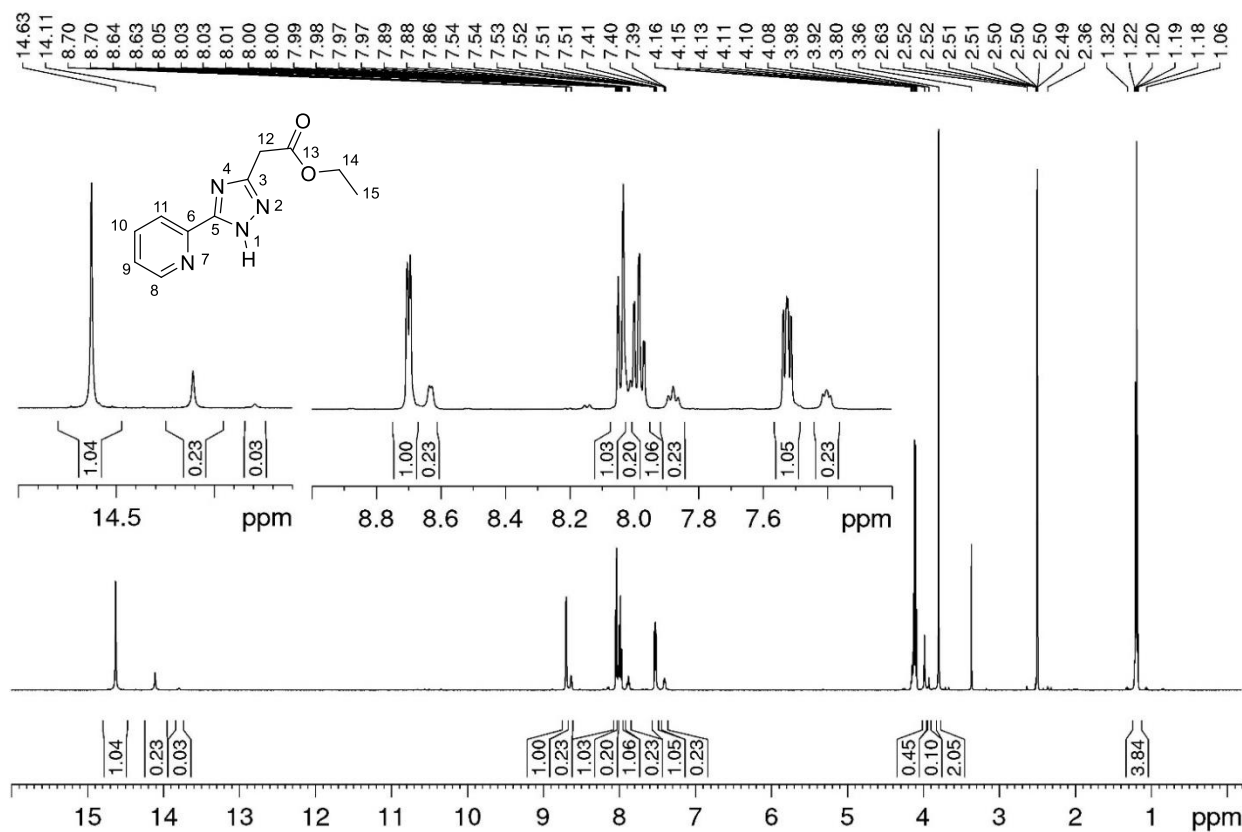
- Blodgett Film Formation of an Iron ( II ) Triazole Complex Featuring a Long Alkyl Chain Substituent : The Tail That Wags the Dog. *Chem. Commun.* **2010**, No. 46, 6464–6466. <https://doi.org/10.1039/c0cc01008a>.
- (90) Petrenko, Y. P.; Piasta, K.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Shova, S.; Novitchi, G.; Toporivska, Y.; Gumienna-Kontecka, E.; Martins, L. M. D. R. S.; Lampeka, R. D. An Investigation of Two Copper(  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ) Complexes with a Triazole Derivative as a Ligand: Magnetic and Catalytic Properties. *RSC Adv.* **2021**, *11* (38), 23442–23449. <https://doi.org/10.1039/D1RA03107D>.
- (91) Vaněk, T.; Velková, V.; Gut, J. Preparation of 3- and 3,5-Substituted 1,2,4-Triazoles. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1984**, *49* (11), 2492–2495. <https://doi.org/10.1135/cccc19842492>.
- (92) Borg, S.; Estenne-Bouhtou, G.; Luthman, K.; Csoeregh, I.; Hesselink, W.; Hacksell, U. Synthesis of 1,2,4-Oxadiazole-, 1,3,4-Oxadiazole-, and 1,2,4-Triazole-Derived Dipeptidomimetics. *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (10), 3112–3120. <https://doi.org/10.1021/jo00115a029>.
- (93) R. Mohamed, S. Synthesis of Some Substituted 1,3,4-Oxadiazoles, Thiadiazoles and 1,2,4-Triazoles. *J. Educ. Sci.* **2009**, *22* (2), 29–37. <https://doi.org/10.33899/edusj.2009.57686>.
- (94) García-López, J.; Khomenko, D. M.; Zakharchenko, B. V.; Doroshchuk, R. O.; Starova, V. S.; Iglesias, M. J.; Lampeka, R. D.; López-Ortiz, F. Solvent- and Functional-Group-Assisted Tautomerism of 3-Alkyl Substituted 5-(2-Pyridyl)-1,2,4-Triazoles in DMSO–Water. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21* (47), 9443–9458. <https://doi.org/10.1039/D3OB01651J>.
- (95) Morimoto, M.; Bierschenk, S. M.; Xia, K. T.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N.; Toste, F. D. Advances in Supramolecular Host-Mediated Reactivity. *Nat. Catal.* **2020**, *3* (12), 969–984. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00528-3>.

- (96) Sepehrpour, H.; Fu, W.; Sun, Y.; Stang, P. J. Biomedically Relevant Self-Assembled Metallacycles and Metallacages. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (36), 14005–14020. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06222>.
- (97) Percástegui, E. G. Metal–Organic Cages against Toxic Chemicals and Pollutants. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (33), 5055–5071. <https://doi.org/10.1039/D2CC00604A>.
- (98) Catti, L.; Sumida, R.; Yoshizawa, M. Aqueous Polyaromatic Receptors for Biomolecules with High Selectivity. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *460*, 214460. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214460>.
- (99) Zakharchenko, B. V.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O. Influence of the Nature of the Substituent in 3- ( 2-Pyridyl ) -1 , 2 , 4- Triazole for Complexation with Pd 2 +. *Chem. Pap.* **2017**, *71*, 2003–2009. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0194-8>.
- (100) Yoon, M. S.; Ramesh, R.; Kim, J.; Ryu, D.; Ahn, K. H. Chiral Pt (II)/ Pd (II) Pincer Complexes That Show C–H Cl Hydrogen Bonding : Synthesis and Applications to Catalytic Asymmetric Aldol and Silylcyanation Reactions. *Journal Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5927–5934. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.09.055>.
- (101) Ivanova, H. V.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Stoica, A.-C.; Zakharchenko, B. V.; Rusanova, J. A.; Raspertova, I. V; Shova, S.; Lampeka, R. D. Structure and Peculiarities of <sup>1</sup>H NMR-Spectra of Palladium(II) Complexes with 3-(2-Pyridyl)-5-Alkyl-1,2,4-Triazoles. *ChemistrySelect* **2024**. <https://doi.org/10.1002/slct.202402258>.
- (102) Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Lampeka, R. D. Synthesis and Structure of Co-Ordination Compounds of Palladium with 5-(2-Pyridyl)-1, 2, 4-Triazole- $\alpha$ -Acetic Acid Ethyl Ester. *Ukr. Chem. J.* **2009**, *75* (7), 30.
- (103) Dyakonenko, V. V.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Ivanova, G. V.;

- Lampeka, R. D. Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of Dichlorido[2-(3-Cyclopentyl-1,2,4-Triazol-5-Yl- $\kappa$  N 4 )Pyridine- $\kappa$  N ]Palladium(II) Dimethylformamide Monosolvate. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2024**, *80* (9), 956–960. <https://doi.org/10.1107/S2056989024007801>.
- (104) Liu, G.; Han, F.; Liu, C.; Wu, H.; Zeng, Y.; Zhu, R.; Yu, X.; Rao, S.; Huang, G.; Wang, J. A Highly Active Catalyst System for Suzuki–Miyaura Coupling of Aryl Chlorides. *Organometallics* **2019**, *38* (7), 1459–1467. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00883>.
- (105) Luan, Y.-X.; Zhang, T.; Yao, W.-W.; Lu, K.; Kong, L.-Y.; Lin, Y.-T.; Ye, M. Amide-Ligand-Controlled Highly Para -Selective Arylation of Monosubstituted Simple Arenes with Arylboronic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (5), 1786–1789. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12907>.
- (106) Xu, H.; Shang, M.; Dai, H.-X.; Yu, J.-Q. Ligand-Controlled Para -Selective C–H Arylation of Monosubstituted Arenes. *Org. Lett.* **2015**, *17* (15), 3830–3833. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01802>.
- (107) Yang, Z.; Qiu, F.-C.; Gao, J.; Li, Z.-W.; Guan, B.-T. Palladium-Catalyzed Oxidative Arylation of Tertiary Benzamides: Para -Selectivity of Monosubstituted Arenes. *Org. Lett.* **2015**, *17* (17), 4316–4319. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b02135>.
- (108) Wang, J.; Li, T.; Zhao, Z.; Zhang, X.; Pang, W. Pd Nanoparticles Embedded Into MOF-808: Synthesis, Structural Characteristics, and Catalyst Properties for the Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *Catal. Letters* **2022**, *152* (5), 1545–1554. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03731-4>.
- (109) Yilmaz, Ü.; Küçükbay, H. The Catalytic Effects of in Situ Prepared N-Heterocyclic Carbenes from Benzimidazole Salts in Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction and Uses in Catalytic Preparation of 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-Triazinane-2,4,6-Trione from Phenyl Isocyanate. *Turkish J. Chem.* **2018**, *42*

(6), 1706–1719. <https://doi.org/10.3906/kim-1804-39>.

## ДОДАТКИ

Рисунок Д1. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL<sup>1</sup>** записаний в CDCl<sub>3</sub>.Рисунок Д2. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL<sup>1</sup>** записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

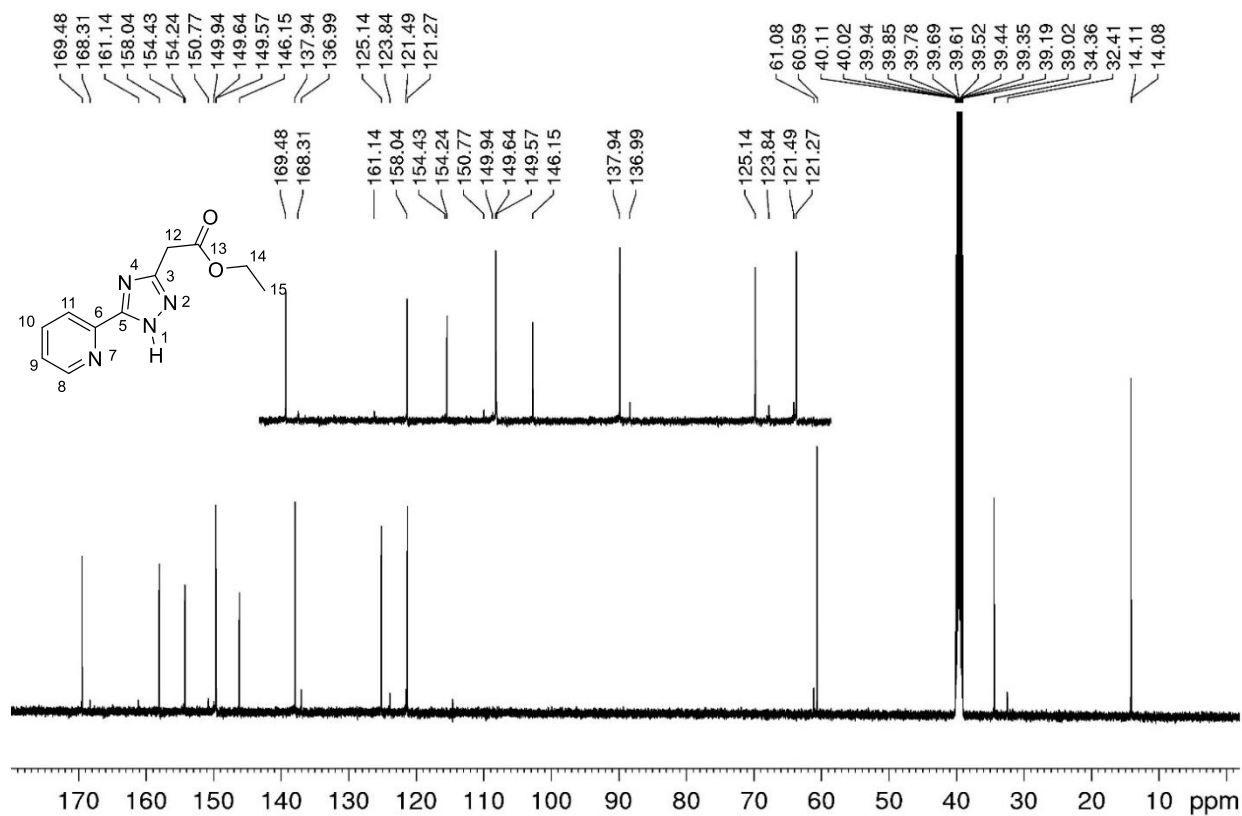


Рисунок Д3.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^1$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

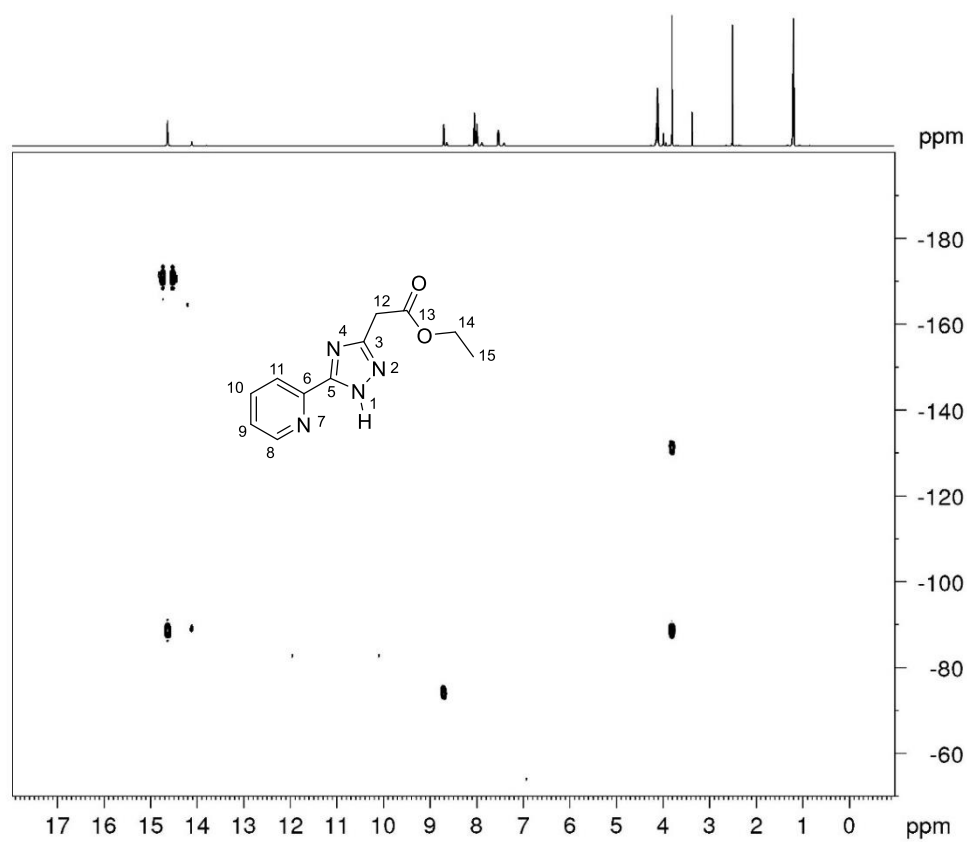


Рисунок Д4.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{HL}^1$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

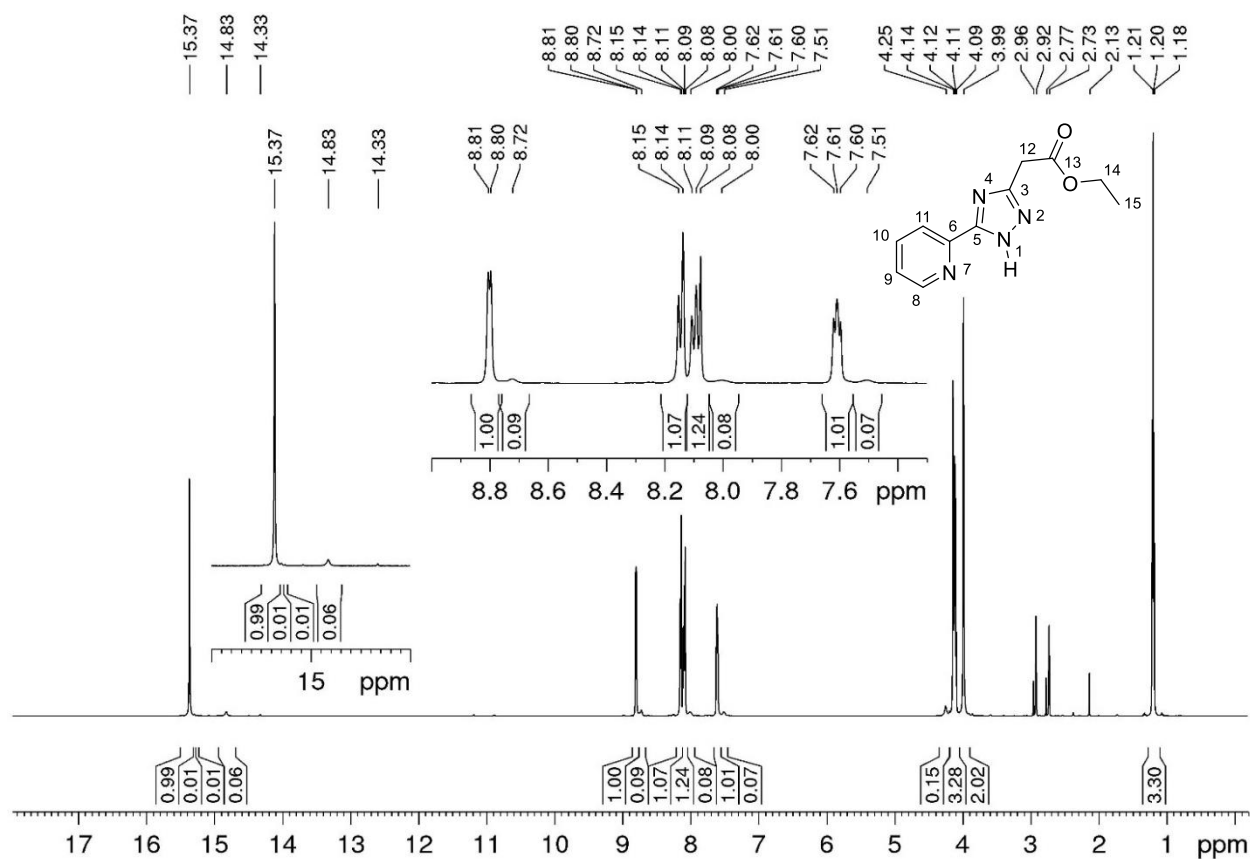


Рисунок Д5. <sup>1</sup>H ЯМР спектр HL<sup>1</sup> записаний в DMF-d<sub>7</sub>.

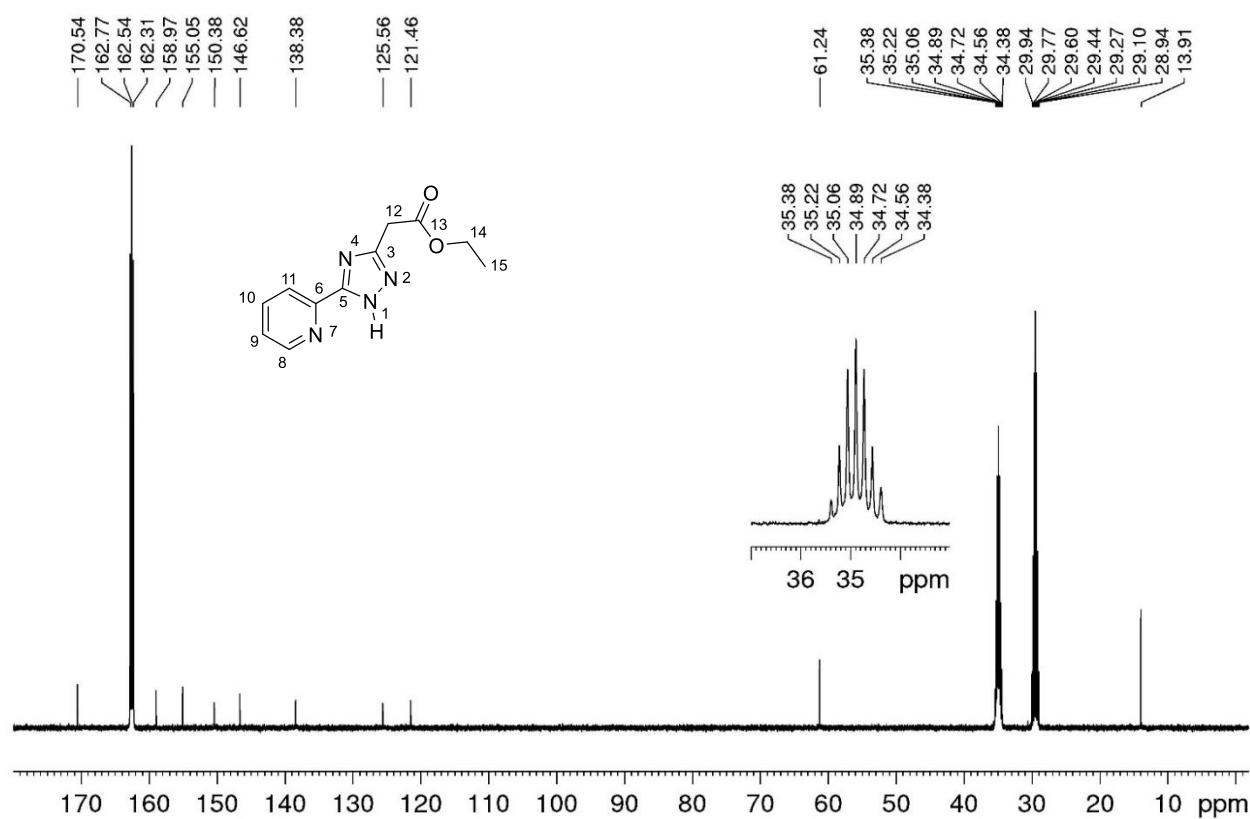


Рисунок Д6. <sup>13</sup>C ЯМР спектр HL<sup>1</sup> записаний в DMF-d<sub>7</sub>.

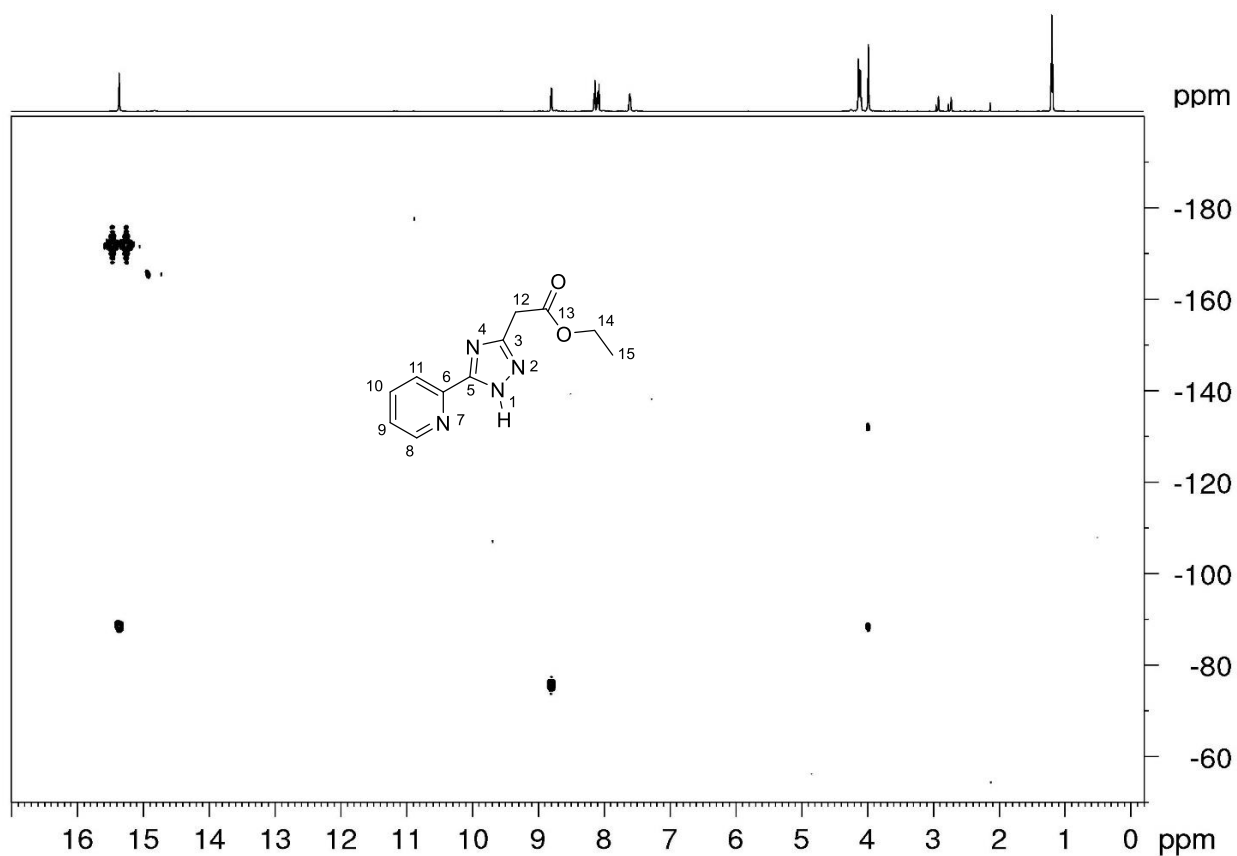


Рисунок Д7. <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N HMQC спектр HL<sup>1</sup> записаний в DMF-d<sub>7</sub> при 60°C.

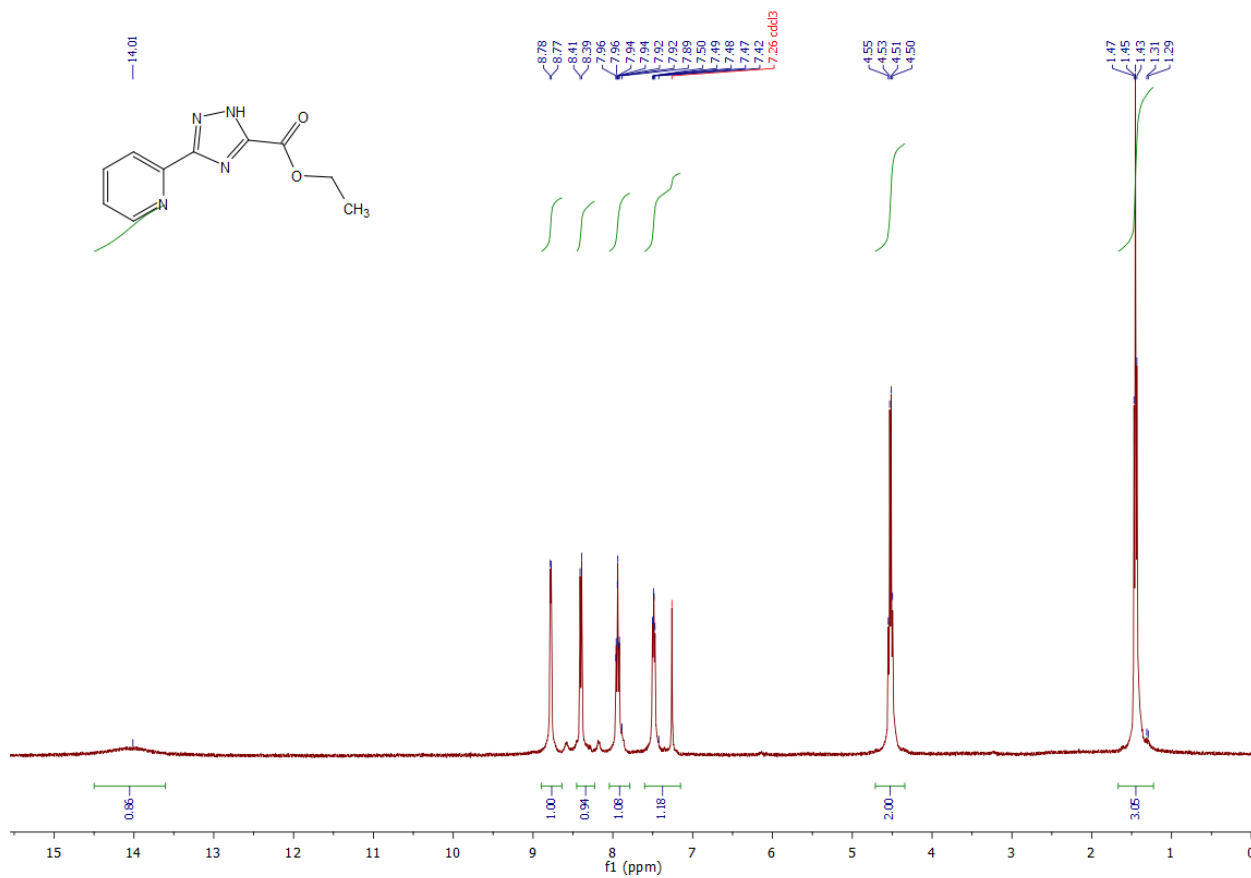


Рисунок Д8. <sup>1</sup>H ЯМР спектр HL<sup>2</sup> записаний в CDCl<sub>3</sub>.

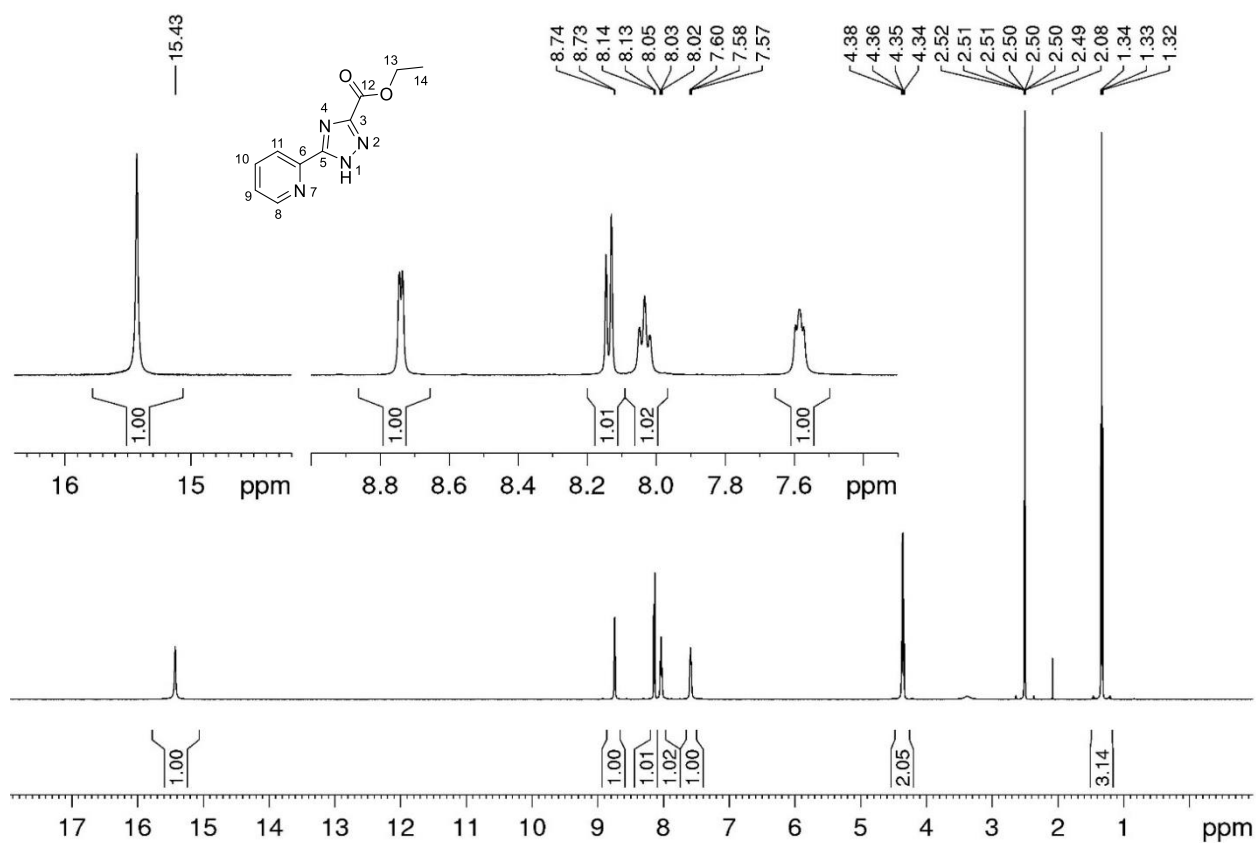


Рисунок Д9. <sup>1</sup>H ЯМР спектр HL<sup>2</sup> записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

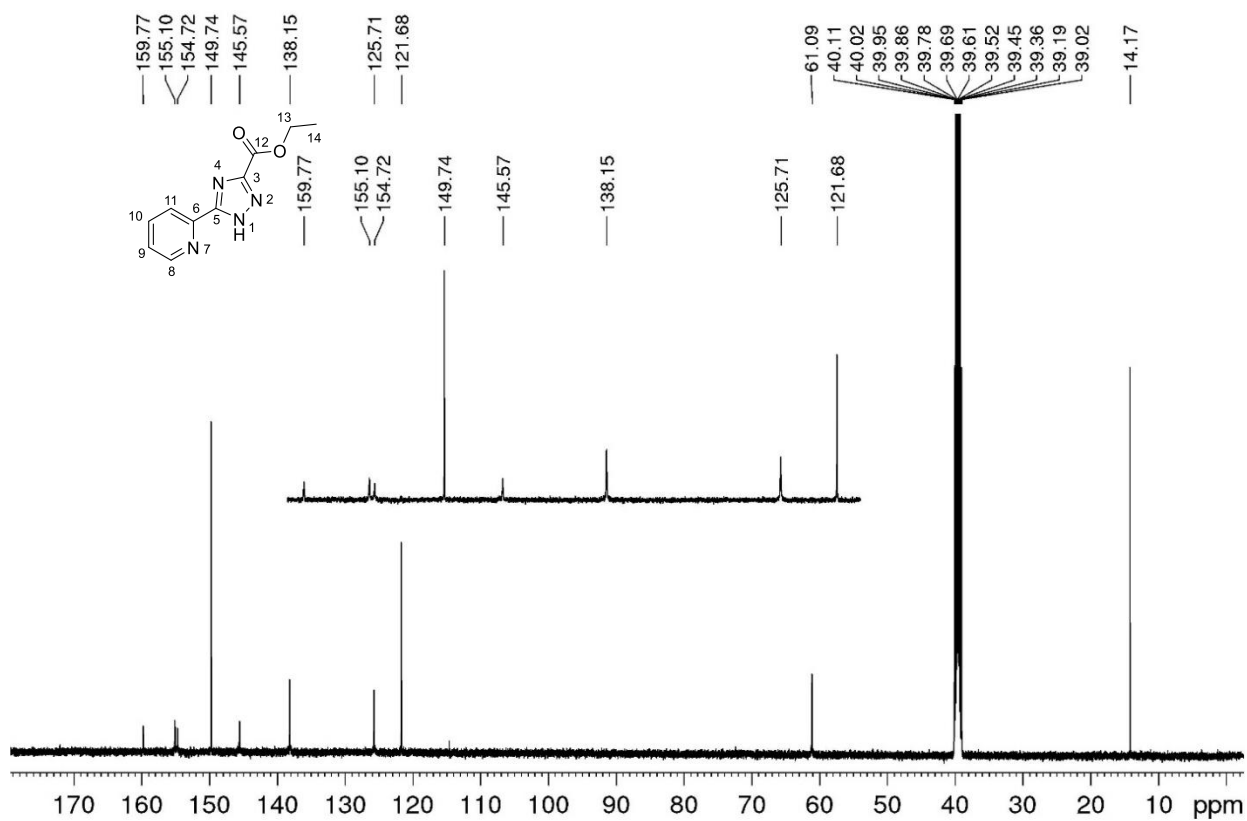


Рисунок Д10. <sup>13</sup>C ЯМР спектр HL<sup>2</sup> записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

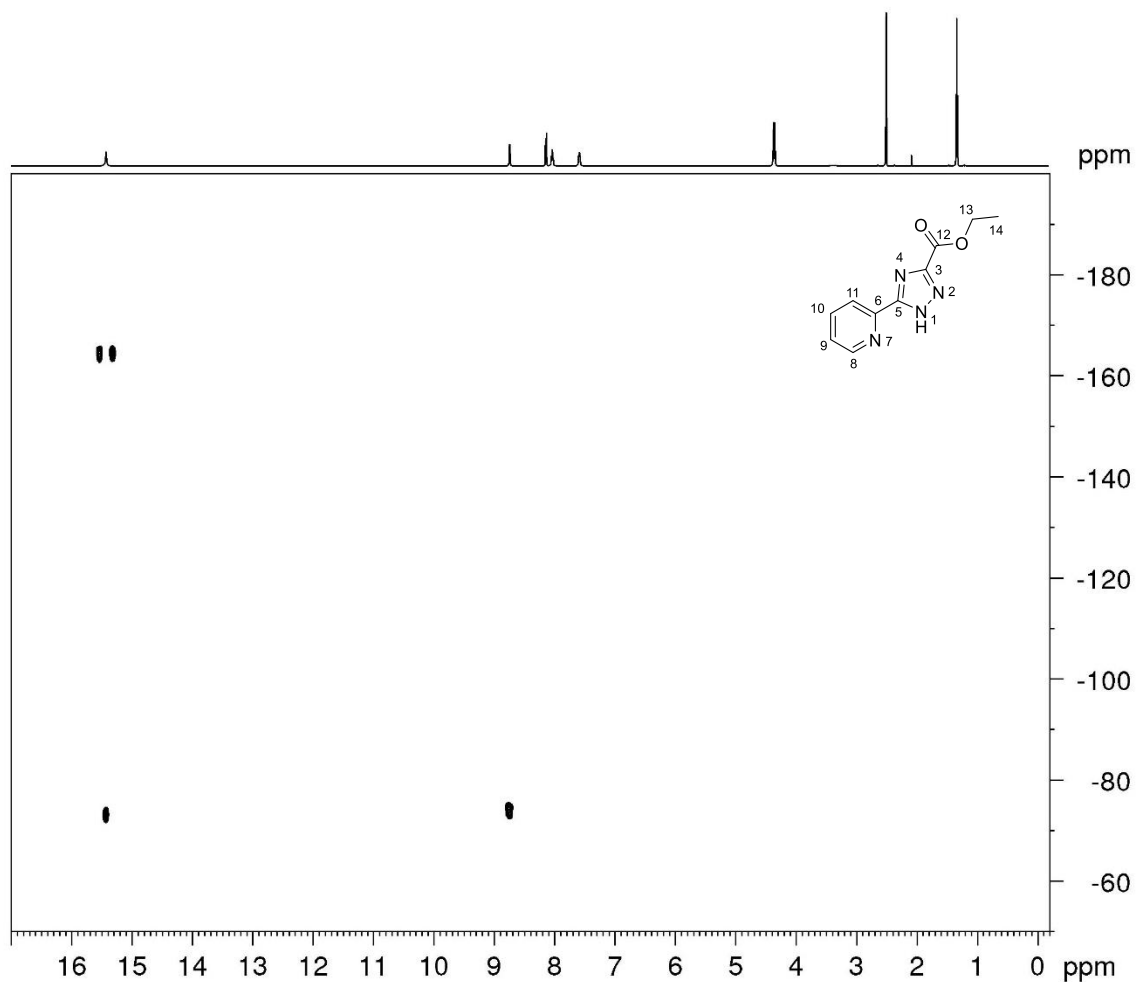


Рисунок Д11.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{HL}^2$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

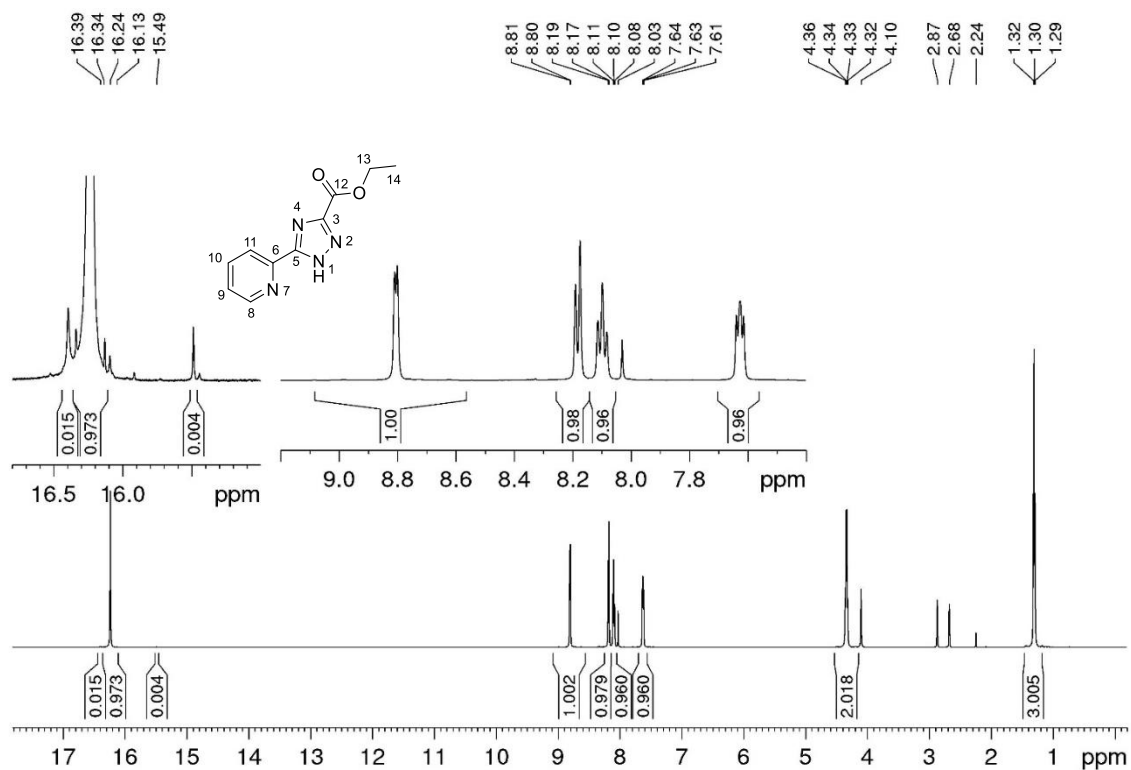
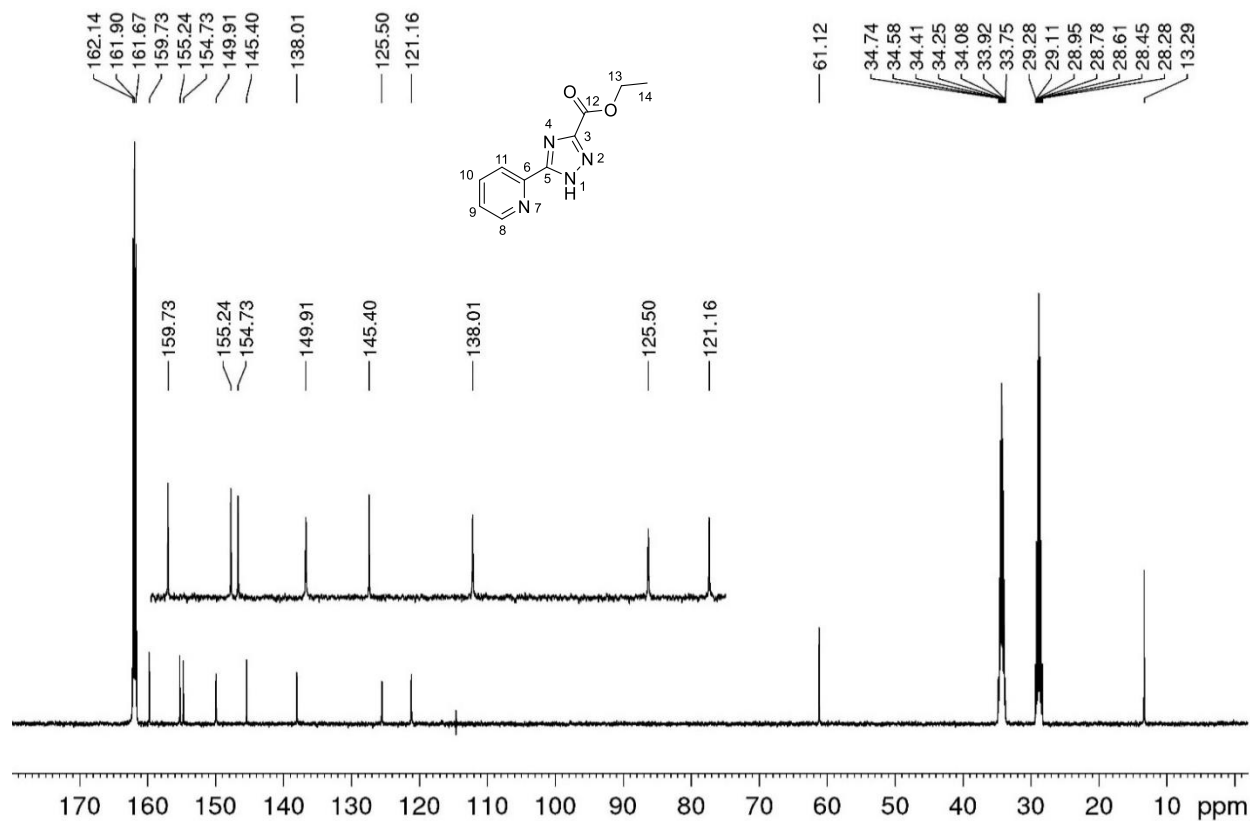


Рисунок Д12.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^2$  записаний в  $\text{DMF-d}_7$ .Рисунок Д13.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^2$  записаний в  $\text{DMF-d}_7$  при  $60^\circ\text{C}$ .

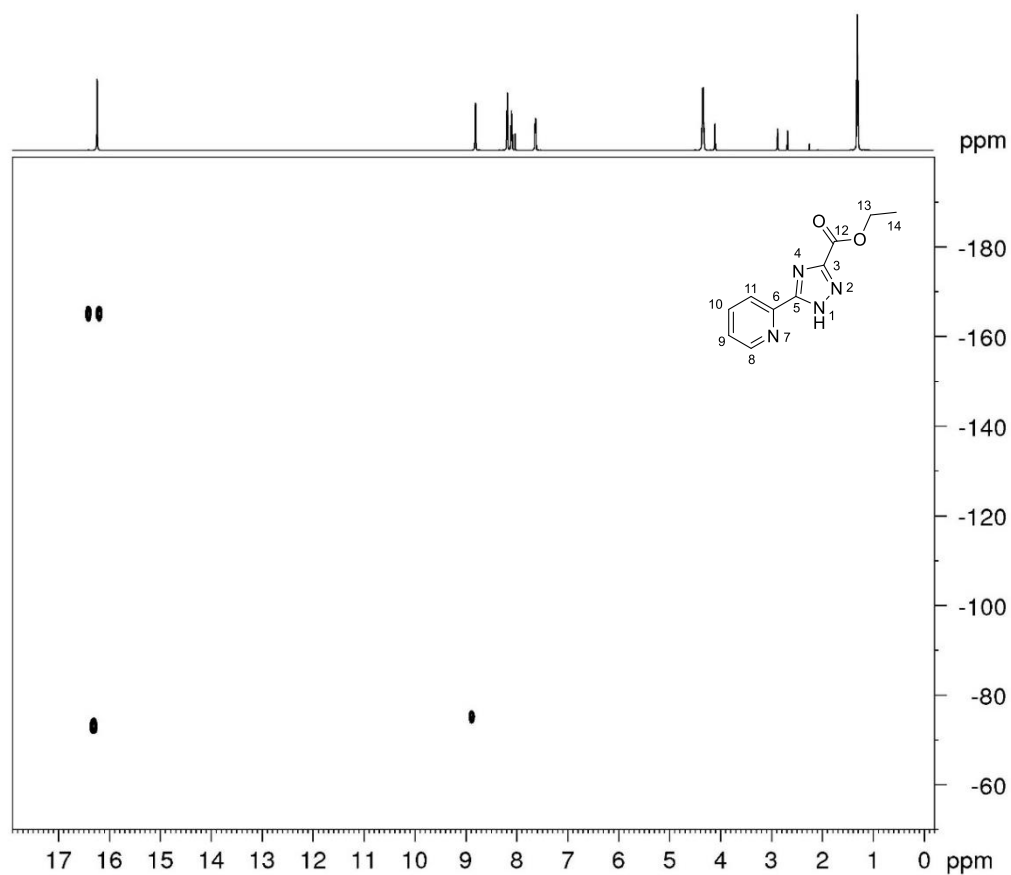


Рисунок Д14.  $^1H, ^{15}N$  HMQC спектр  $HL^2$  записаний в  $DMF-d_7$  при  $60^\circ C$ .

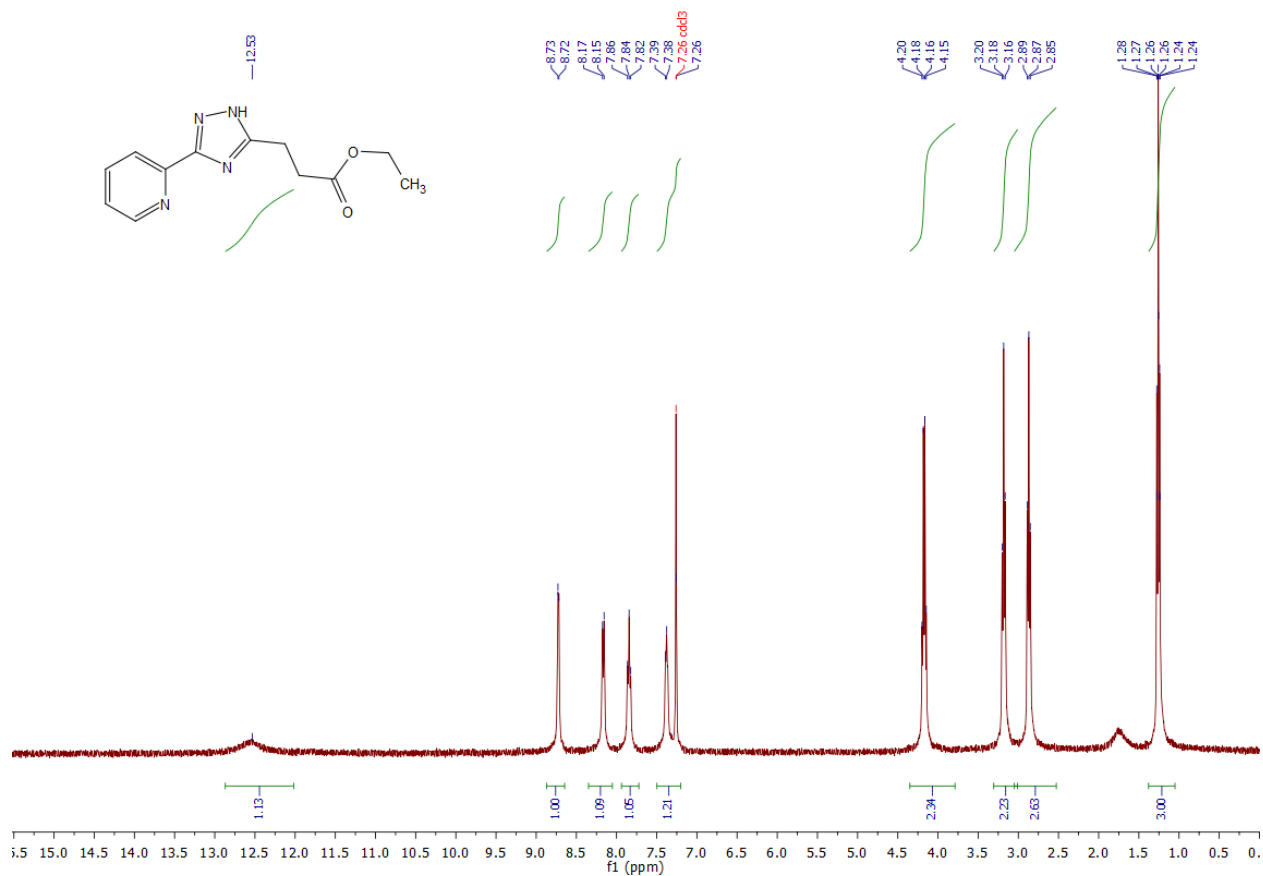


Рисунок Д15.  $^1H$  ЯМР спектр  $HL^3$  записаний в  $CDCl_3$ .

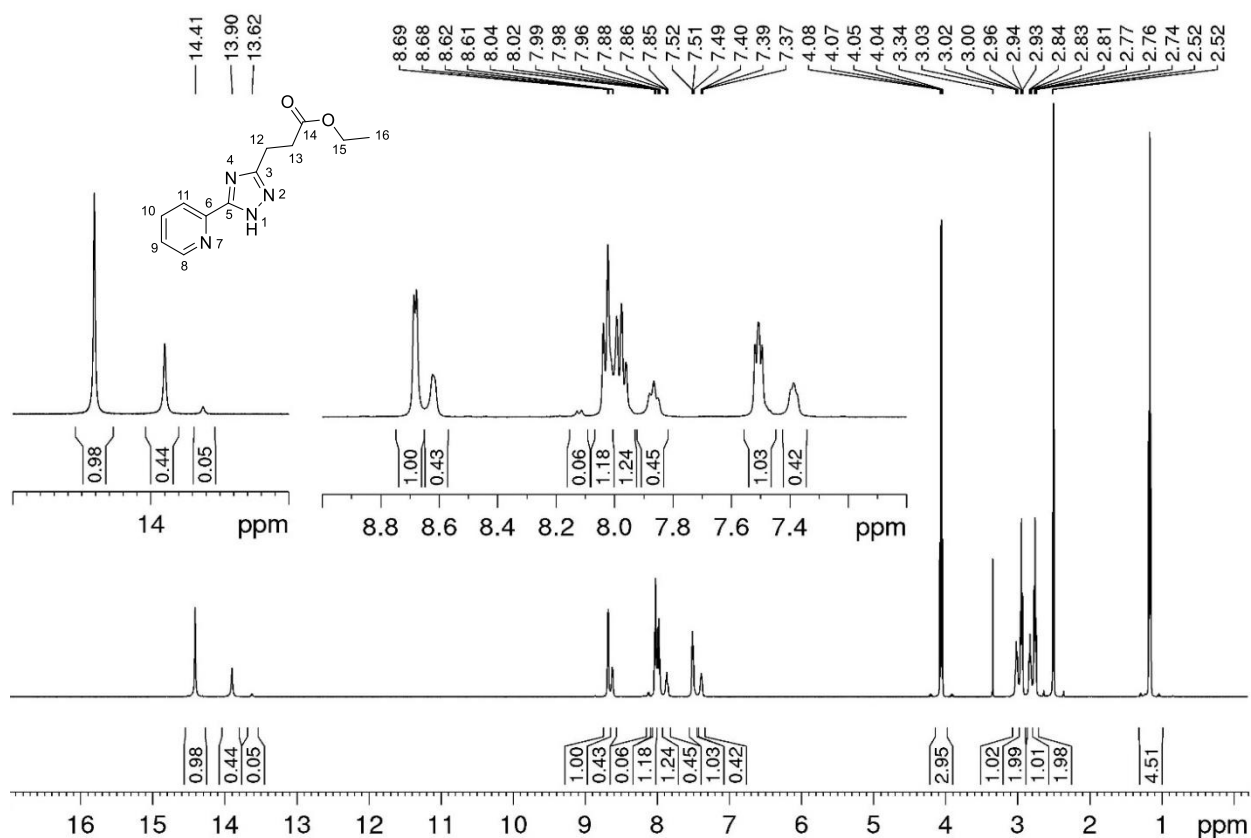


Рисунок Д16. <sup>1</sup>H ЯМР спектр HL<sup>3</sup> записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

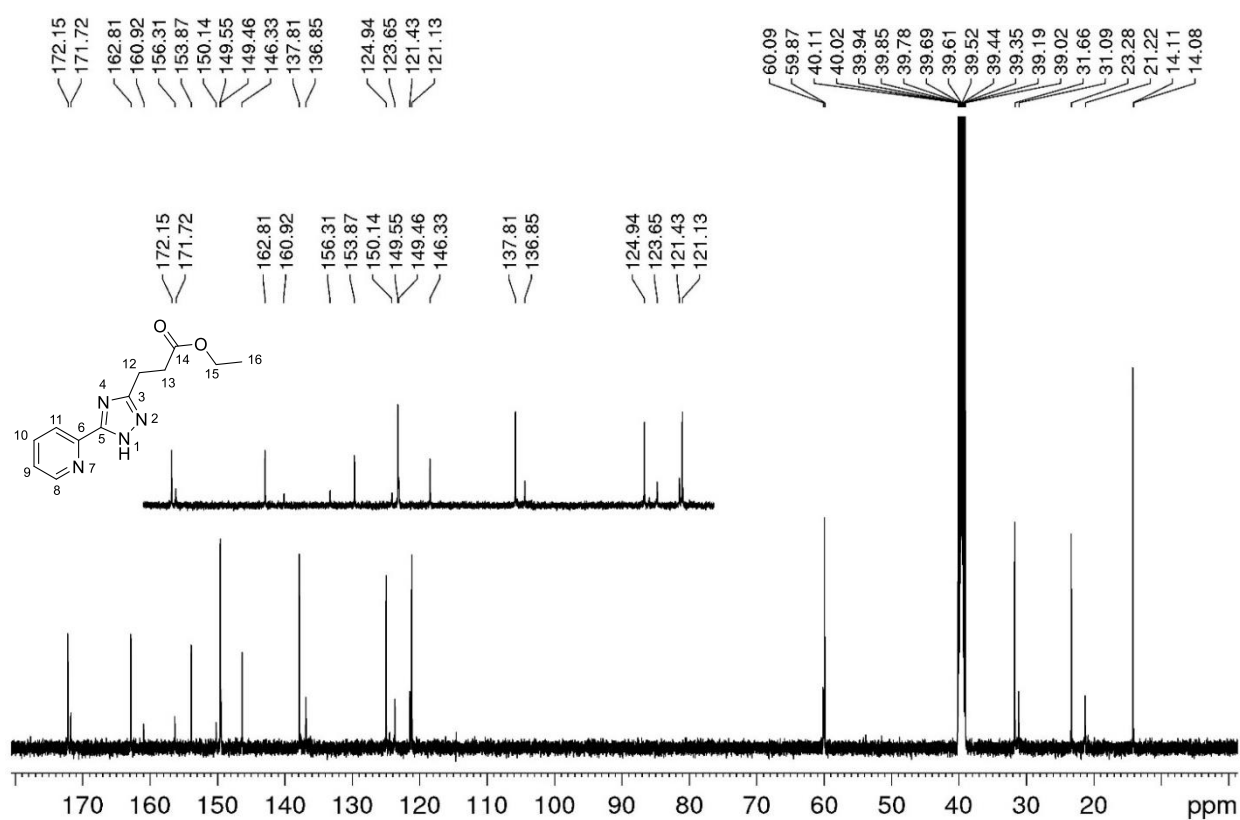
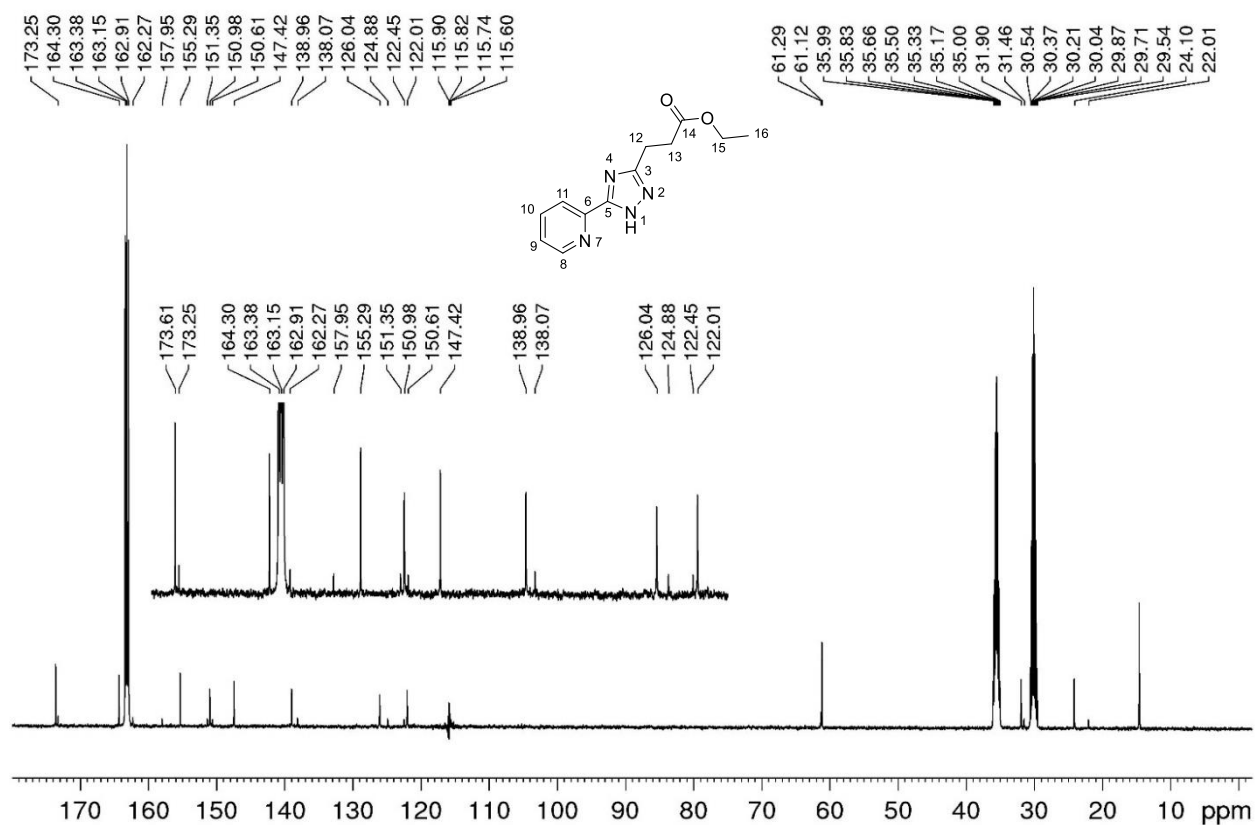
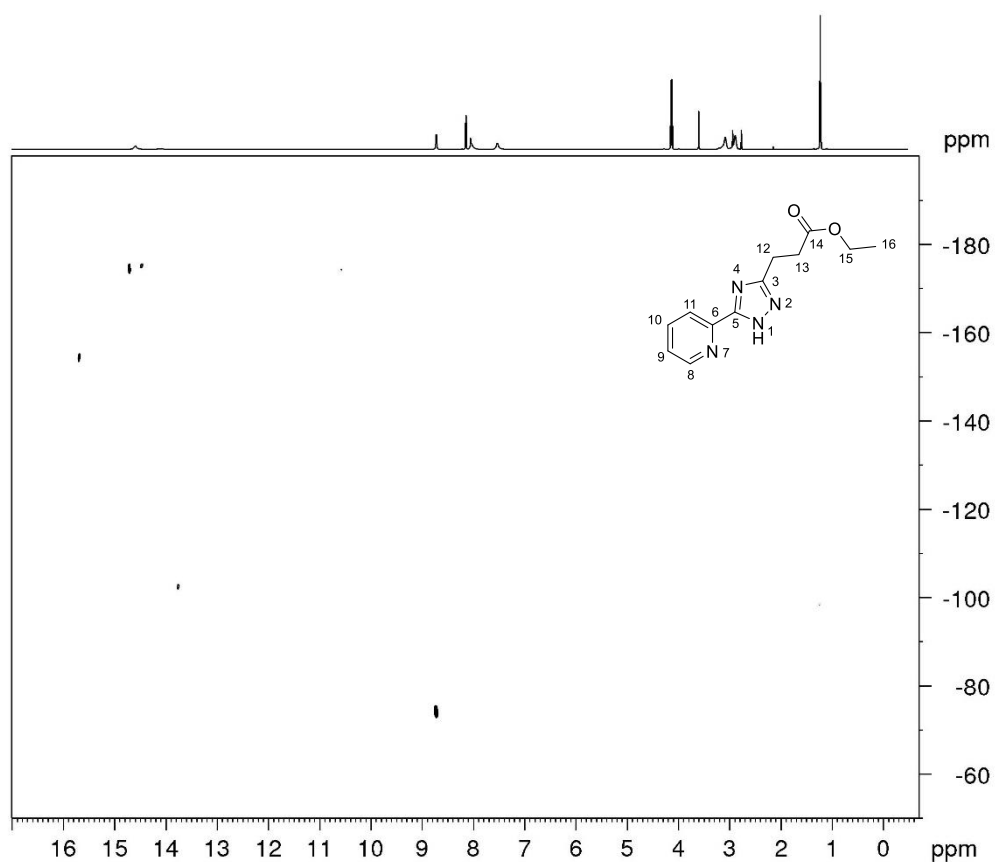


Рисунок Д17. <sup>13</sup>C ЯМР спектр HL<sup>3</sup> записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.



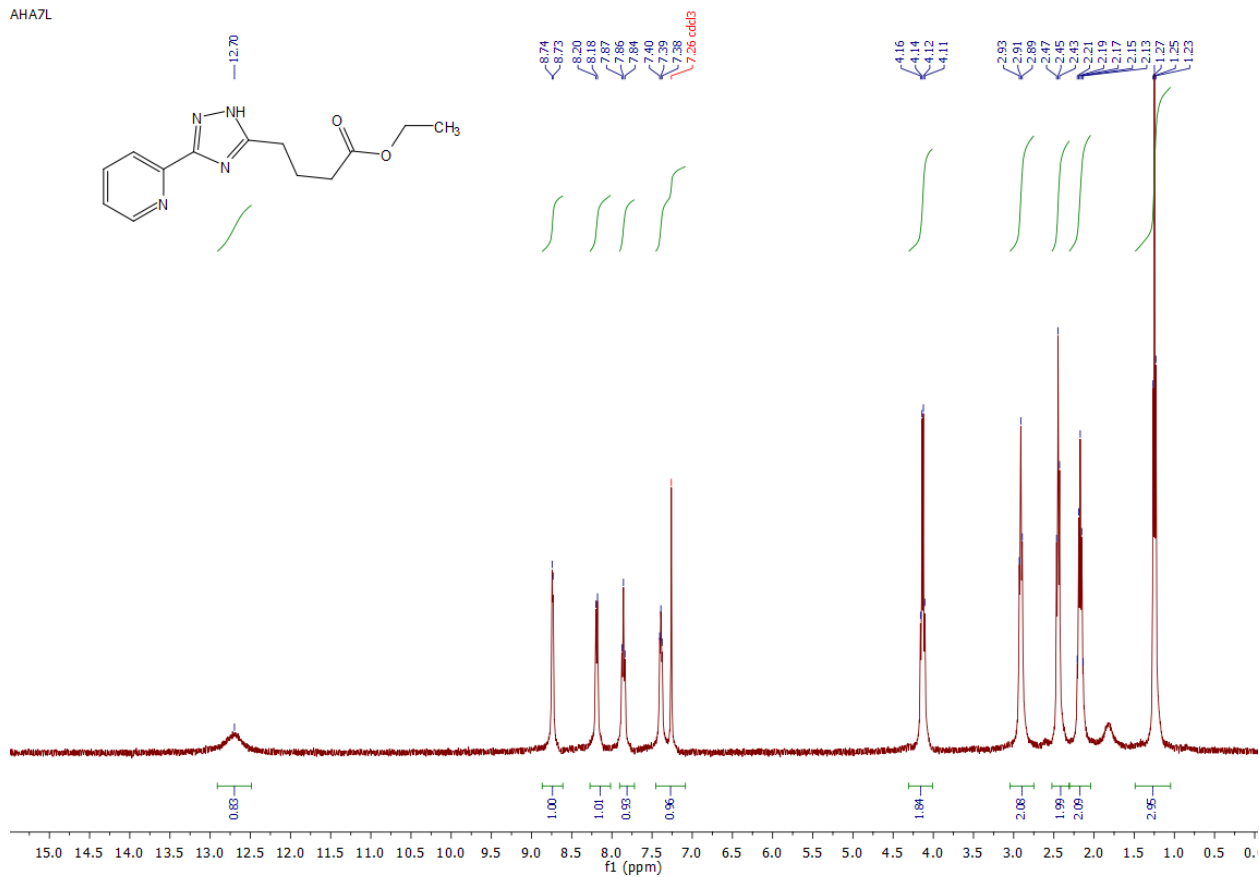
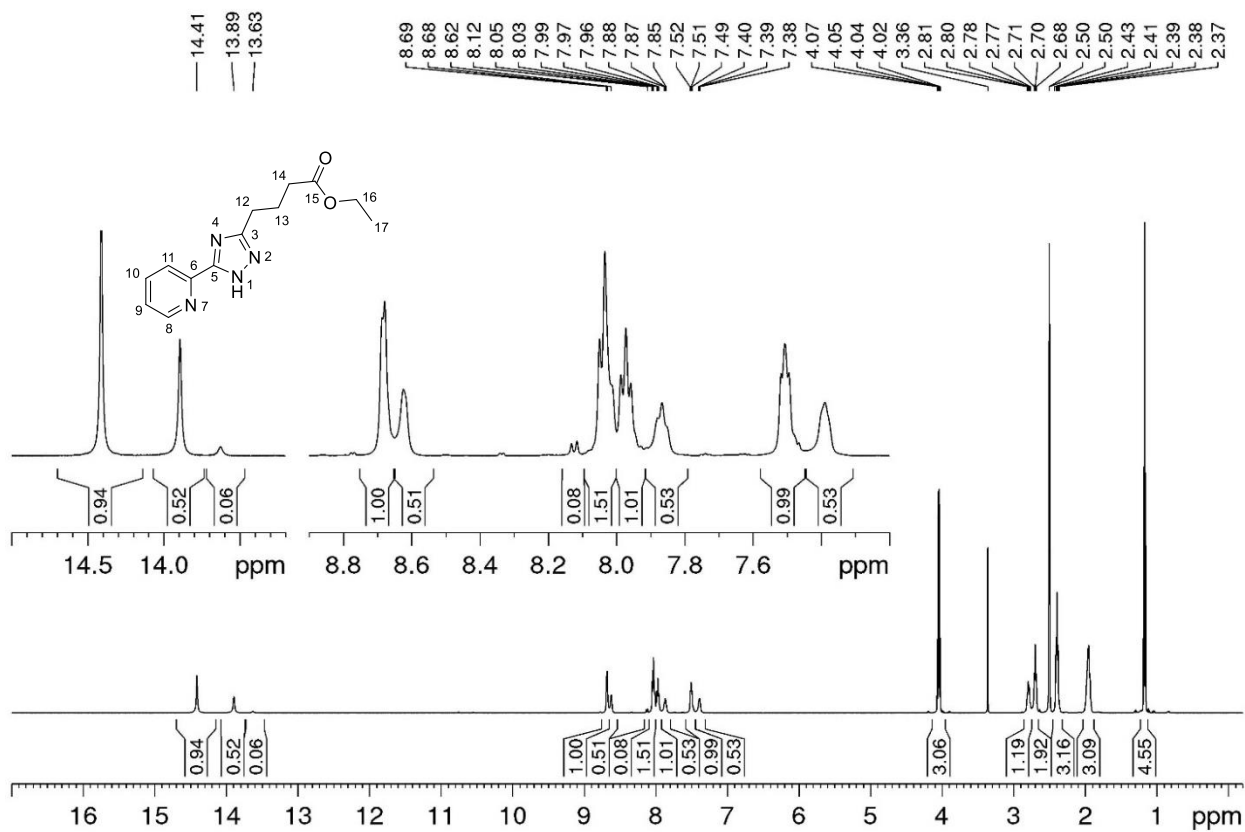


**Рисунок Д20.** <sup>13</sup>C ЯМР спектр **HL<sup>3</sup>** записаний в DMF-d<sub>7</sub> при -60°C.



**Рисунок Д21.** <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N HMQC спектр **HL<sup>3</sup>** записаний в DMF-d<sub>7</sub> при 60°C.

AHA7L

Рисунок Д22. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL<sup>4</sup>** записаний в CDCl<sub>3</sub>.Рисунок Д23. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL<sup>4</sup>** записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.



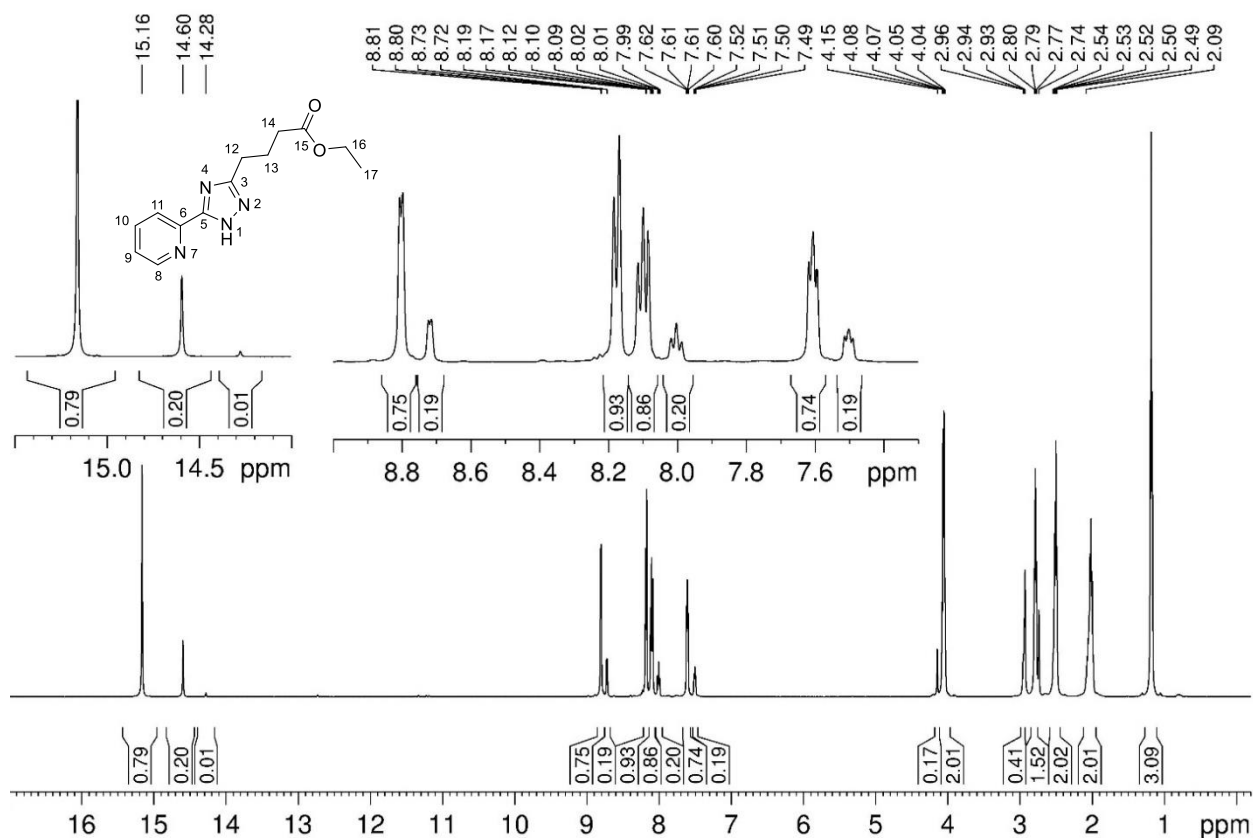


Рисунок Д26. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL**<sup>4</sup> записаний в DMF-d<sub>7</sub> при -60°C.

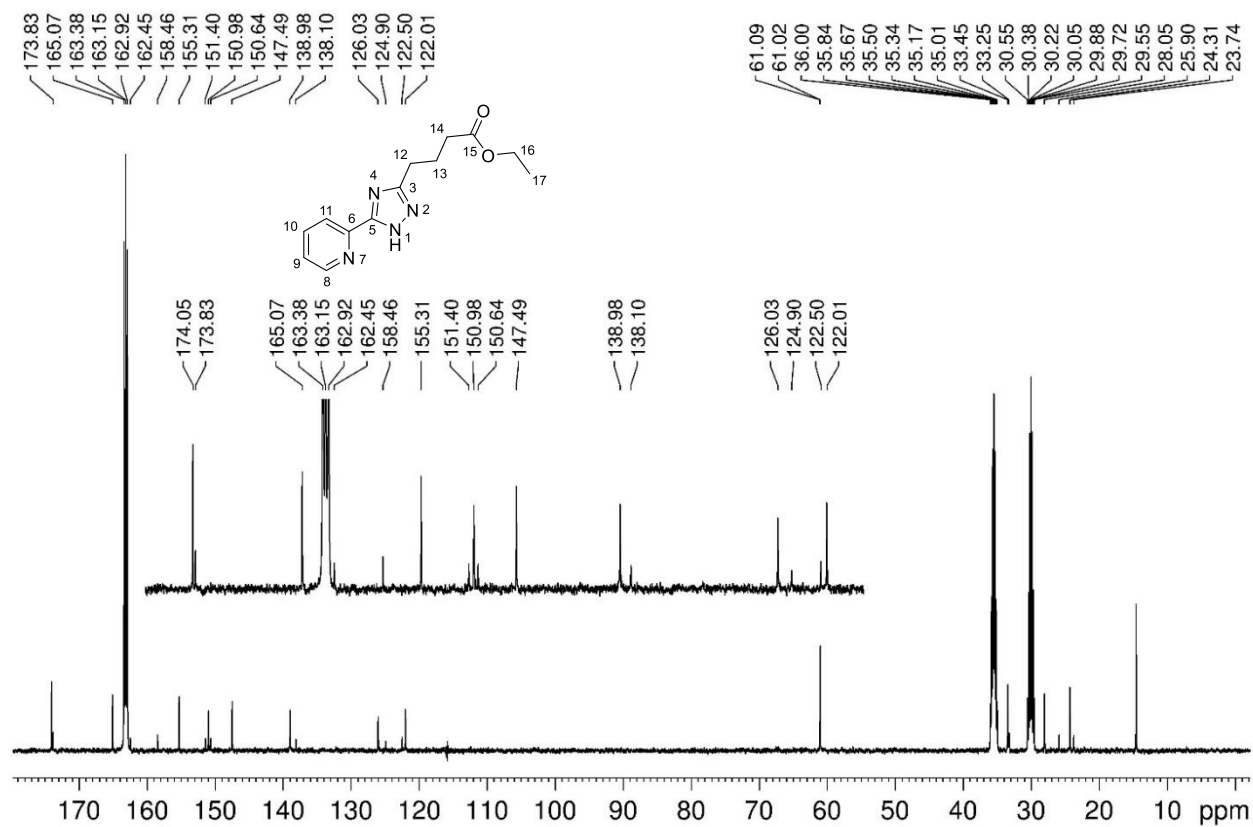


Рисунок Д27. <sup>13</sup>C ЯМР спектр **HL**<sup>4</sup> записаний в DMF-d<sub>7</sub> при -60°C.

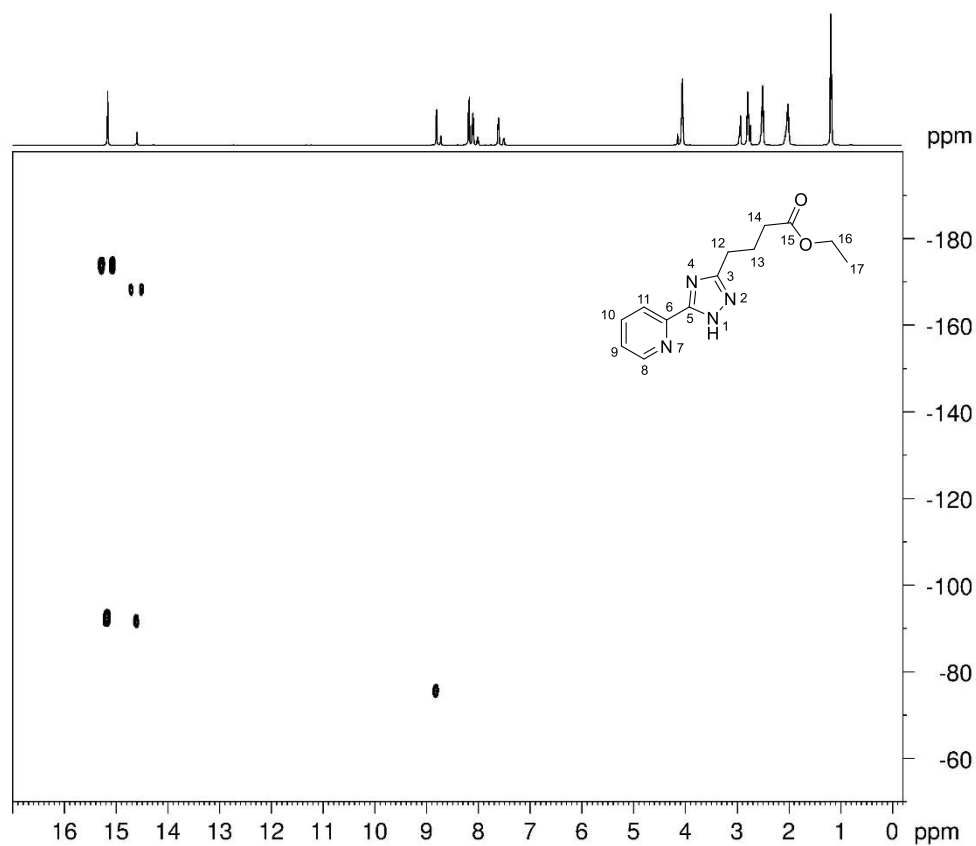


Рисунок Д28.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  НМРС спектр **HL**<sup>4</sup> записаний в DMF- $d_7$  при 60°C.

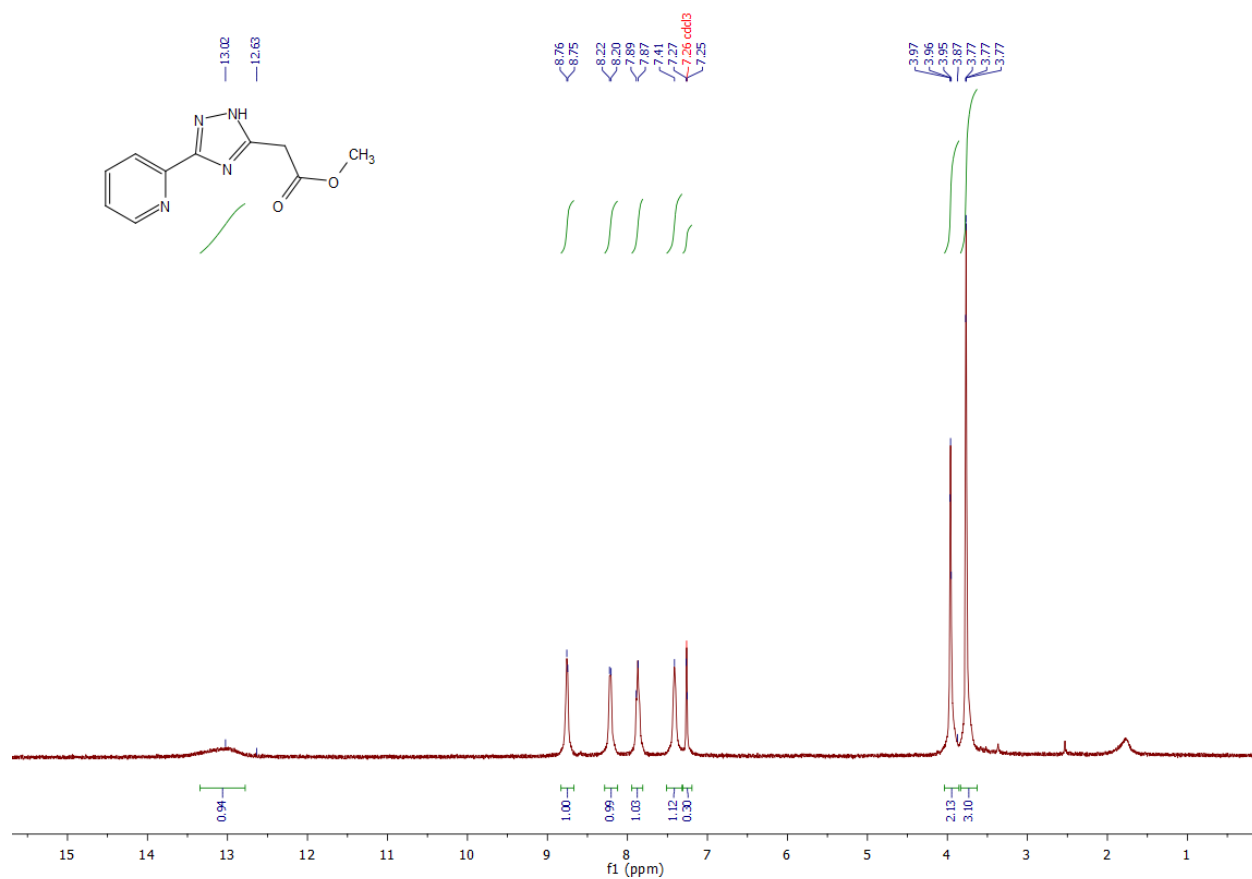
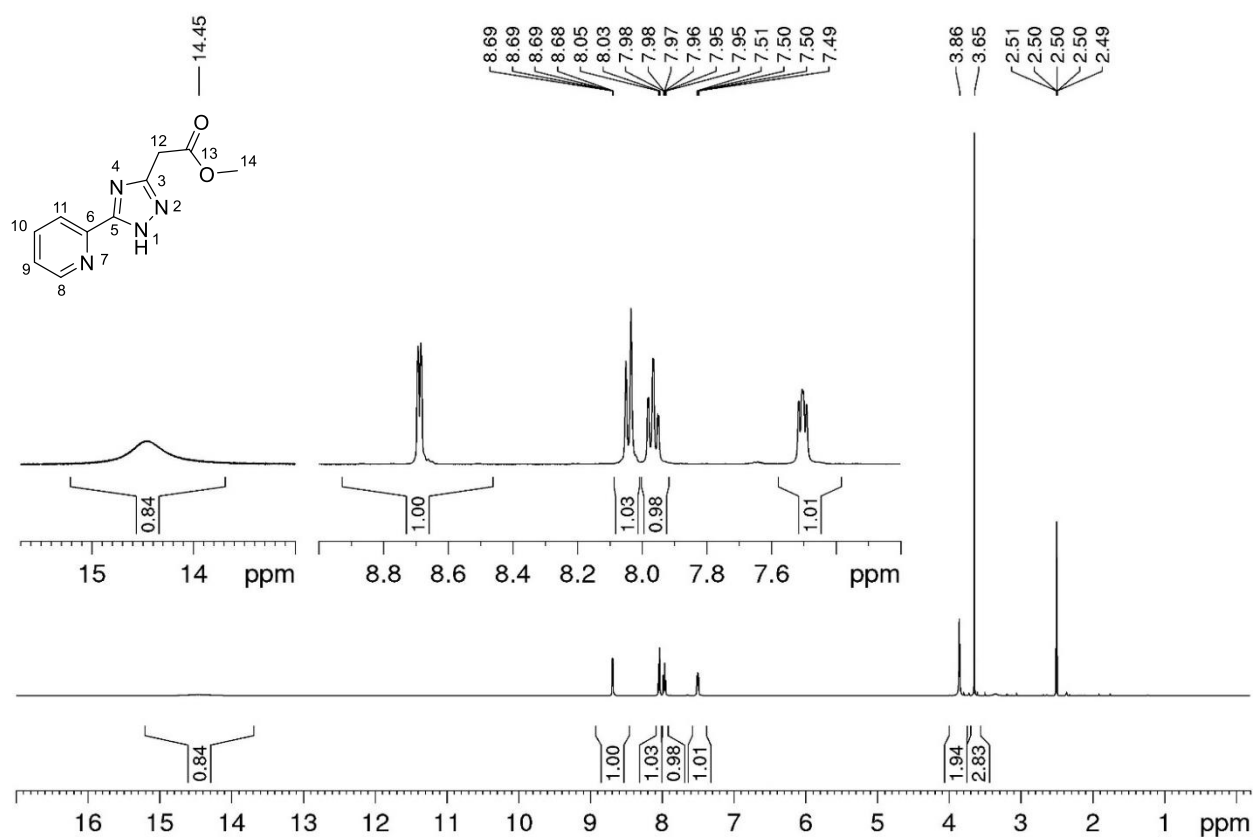
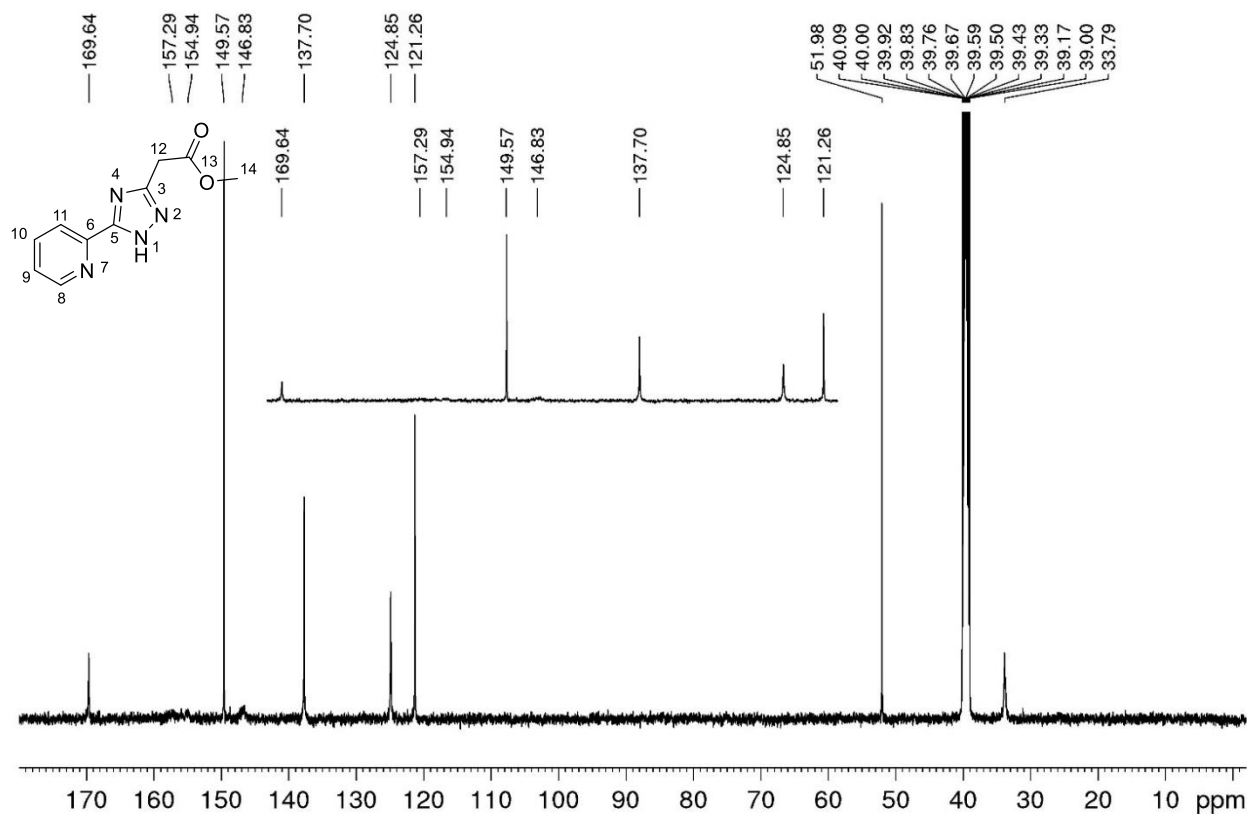


Рисунок Д29.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^5$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .Рисунок Д30.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^5$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .Рисунок Д31.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^5$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

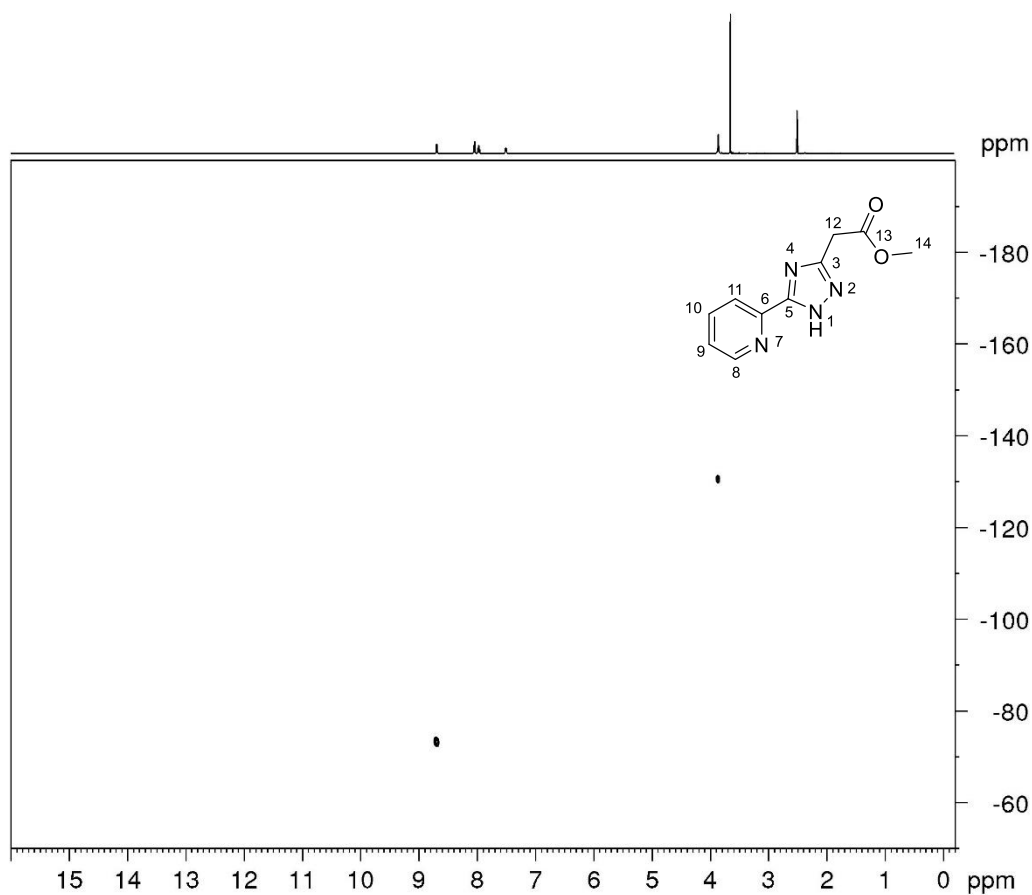


Рисунок Д32.  $^1\text{H},^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{HL}^5$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

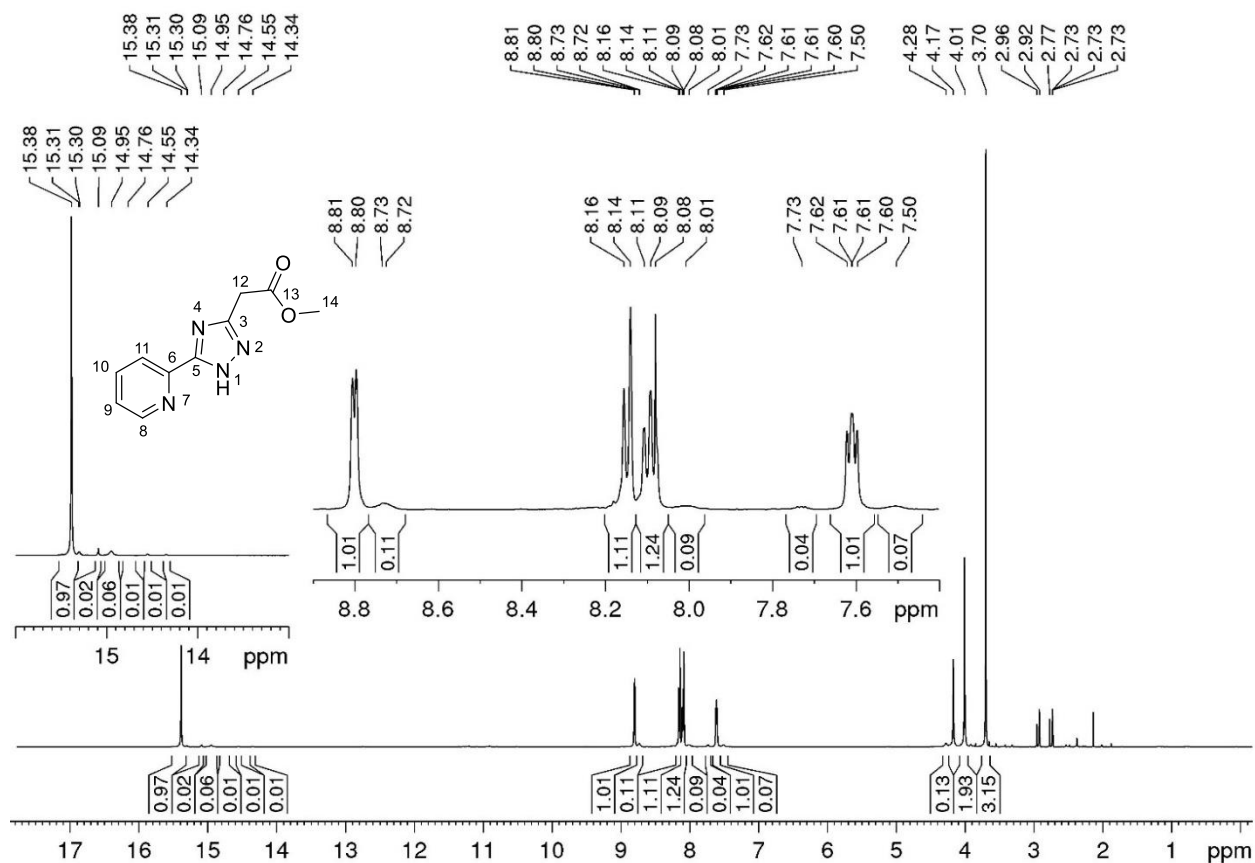
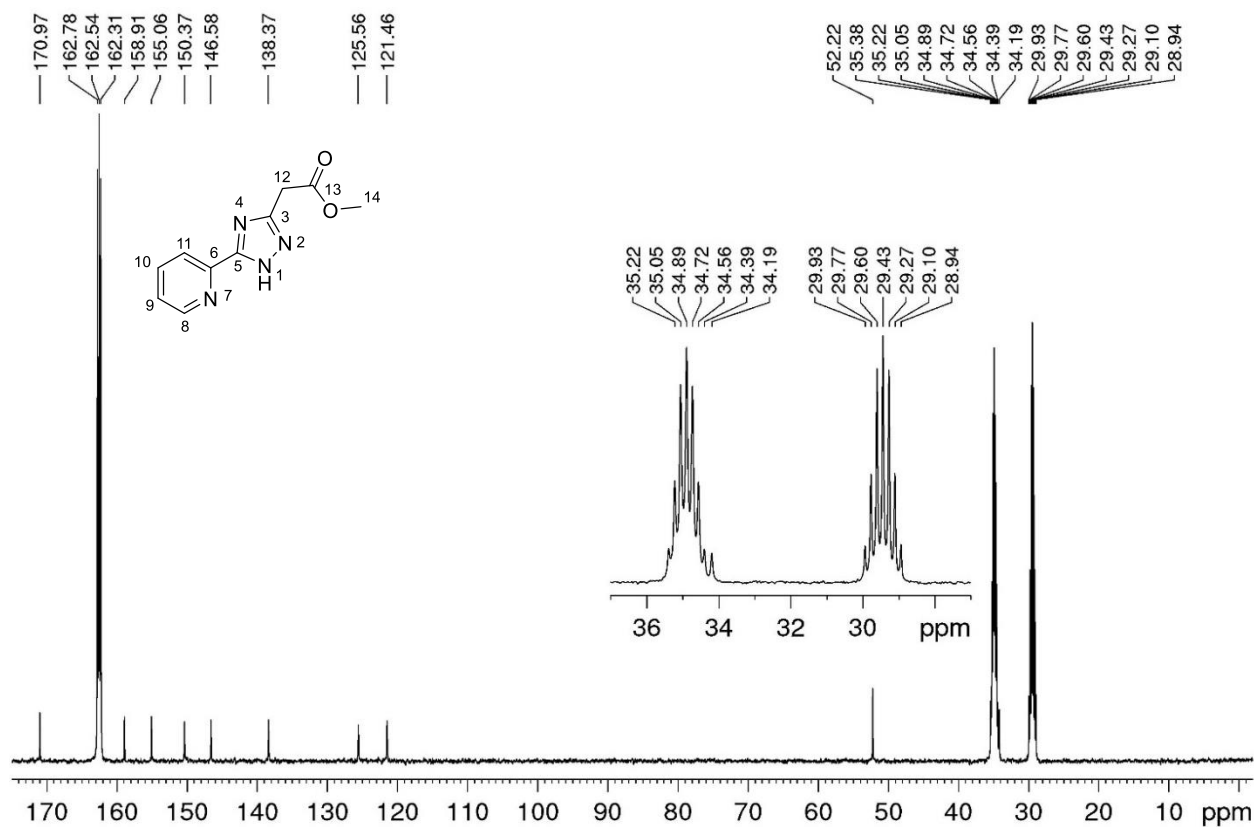
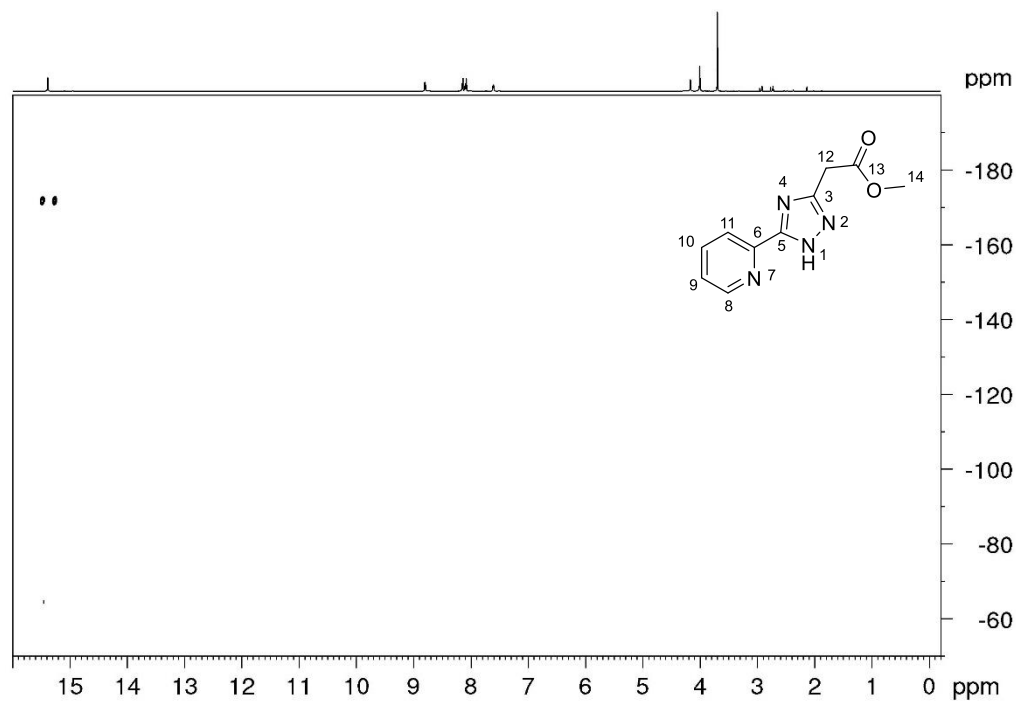


Рисунок Д33.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^5$  записаний в  $\text{DMF-d}_7$  при  $-60^\circ\text{C}$ .Рисунок Д34.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^5$  записаний в  $\text{DMF-d}_7$  при  $-60^\circ\text{C}$ .Рисунок Д35.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{HL}^5$  записаний в  $\text{DMF-d}_7$  при  $60^\circ\text{C}$ .

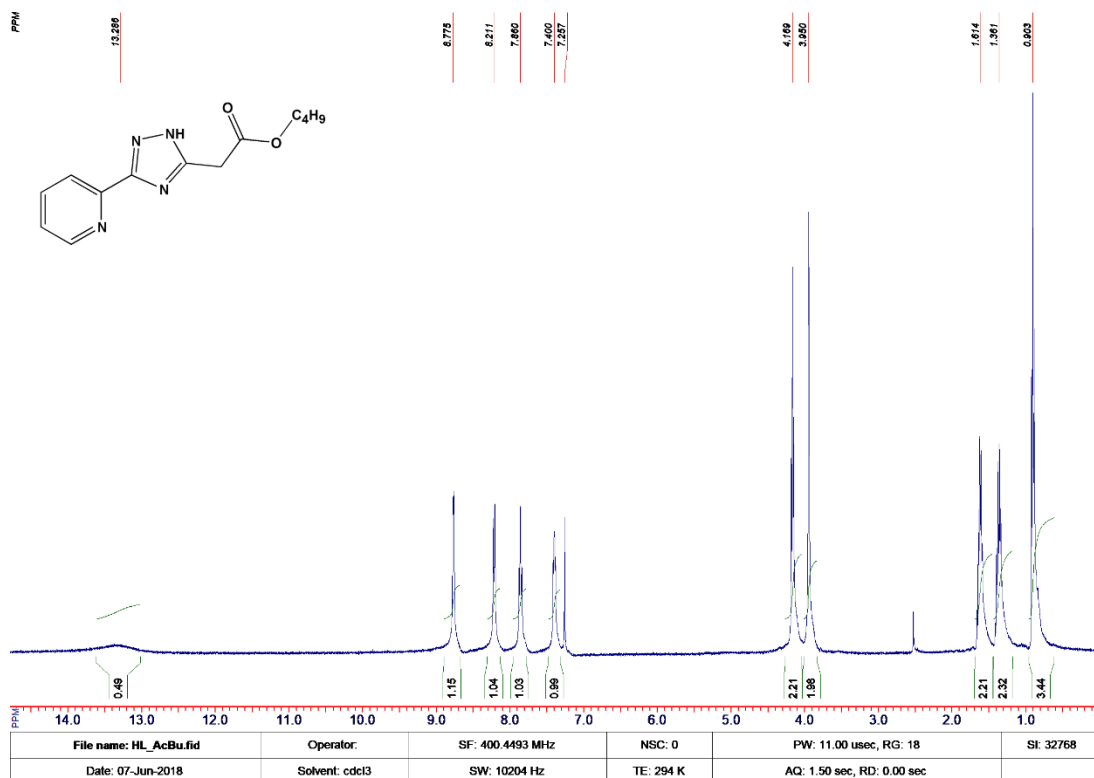


Рисунок Д36.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр **HL**<sup>6</sup> записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

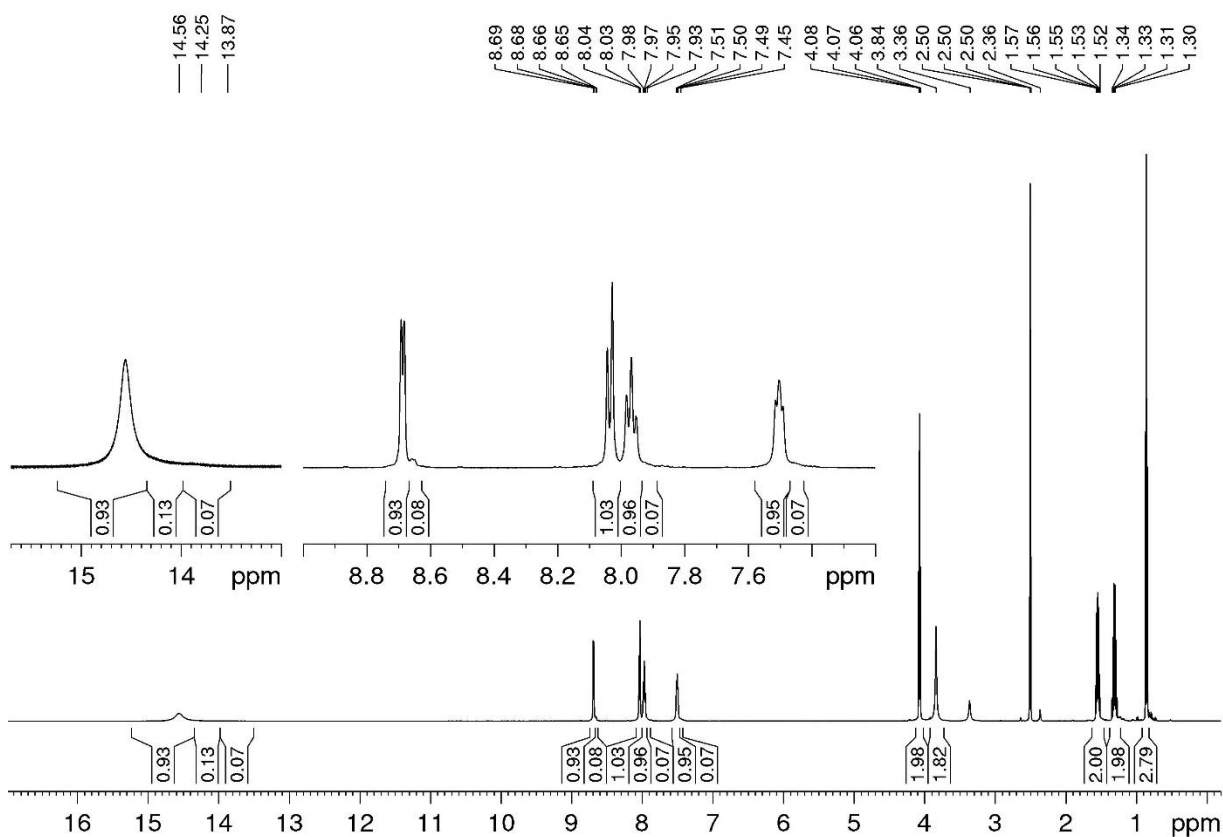


Рисунок Д37.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр **HL**<sup>6</sup> записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

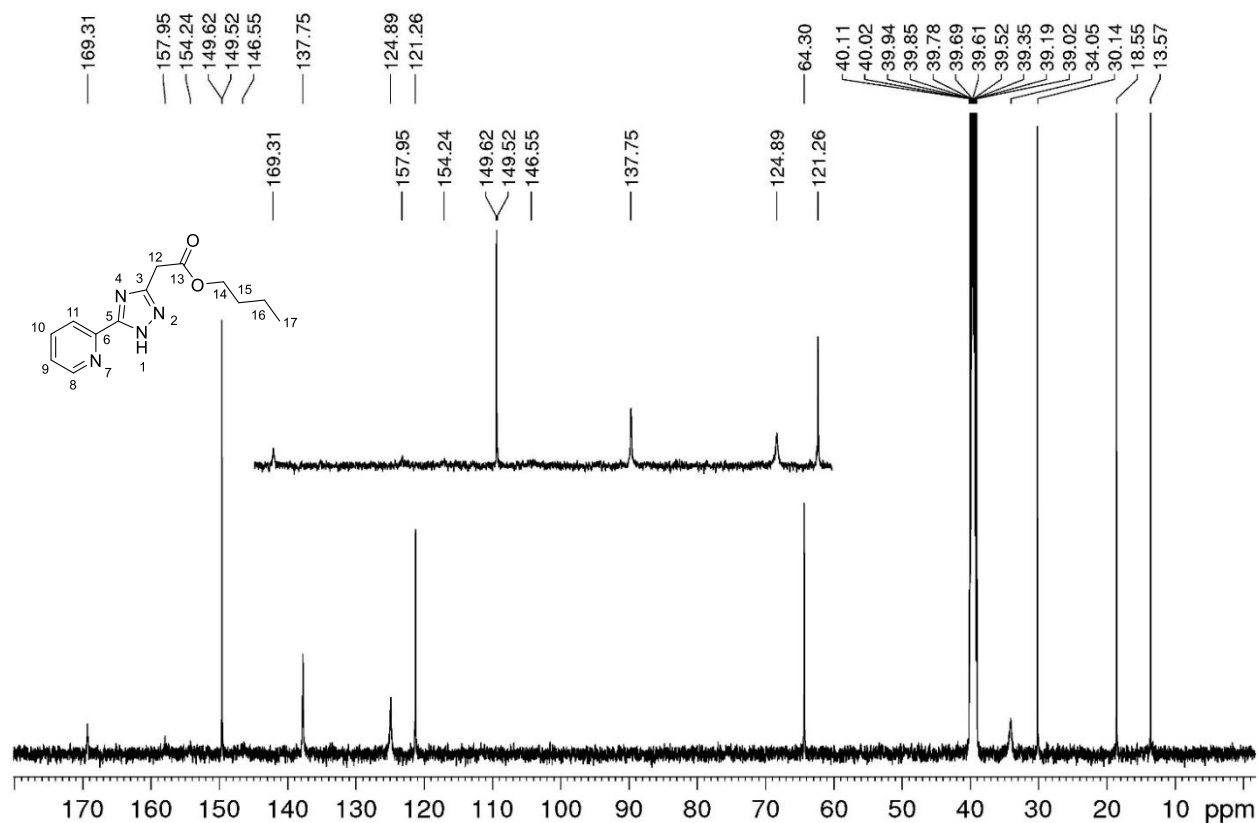


Рисунок Д38. <sup>13</sup>C ЯМР спектр **HL<sup>6</sup>** записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

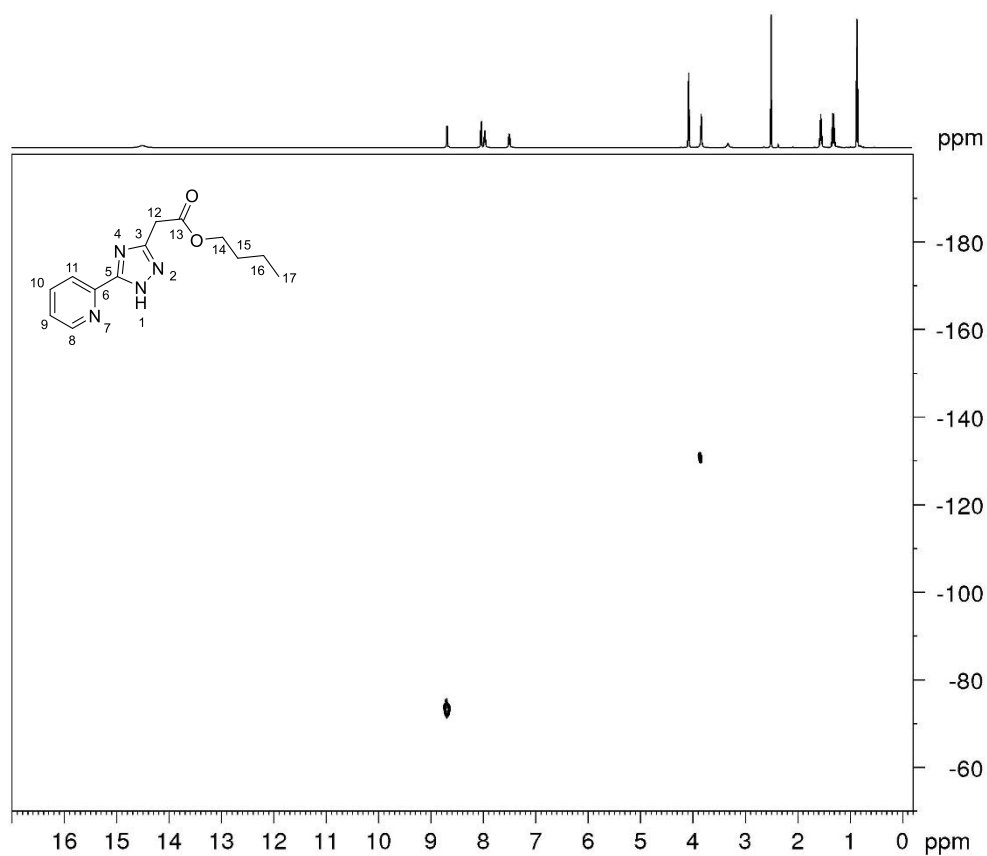


Рисунок Д39. <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N HMQC спектр **HL<sup>6</sup>** записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

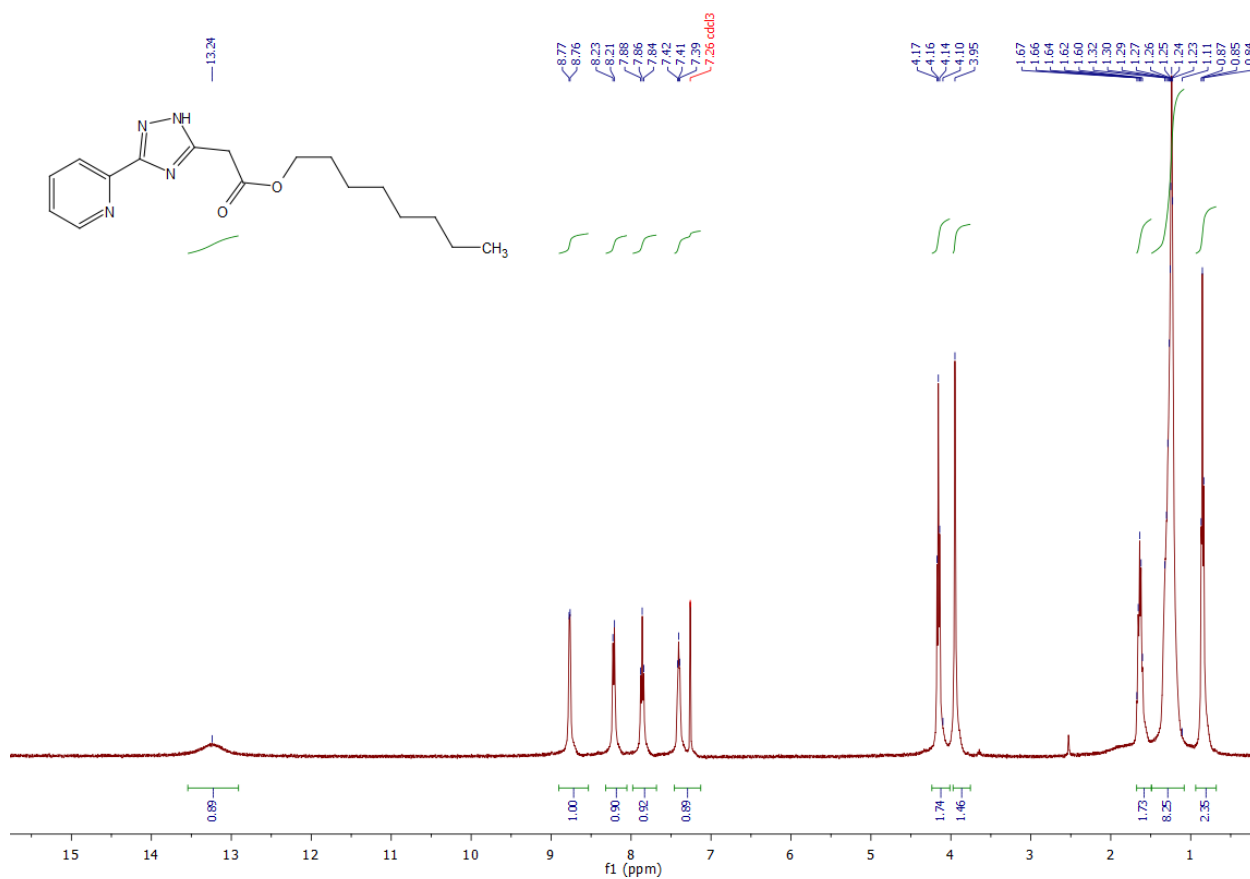


Рисунок Д40.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр **HL7** записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

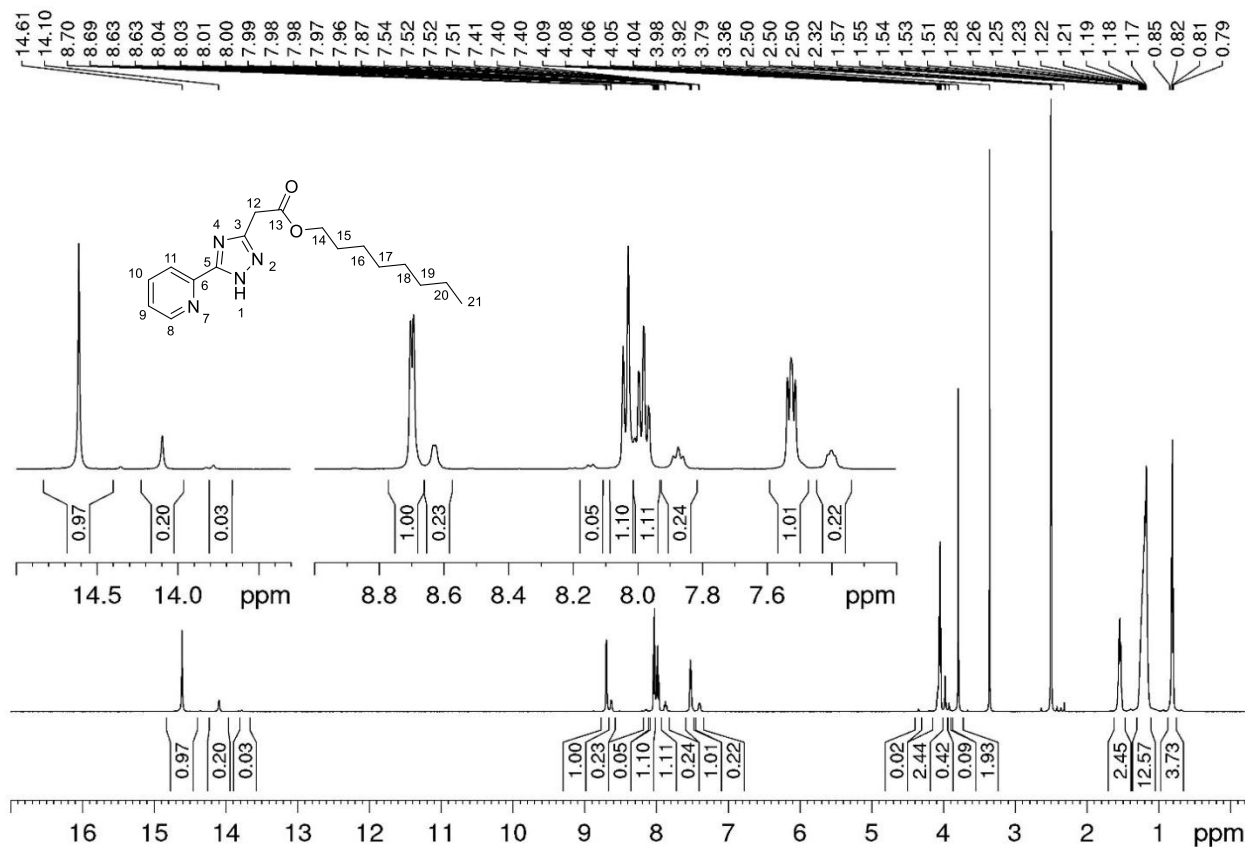


Рисунок Д41.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр **HL7** записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .



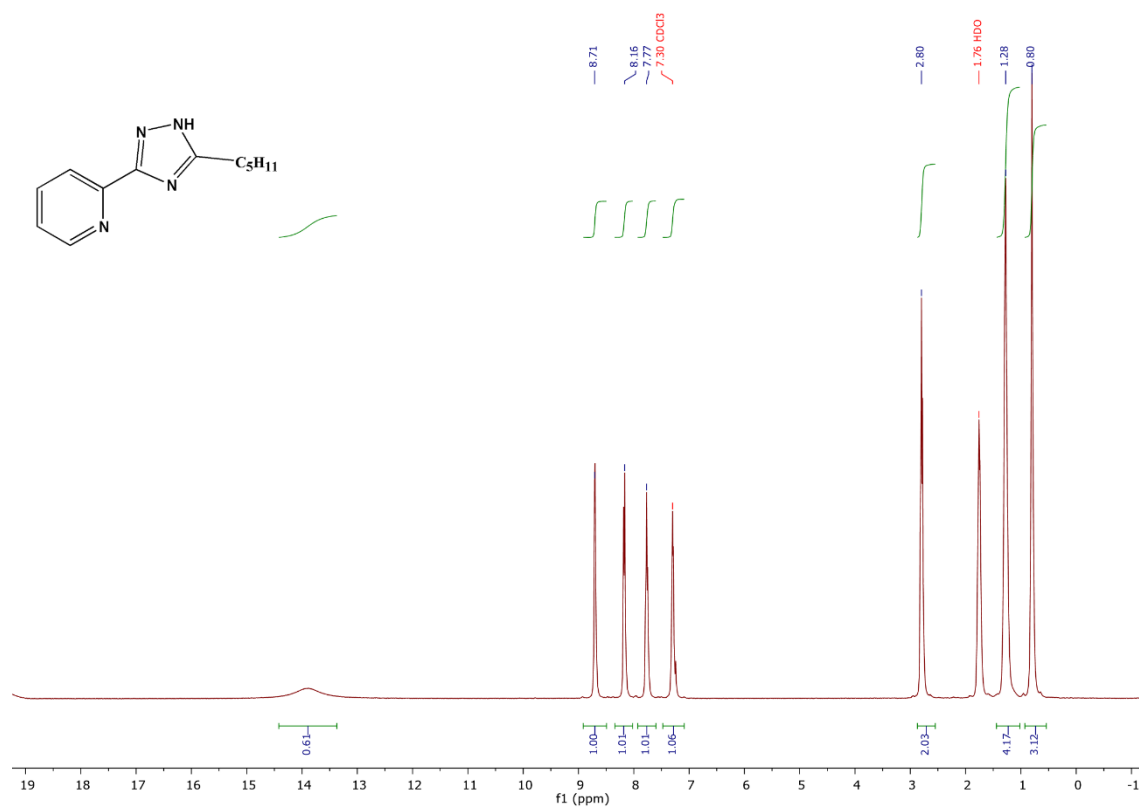


Рисунок Д44. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL<sup>8</sup>** записаний в CDCl<sub>3</sub>.

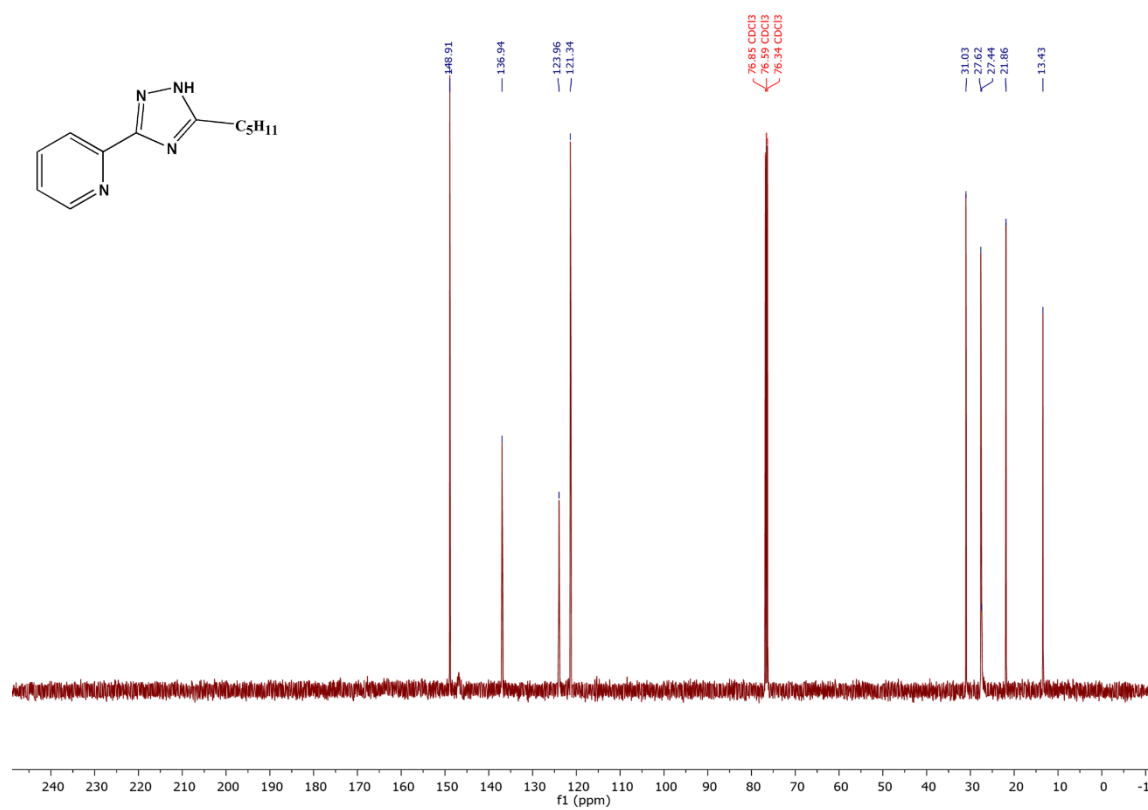


Рисунок Д45. <sup>13</sup>C ЯМР спектр **HL<sup>8</sup>** записаний в CDCl<sub>3</sub>.

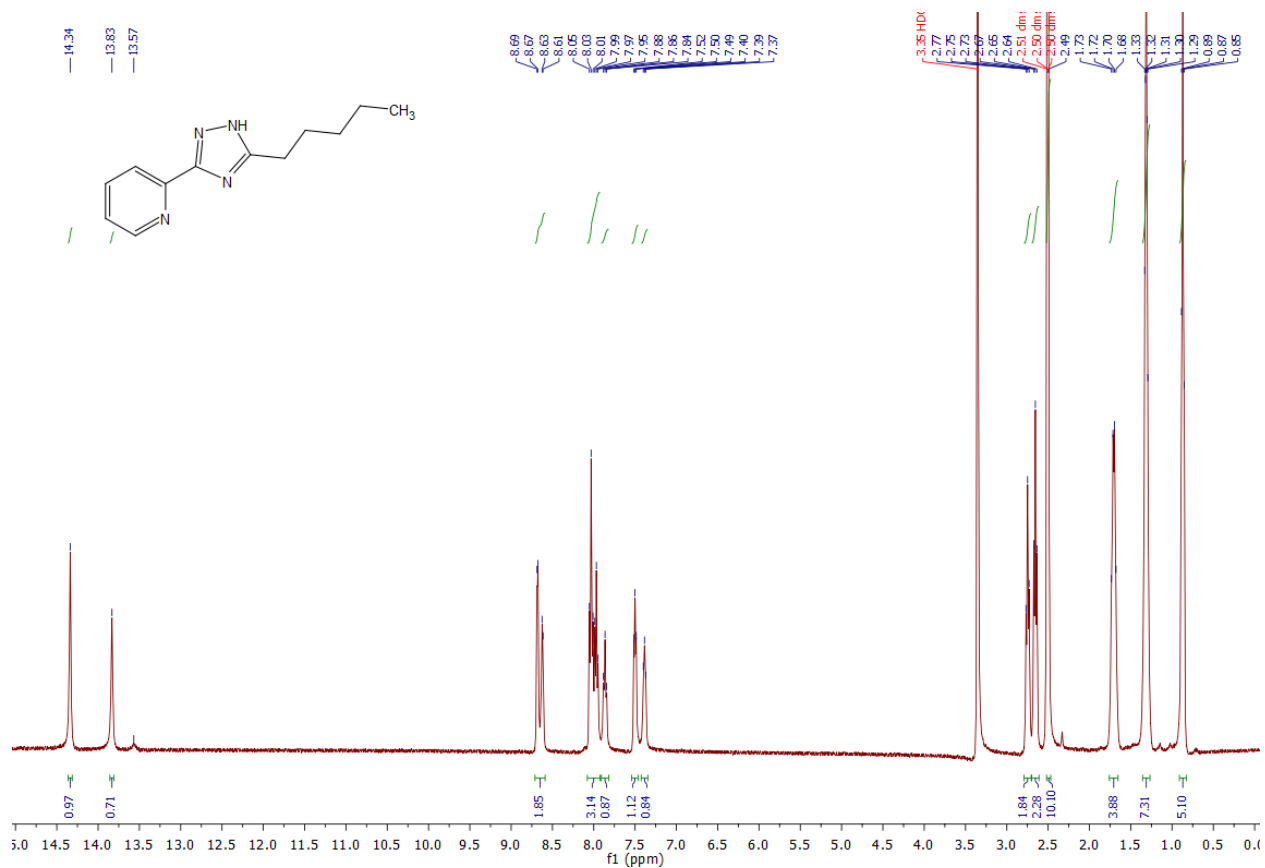


Рисунок Д46. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL<sup>8</sup>** записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

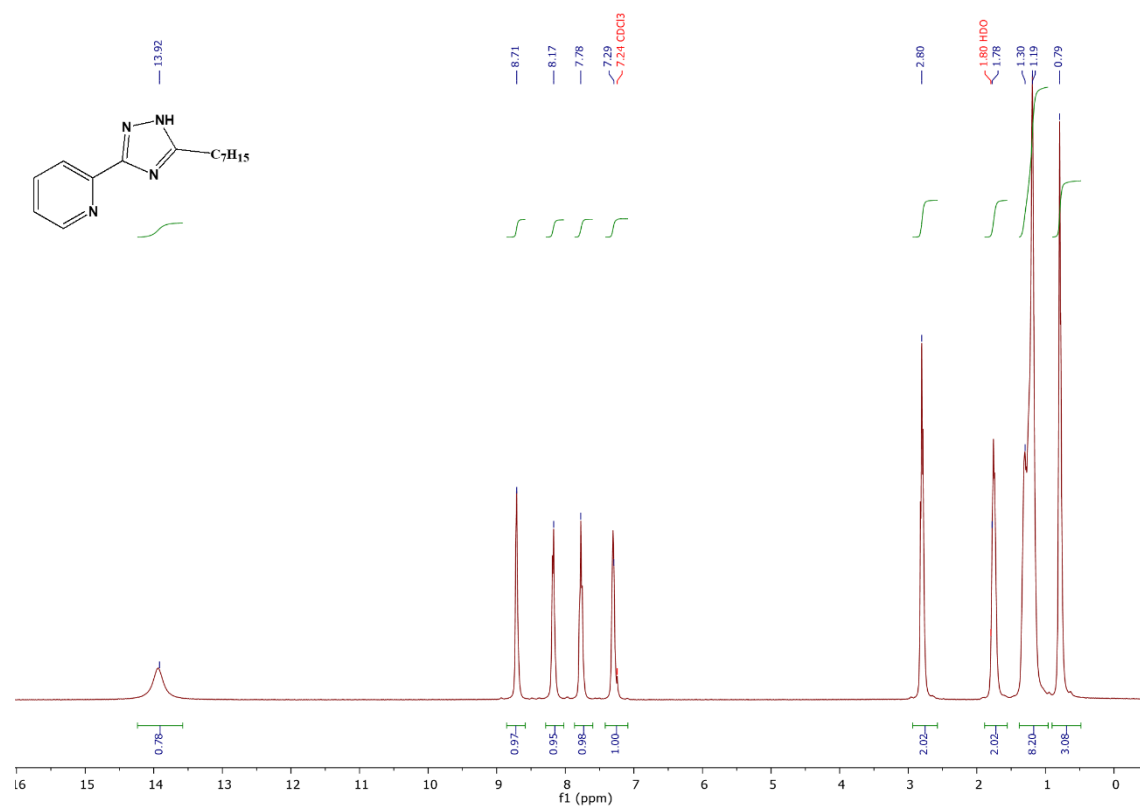
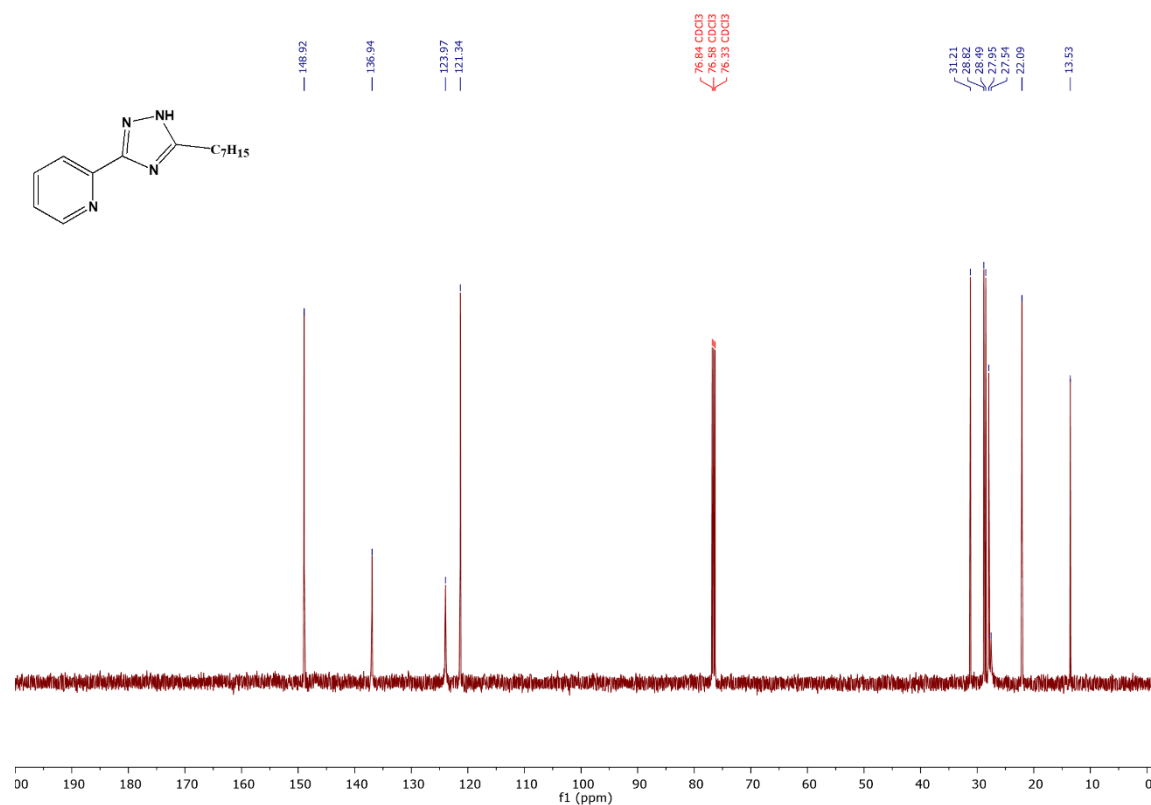
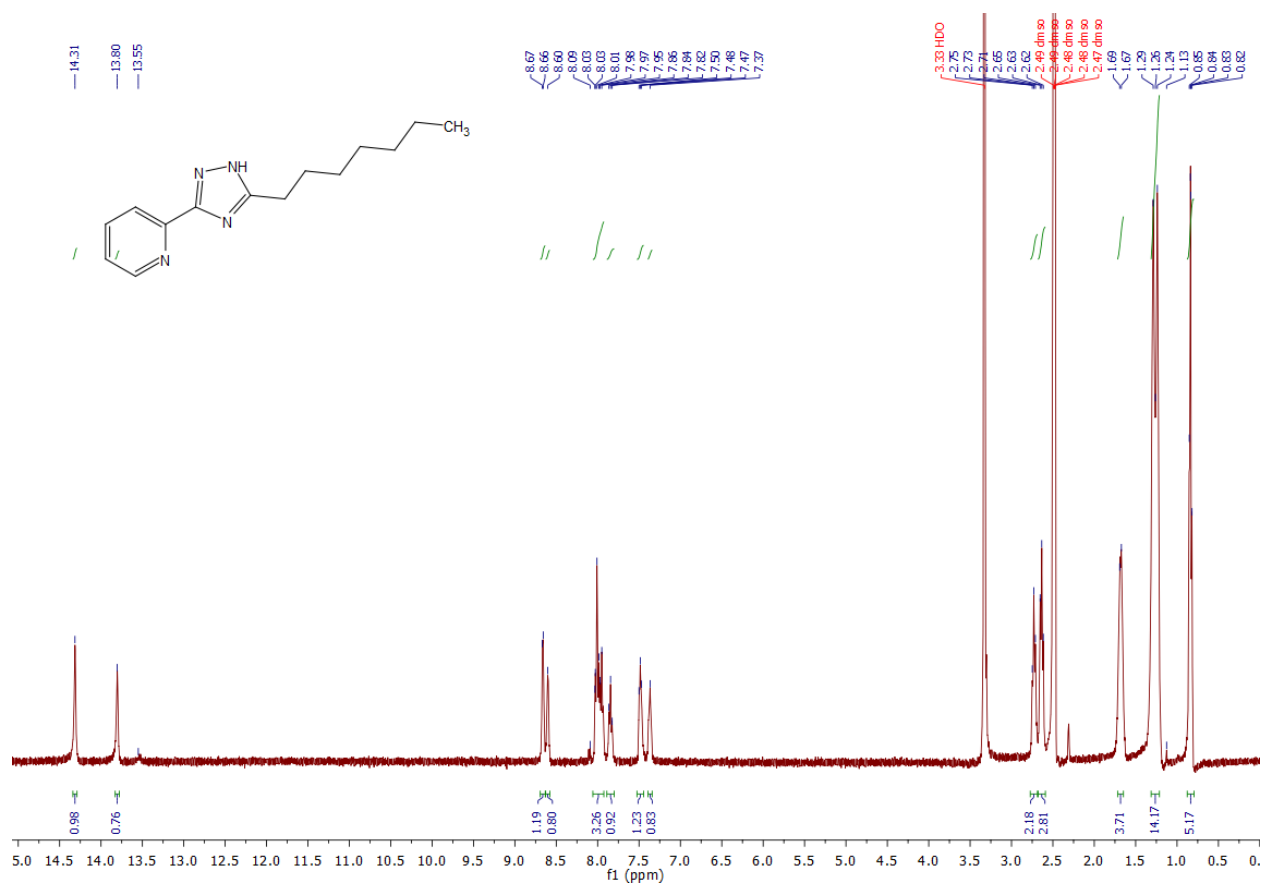


Рисунок Д47. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL<sup>9</sup>** записаний в CDCl<sub>3</sub>.

Рисунок Д48.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^9$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .Рисунок Д49.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{HL}^9$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

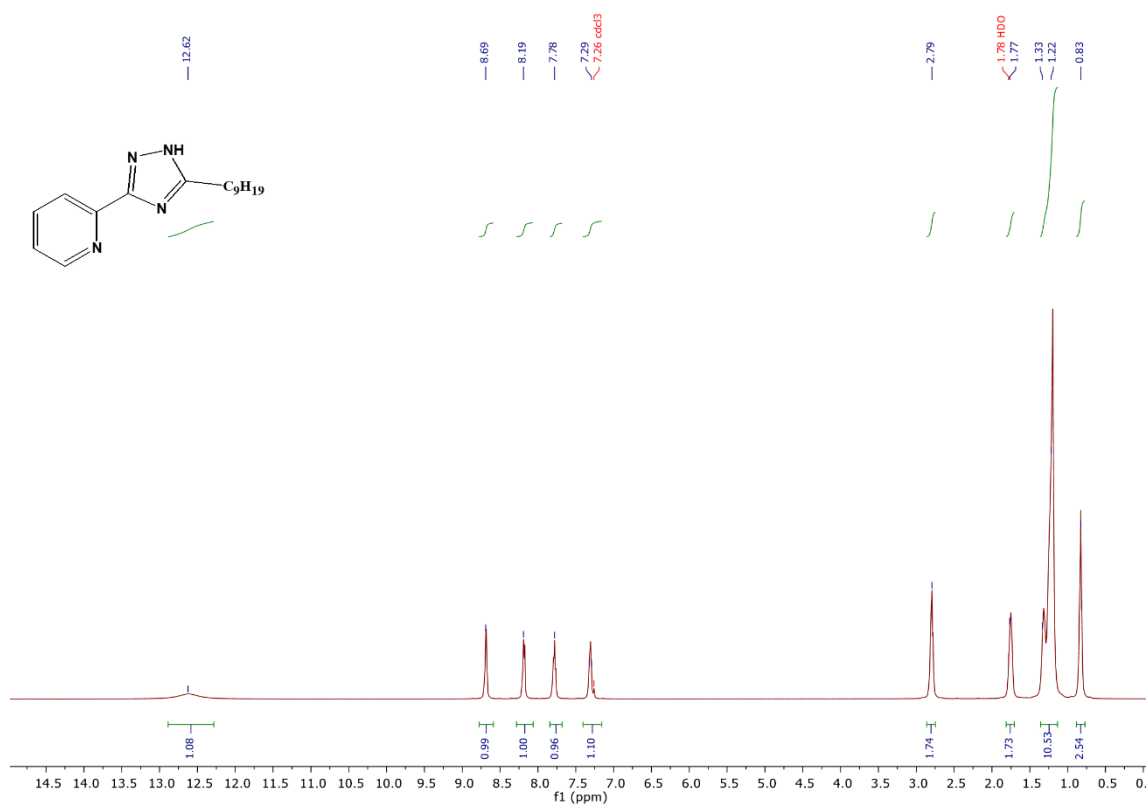


Рисунок Д50.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр **HL<sup>10</sup>** записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

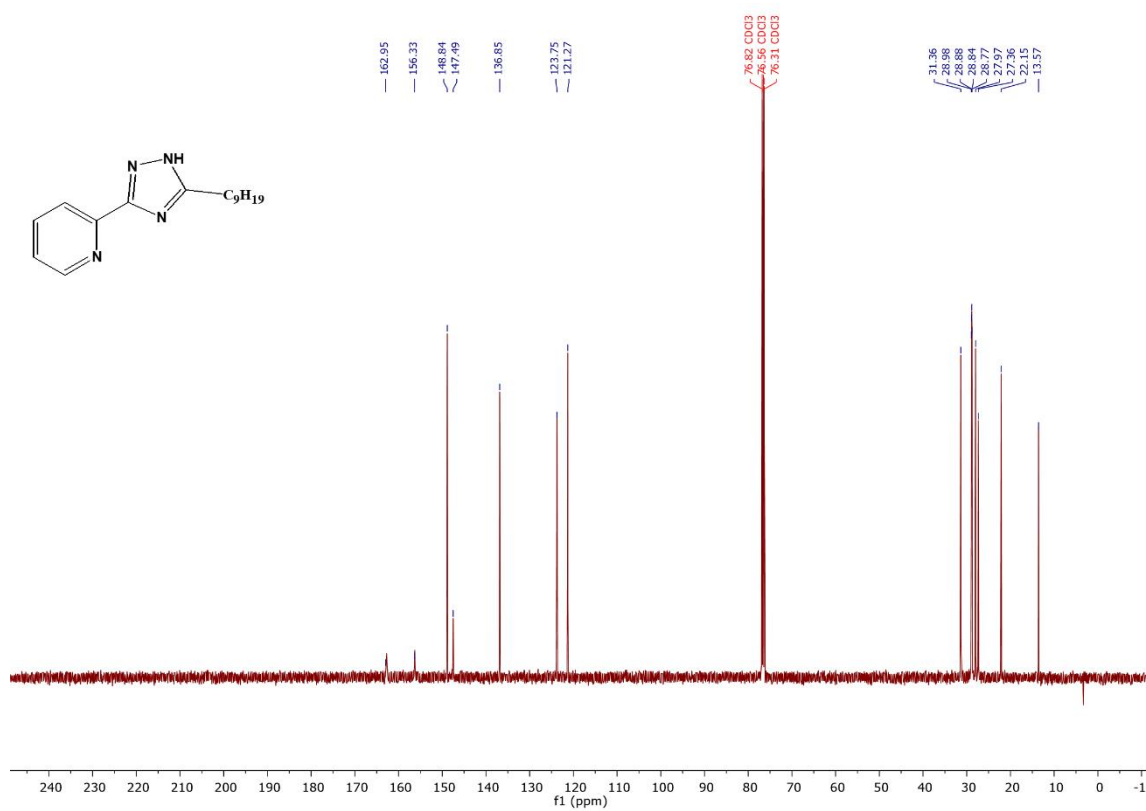


Рисунок Д51.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр **HL<sup>10</sup>** записаний в  $\text{CDCl}_3$ .



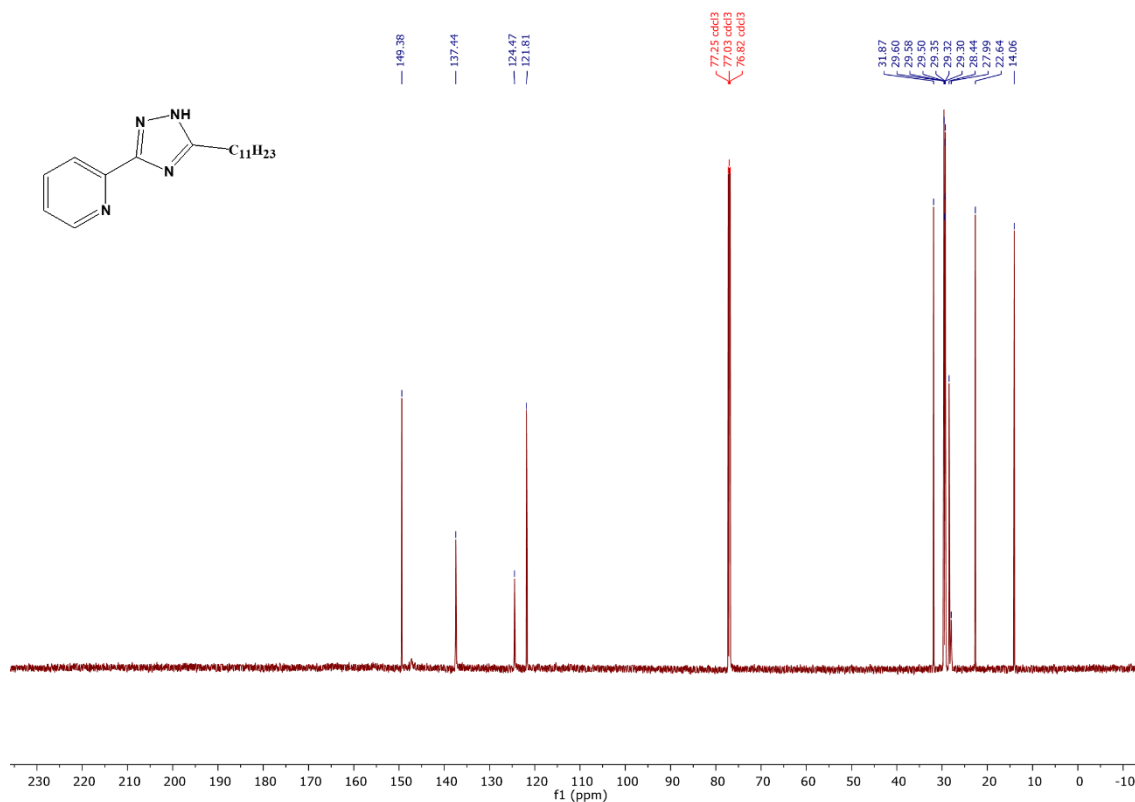


Рисунок Д54.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр **HL<sup>11</sup>** записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

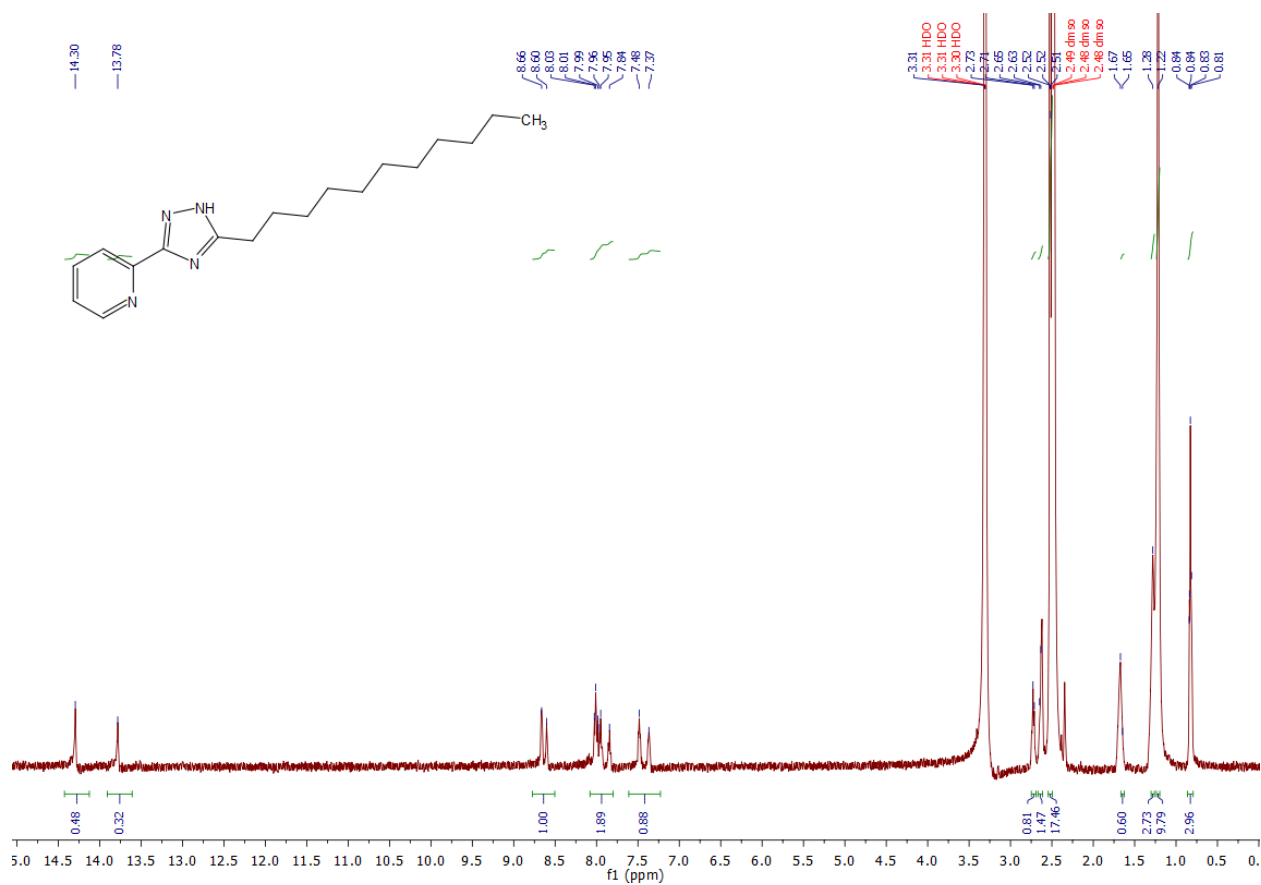


Рисунок Д55.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр **HL<sup>11</sup>** записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

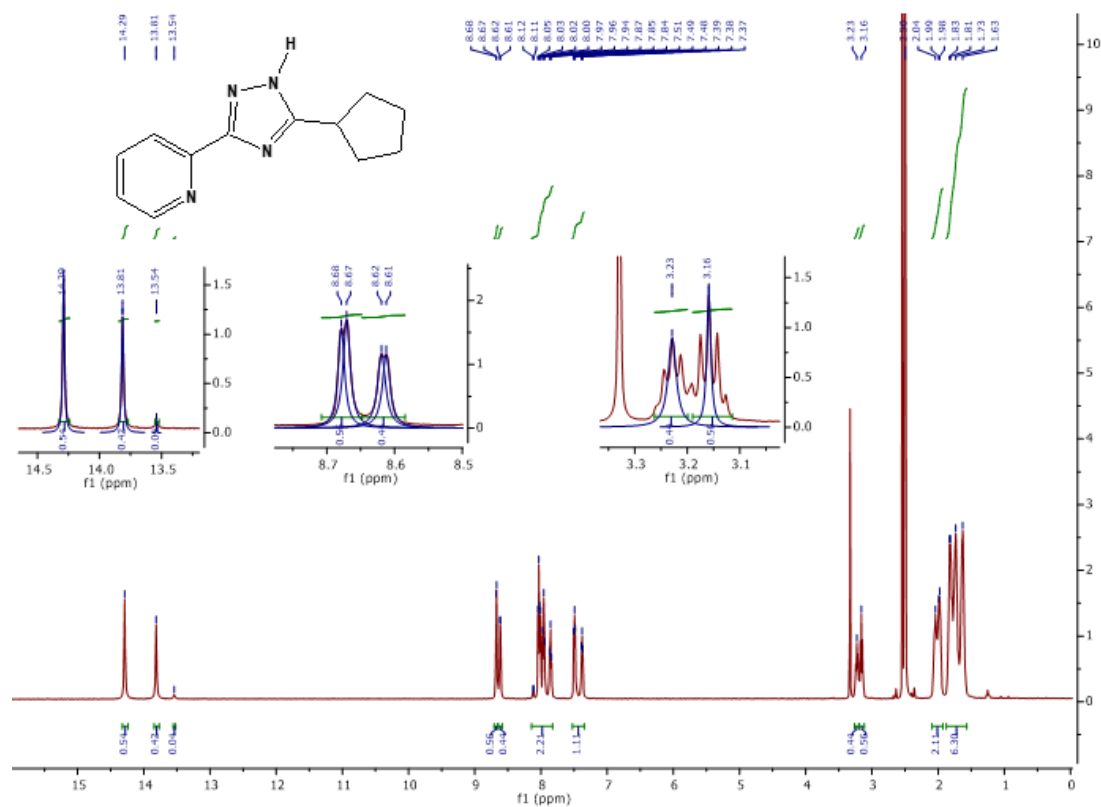


Рисунок Д56. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL<sup>12</sup>** записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

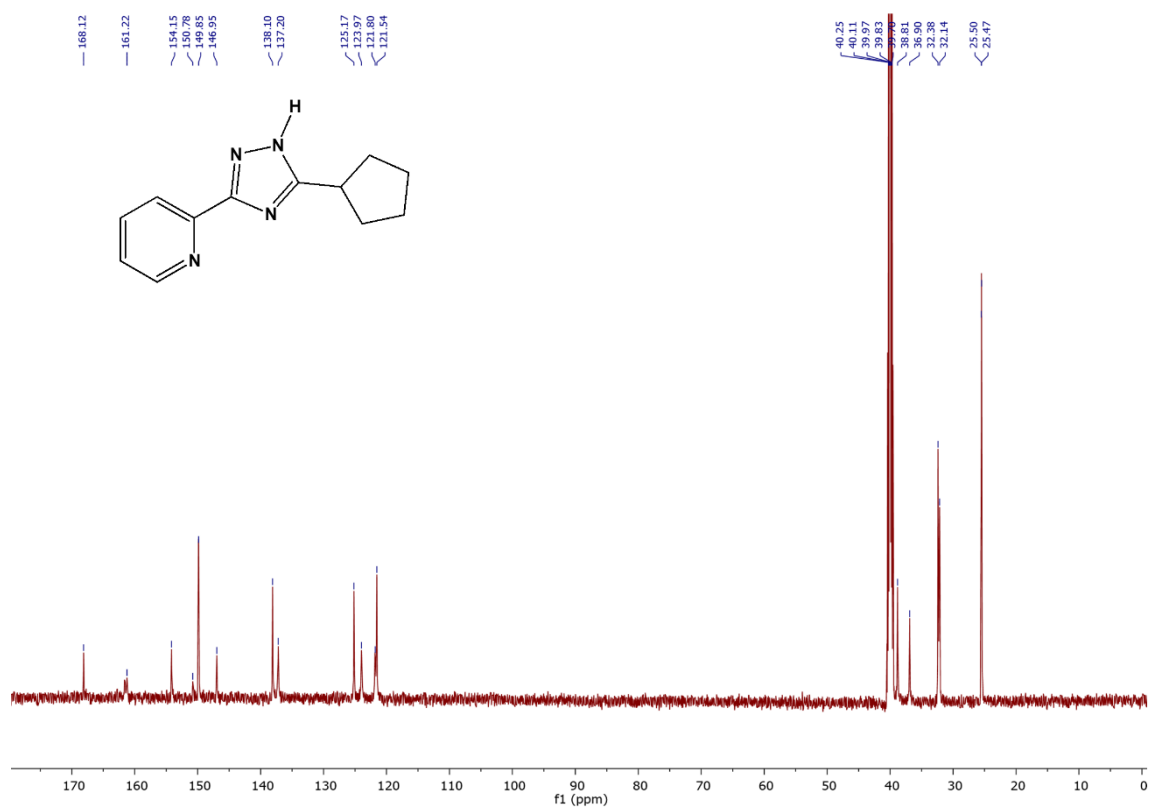


Рисунок Д57. <sup>13</sup>C ЯМР спектр **HL<sup>12</sup>** записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

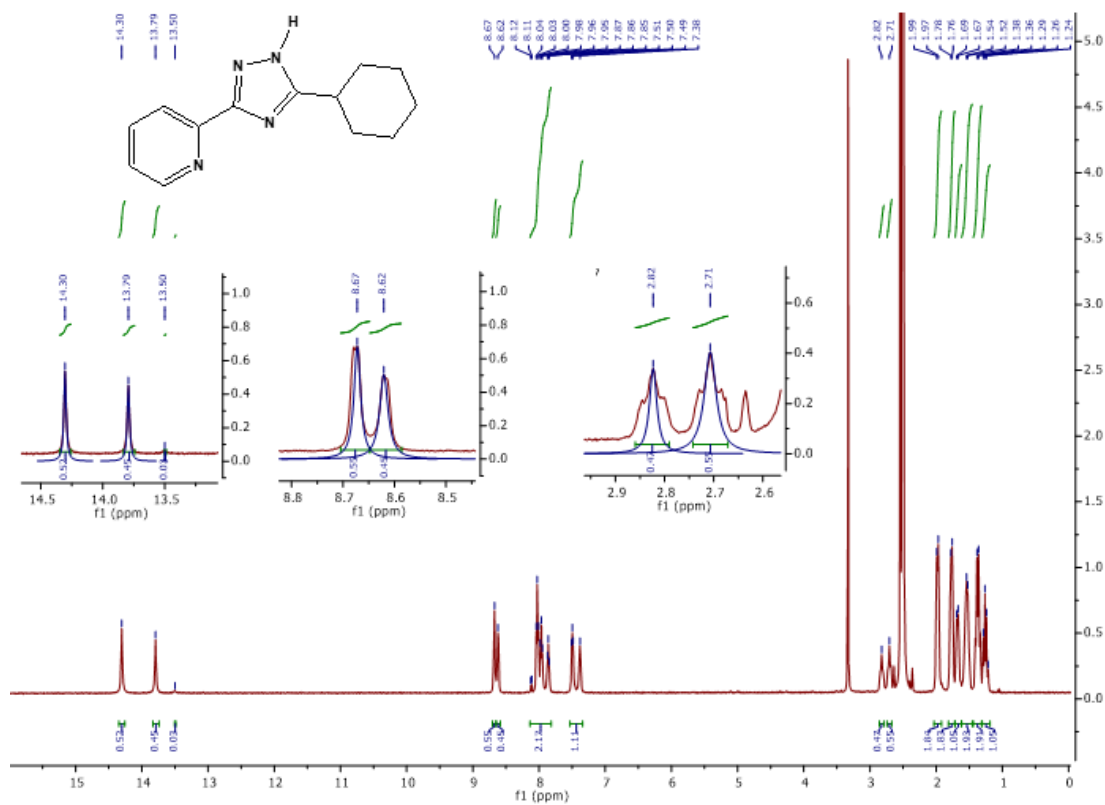


Рисунок Д58. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL<sup>13</sup>** записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

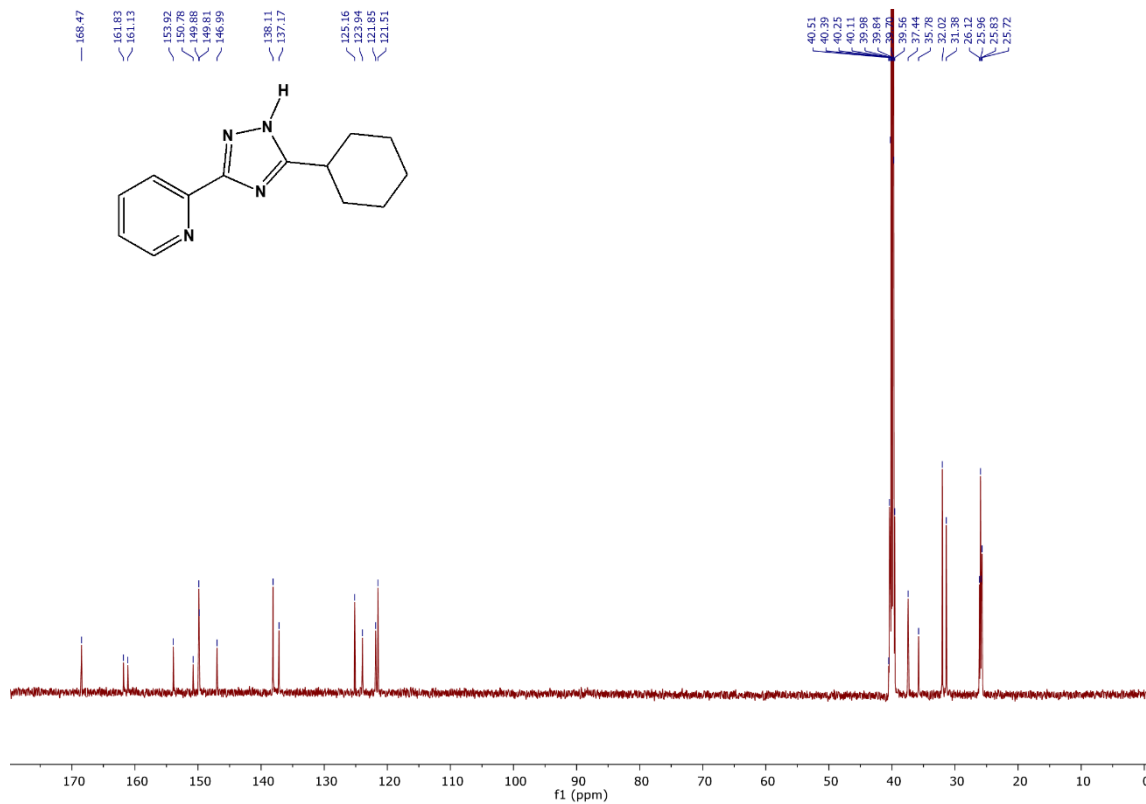


Рисунок Д59. <sup>13</sup>C ЯМР спектр **HL<sup>13</sup>** записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

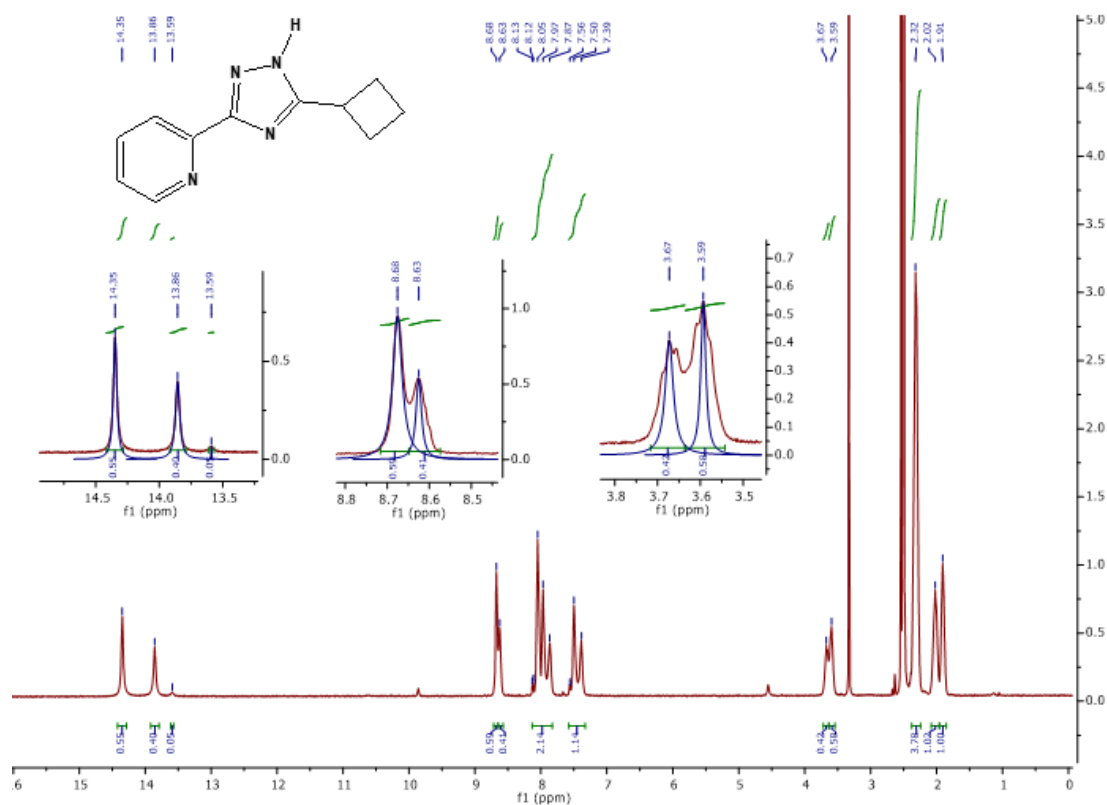


Рисунок Д60. <sup>1</sup>H ЯМР спектр **HL<sup>c</sup>-Bu** записаний в DMSO-*d*<sub>6</sub>.

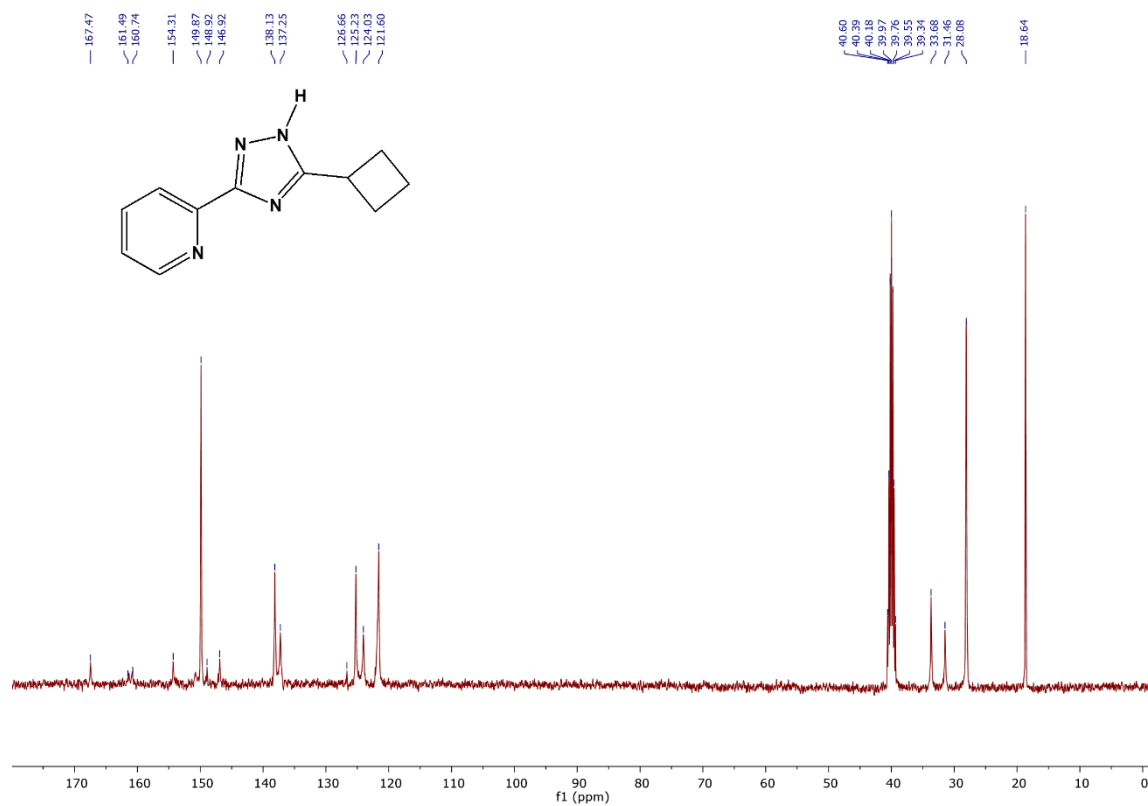
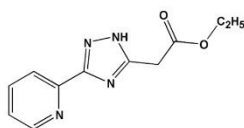


Рисунок Д61. <sup>13</sup>C ЯМР спектр **HL<sup>c</sup>-Bu** записаний в DMSO-*d*<sub>6</sub>.

MaxPeak: 100.00%  
Ret\_Time: 0.817 min



**Mol Wt 232.10**

**Exact Mass**

#	Time	Area%
1	0.817	100.00

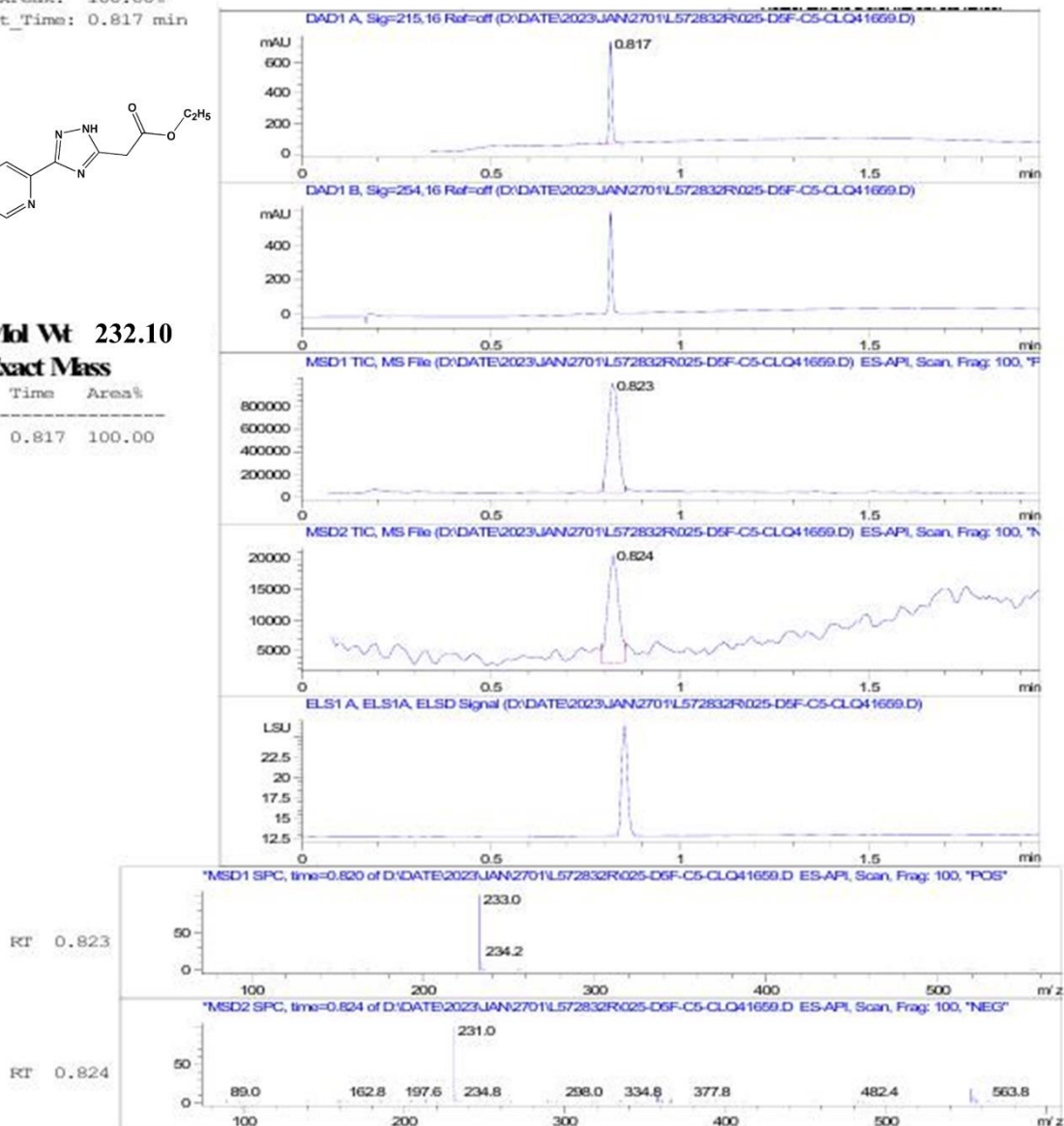
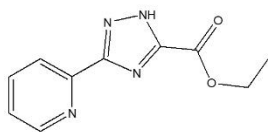


Рисунок Д62. LC-MS дані для HL<sup>1</sup>.

MaxPeak: 96.73%  
Ret\_Time: 0.712 min



Mol Wt 218.08

Exact Mass

#	Time	Area%
1	0.536	3.27
2	0.712	96.73

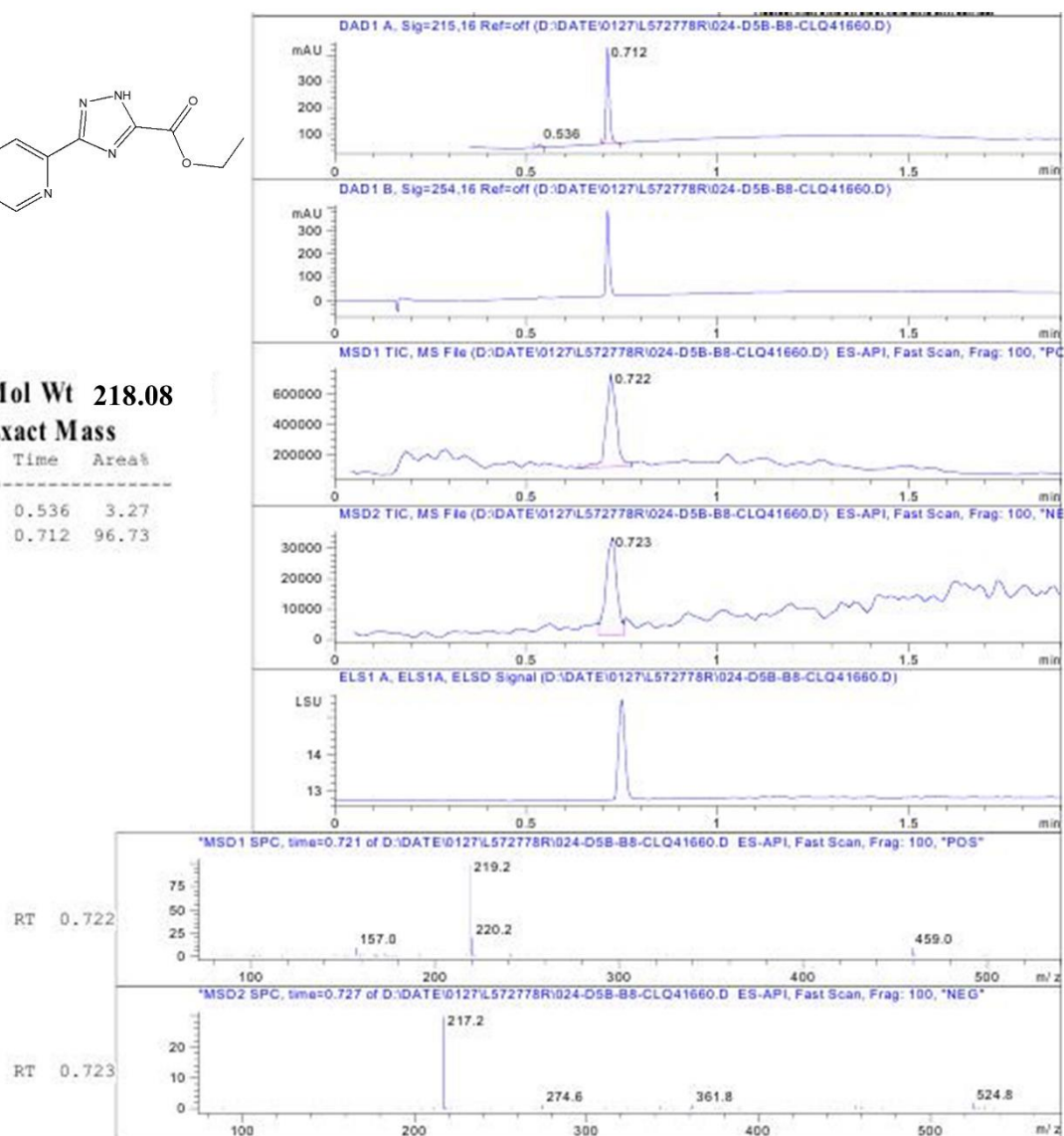
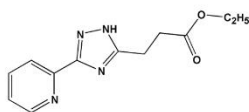


Рисунок Д63. LC-MS дані для HL<sup>2</sup>.

MaxPeak: 100.00%  
Ret\_Time: 0.854 min



Mol Wt 246.11

Exact Mass

#	Time	Area%
1	0.854	100.00

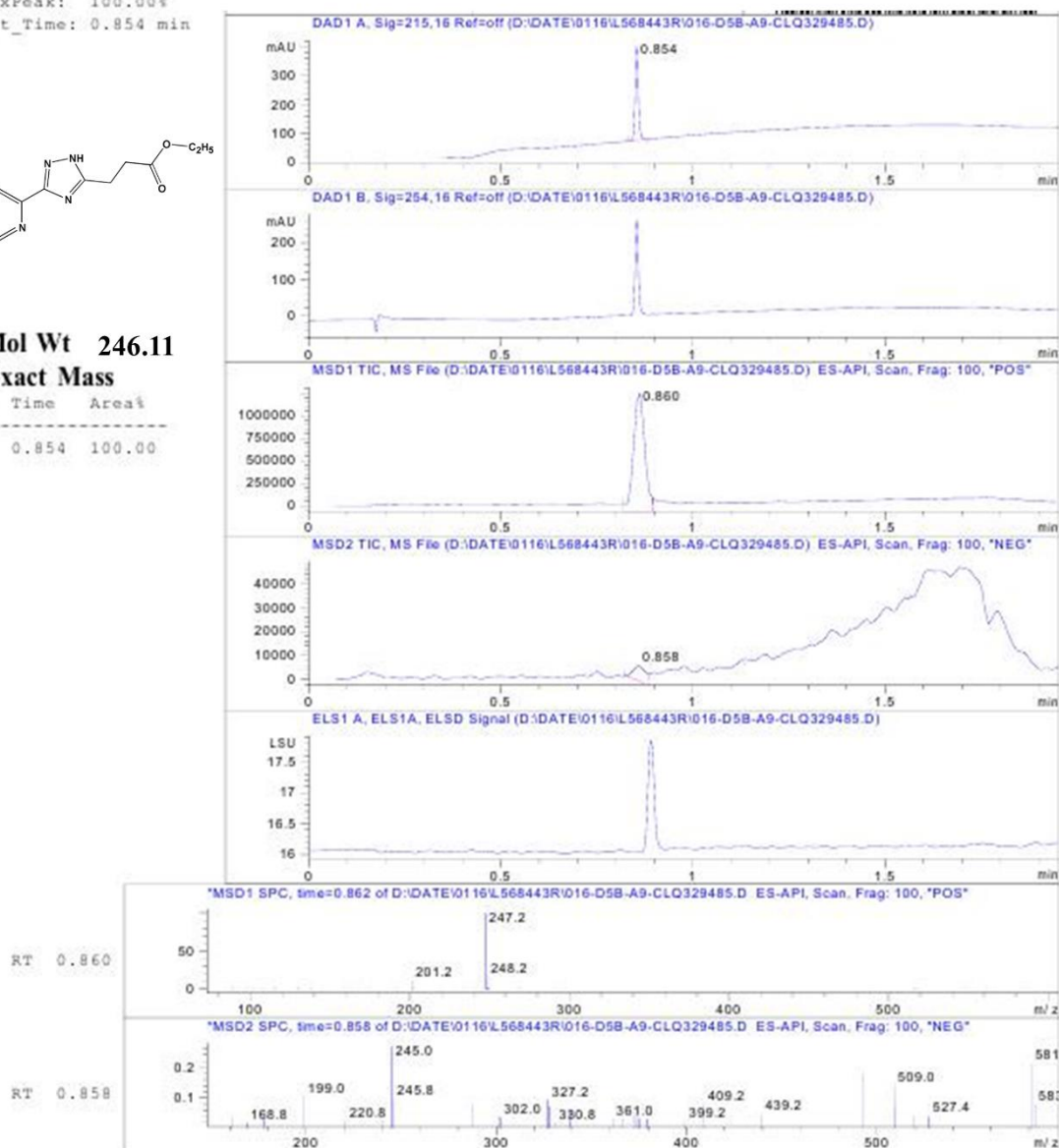
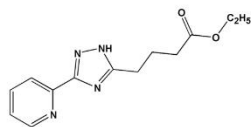


Рисунок Д64. LC-MS дані для HL<sup>3</sup>.

MaxPeak: 100.00%

Ret\_Time: 0.900 min



Mol Wt 260.13

Exact Mass

#	Time	Area%
1	0.900	100.00

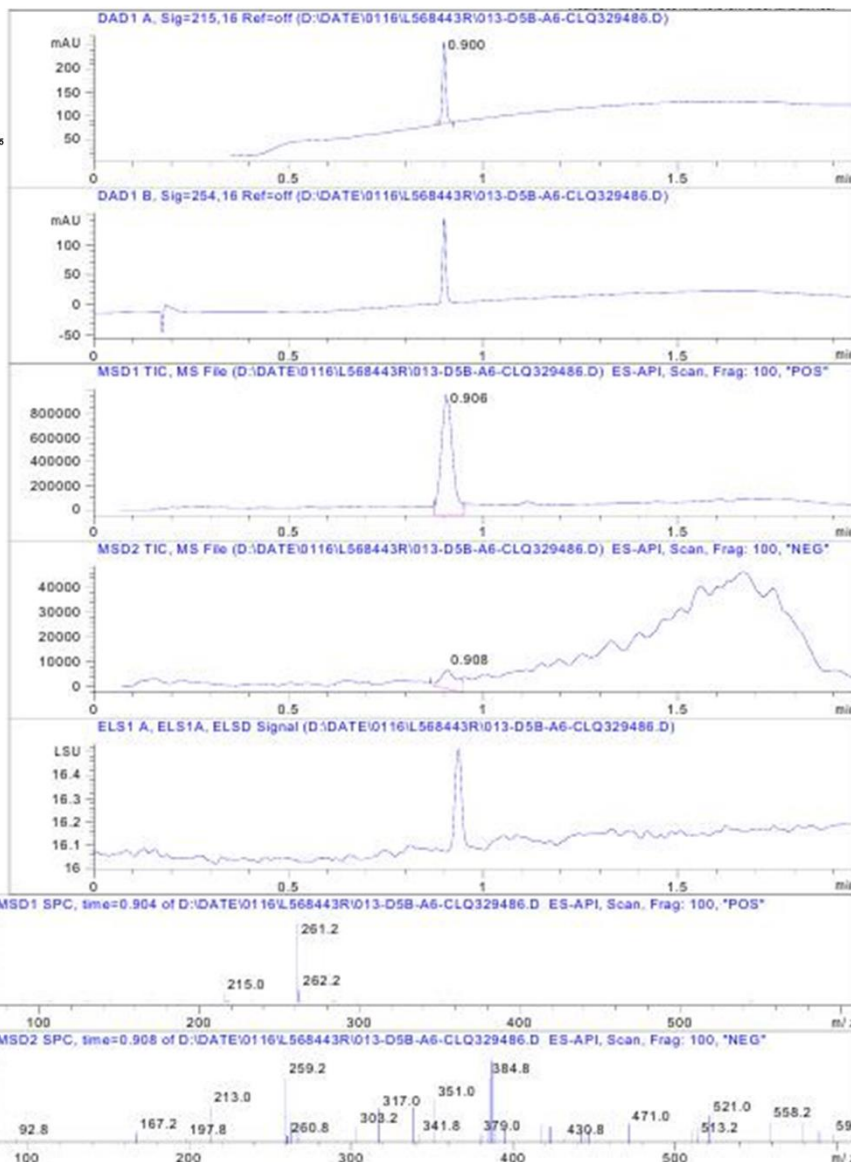
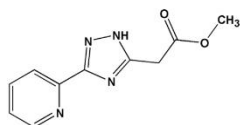


Рисунок Д65. LC-MS дані для HL<sup>4</sup>.

MaxPeak: 97.56%  
Ret\_Time: 0.563 min



Mol Wt 218.08

Exact Mass

#	Time	Area%
1	0.460	2.44
2	0.563	97.56

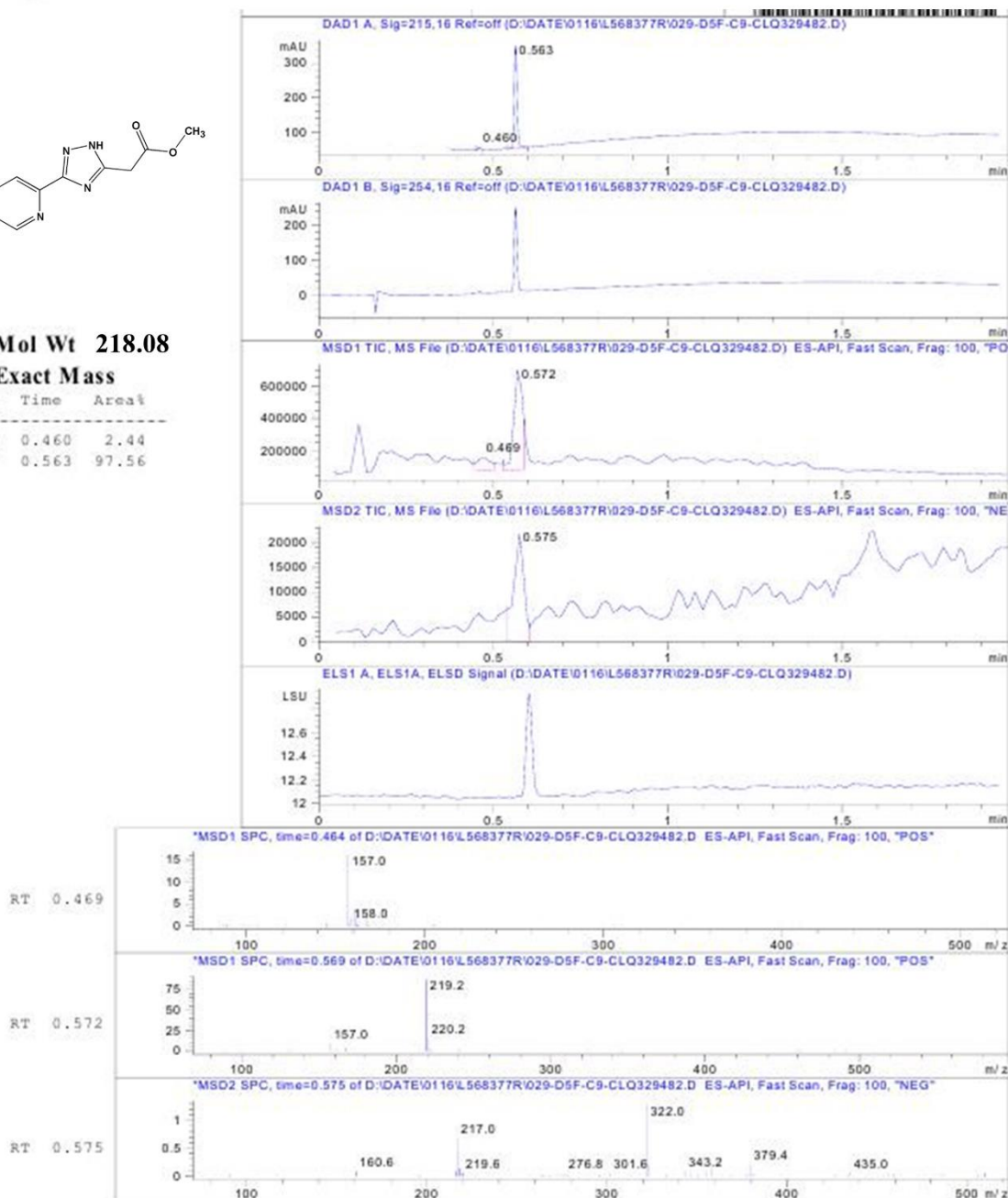
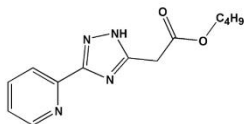


Рисунок Д66. LC-MS дані для HL<sup>5</sup>.

MaxPeak: 96.50%  
Ret\_Time: 0.833 min



Mol Wt 260.13  
Exact Mass

#	Time	Area%
1	0.430	3.50
2	0.833	96.50

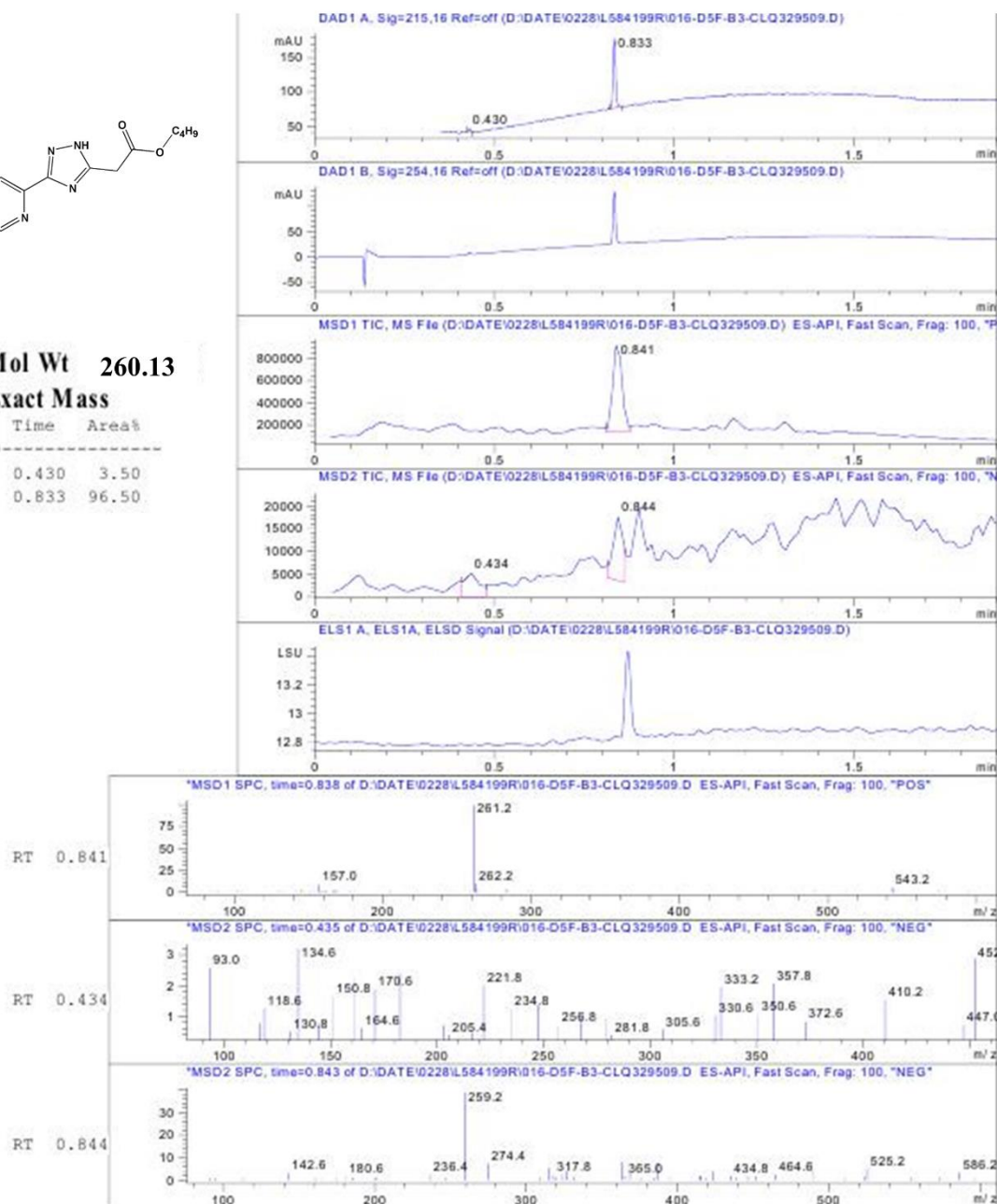
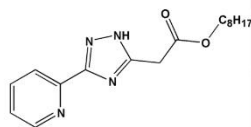


Рисунок Д67. LC-MS дані для HL<sup>6</sup>.

MaxPeak: 100.00%

Ret\_Time: 1.412 min



Mol Wt 316.19

Exact Mass

#	Time	Area%
1	1.412	100.00

RT 1.418

RT 1.419

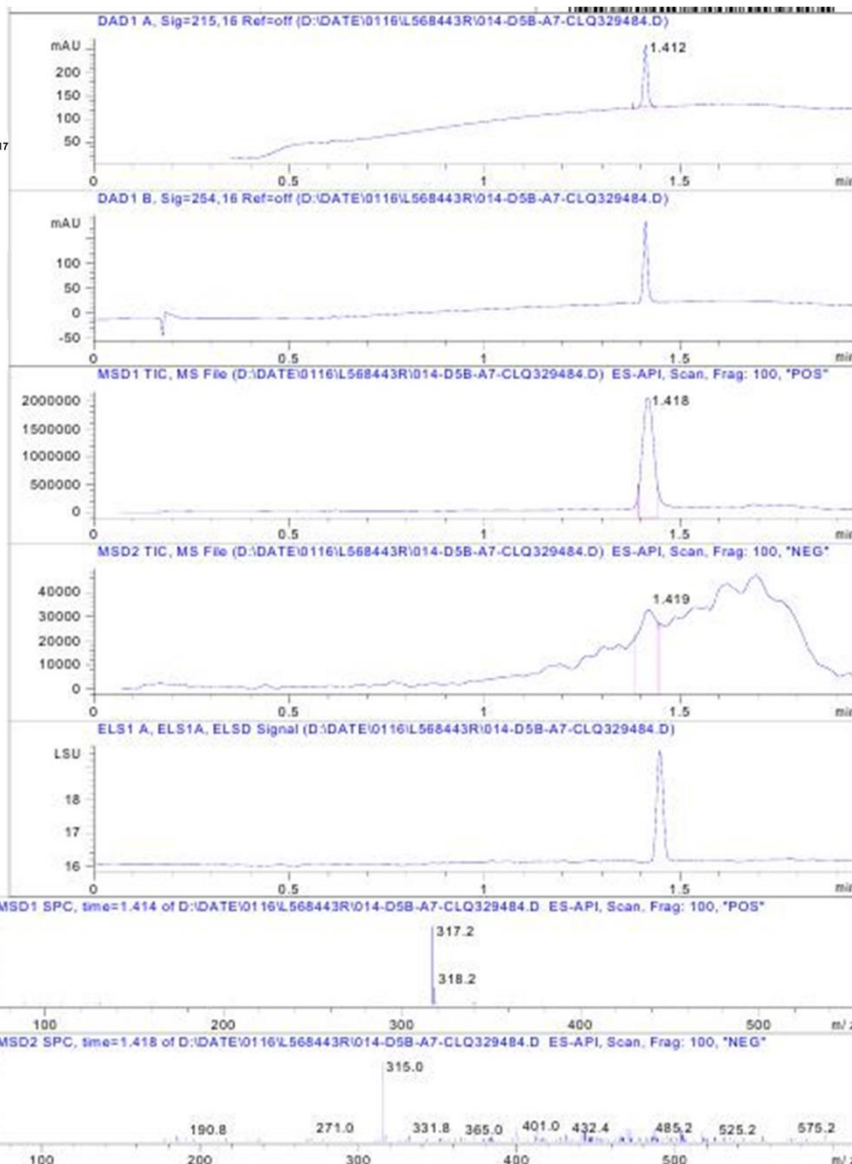


Рисунок Д68. LC-MS дані для HL<sup>7</sup>.

MaxPeak: 100.00%  
Ret\_Time: 1.055 min

Molecular weight: 216

#	Time	Area%
1	1.055	100.00

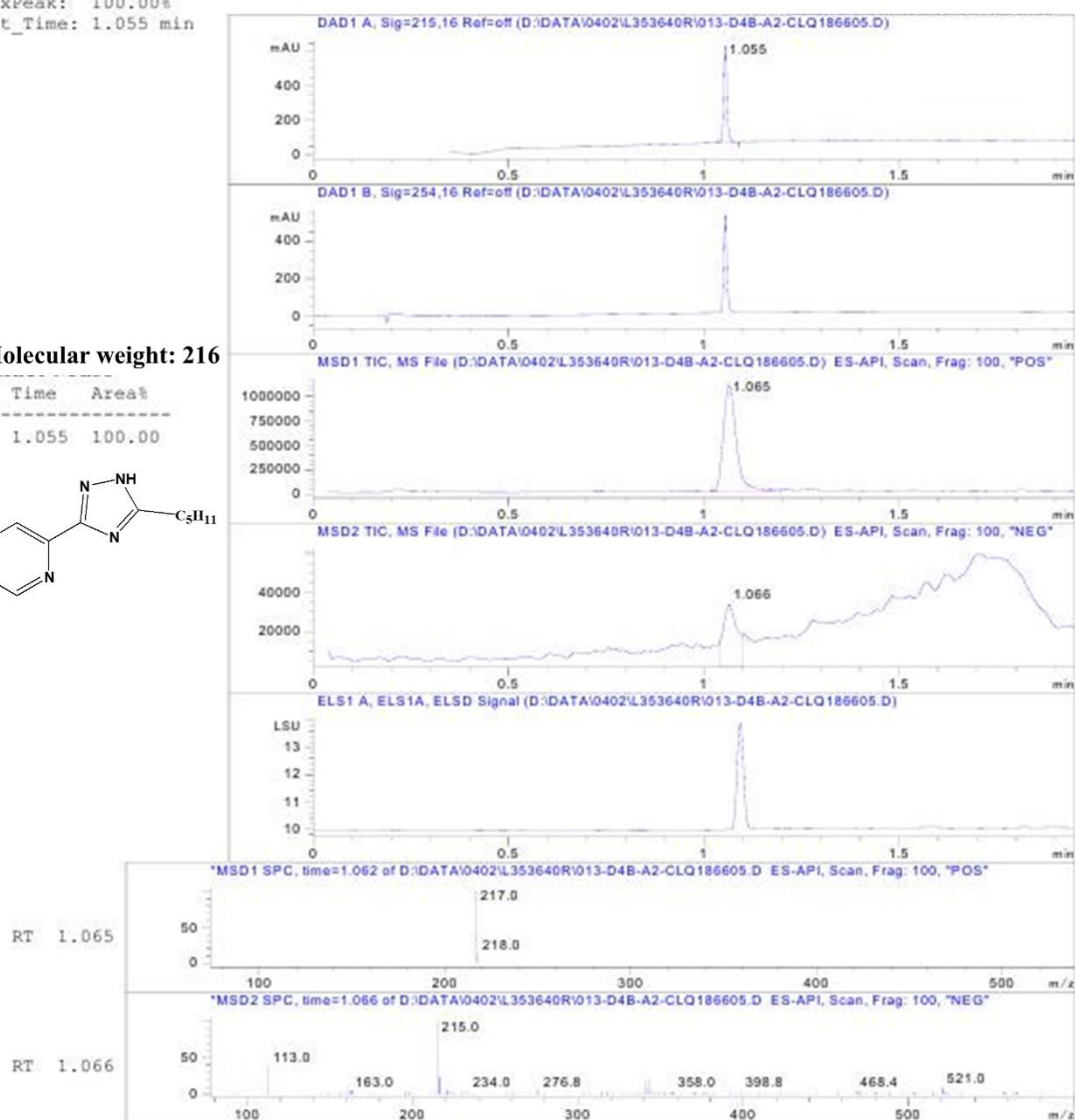
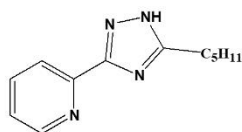


Рисунок Д69. LC-MS дані для HL<sup>8</sup>.

MaxPeak: 100.00%  
Ret\_Time: 1.123 min

Molecular weight: 244

#	Time	Area%
1	1.123	100.00

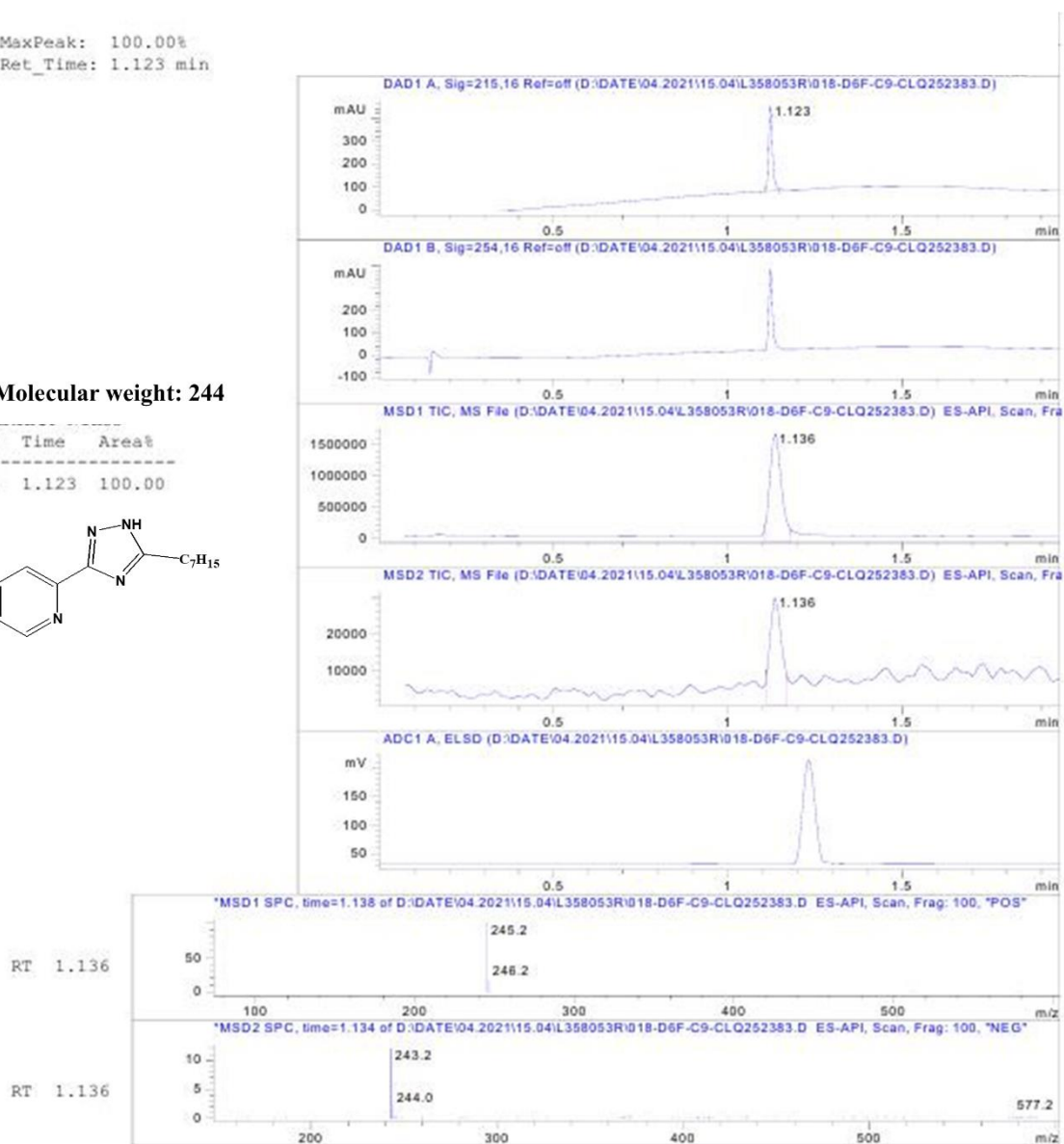
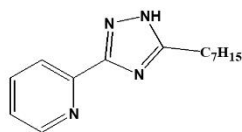


Рисунок Д70. LC-MS дані для HL<sup>9</sup>.

MaxPeak: 100.00%  
Ret\_Time: 1.291 min

Molecular weight: 272

#	Time	Area%
1	1.291	100.00

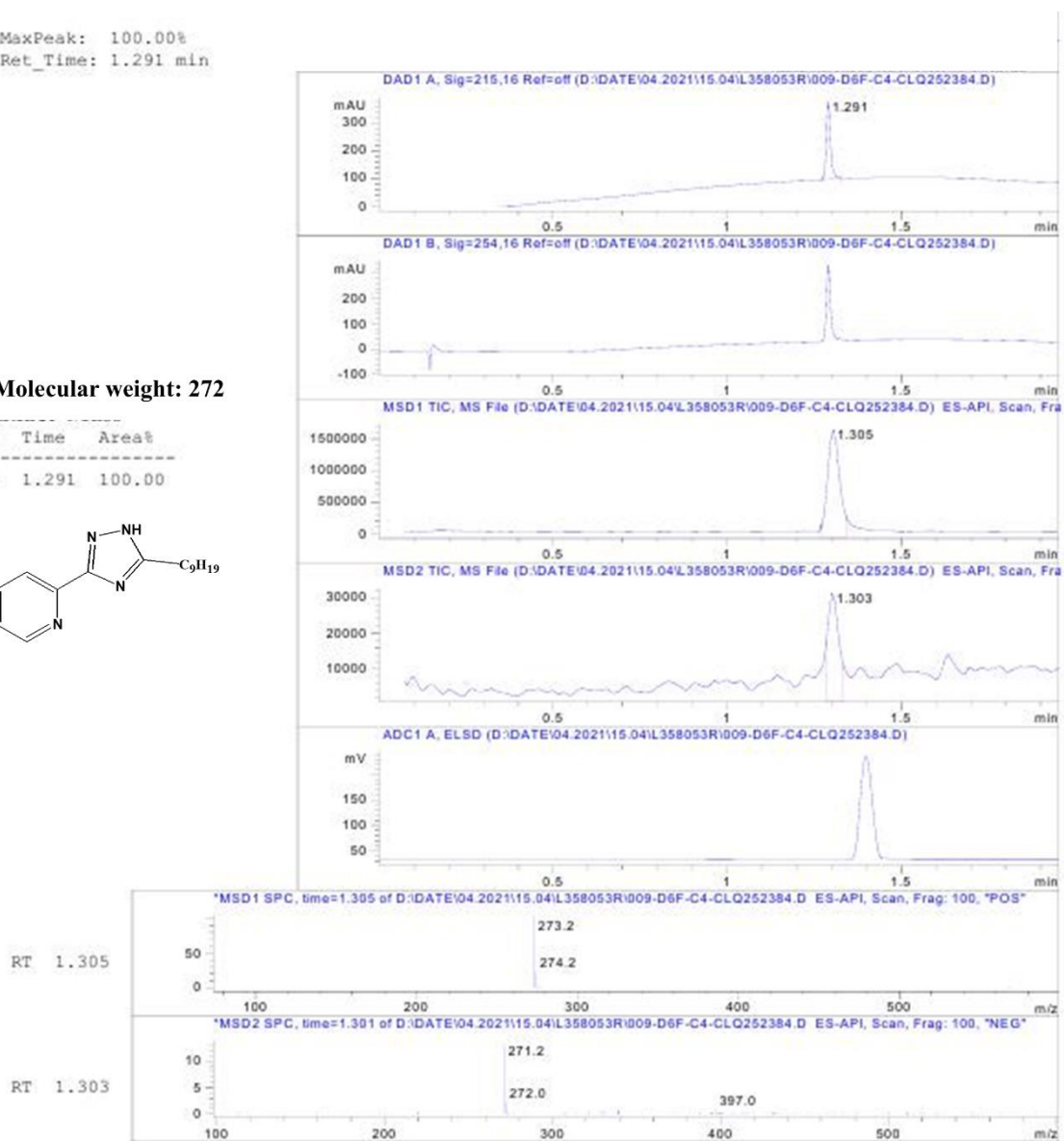
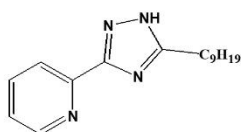


Рисунок Д71. LC-MS дані для HL<sup>10</sup>.

MaxPeak: 100.00%

Ret\_Time: 1.554 min

Molecular weight: 300

#	Time	Area%
1	1.554	100.00

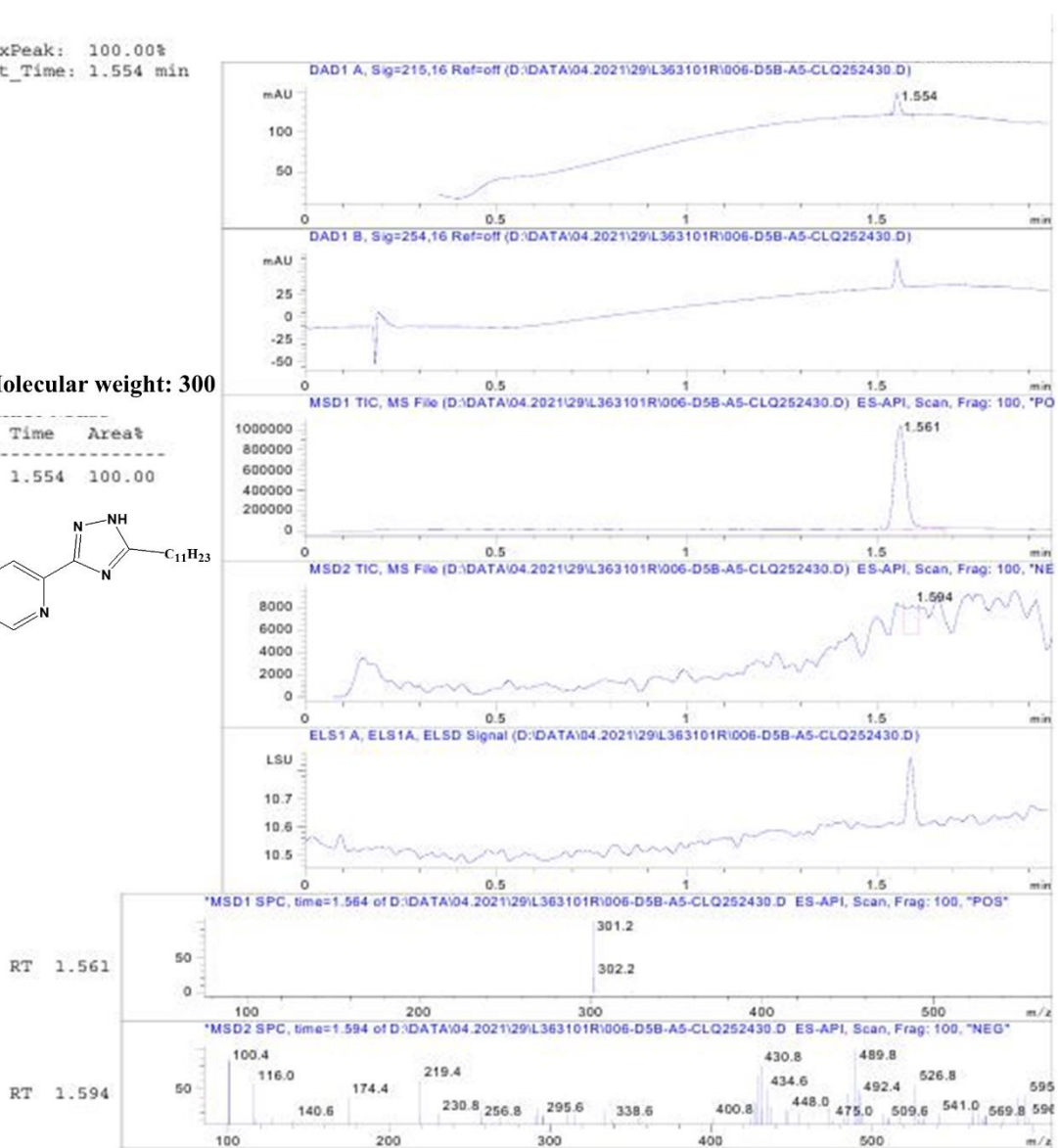
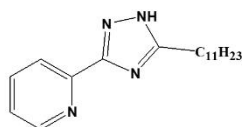
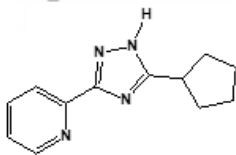


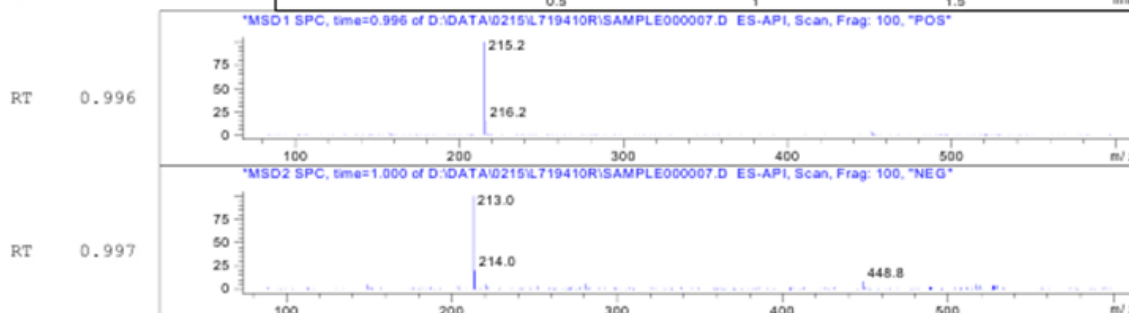
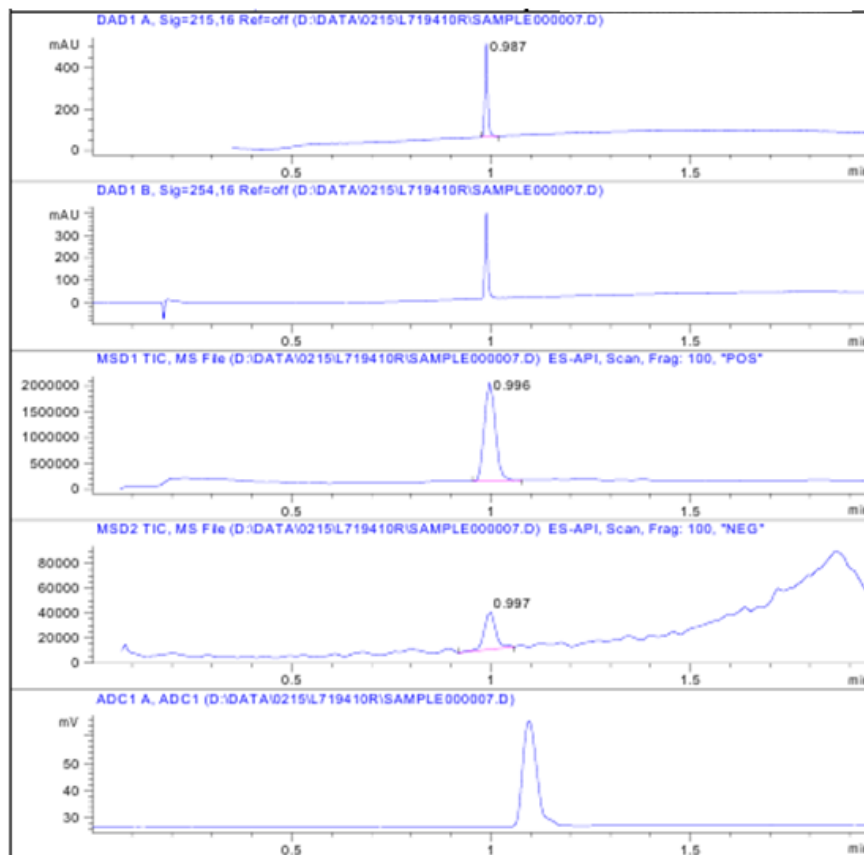
Рисунок Д72. LC-MS дані для HL<sup>11</sup>.

MaxPeak: 100.00%  
Ret\_Time: 0.987 min

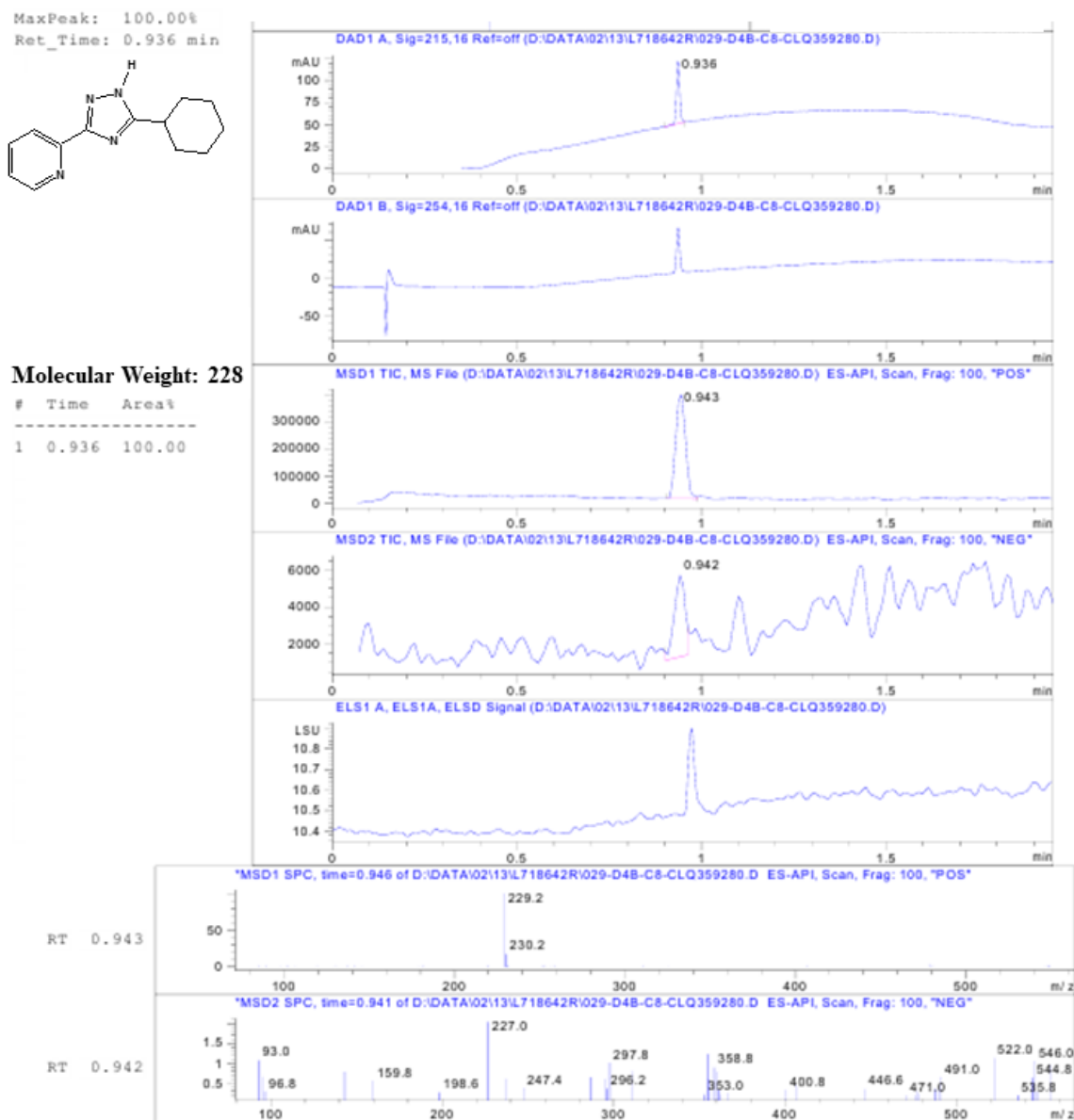


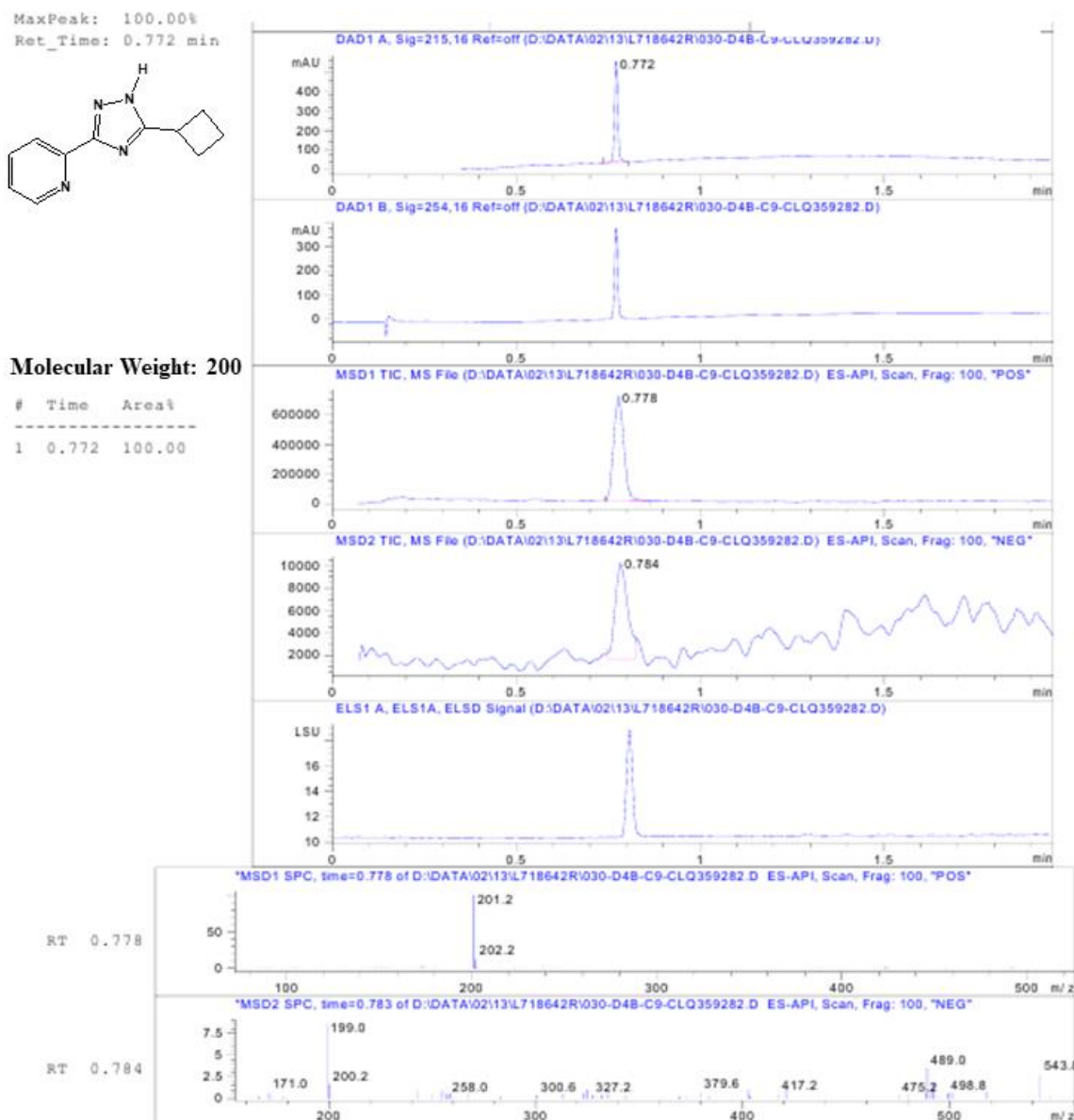
**Molecular Weight: 214**

#	Time	Area%
1	0.987	100.00



**Рисунок Д73. LC-MS дані для HL<sup>12</sup>.**

Рисунок Д74. LC-MS дані для HL<sup>13</sup>.

Рисунок Д75. LC-MS дані для HL<sup>c</sup>-Bu.

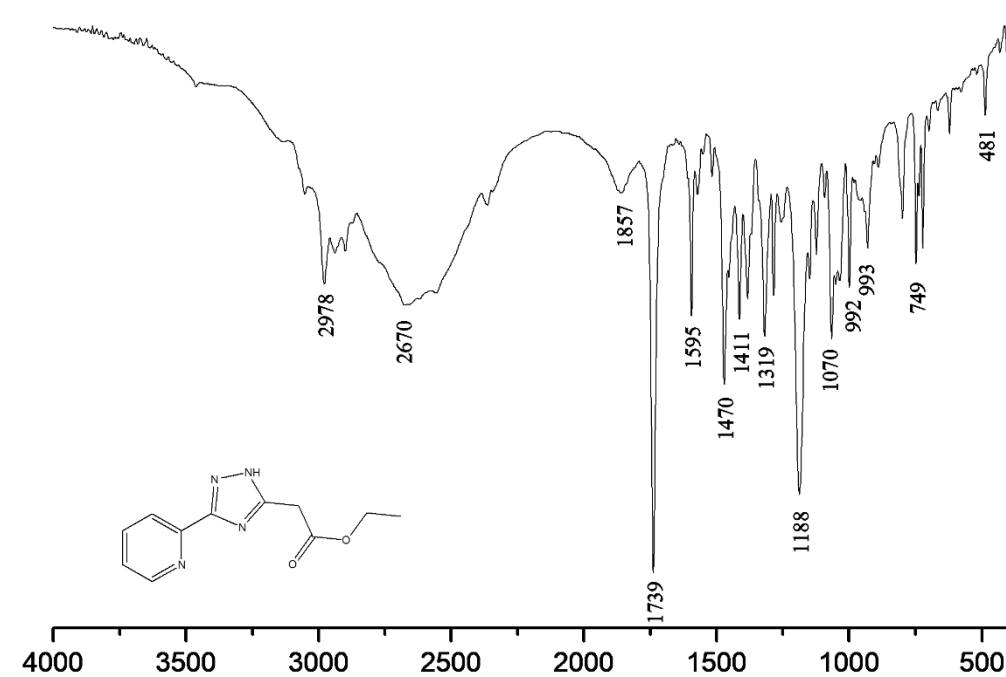


Рисунок Д76. ІЧ спектр  $HL^1$  записаний в таблетці KBr (см<sup>-1</sup>).

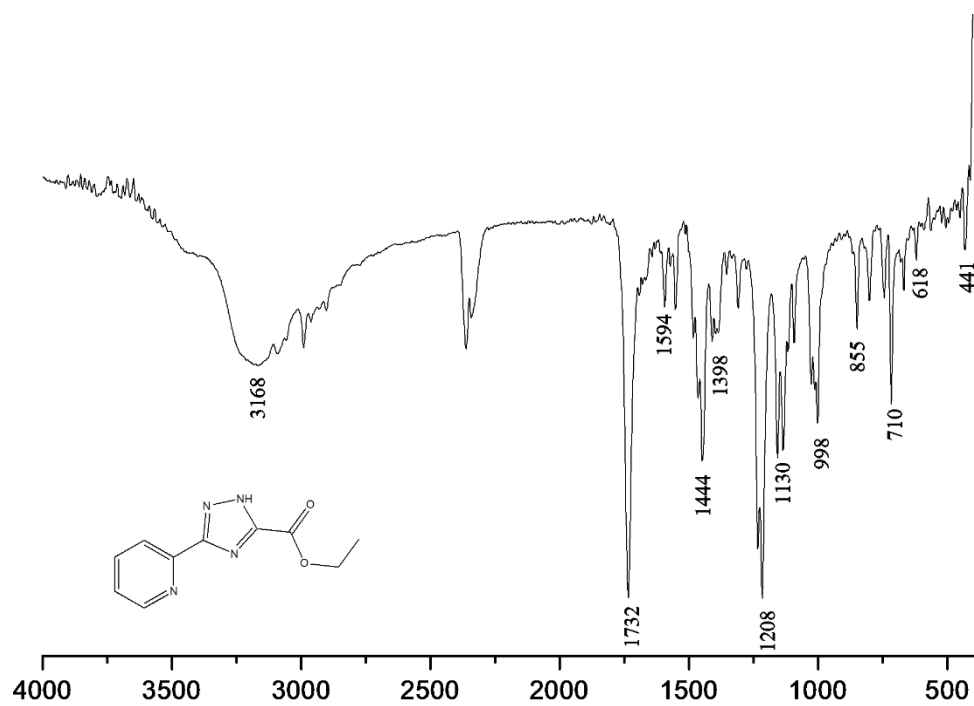


Рисунок Д77. ІЧ спектр  $HL^2$  записаний в таблетці KBr (см<sup>-1</sup>).

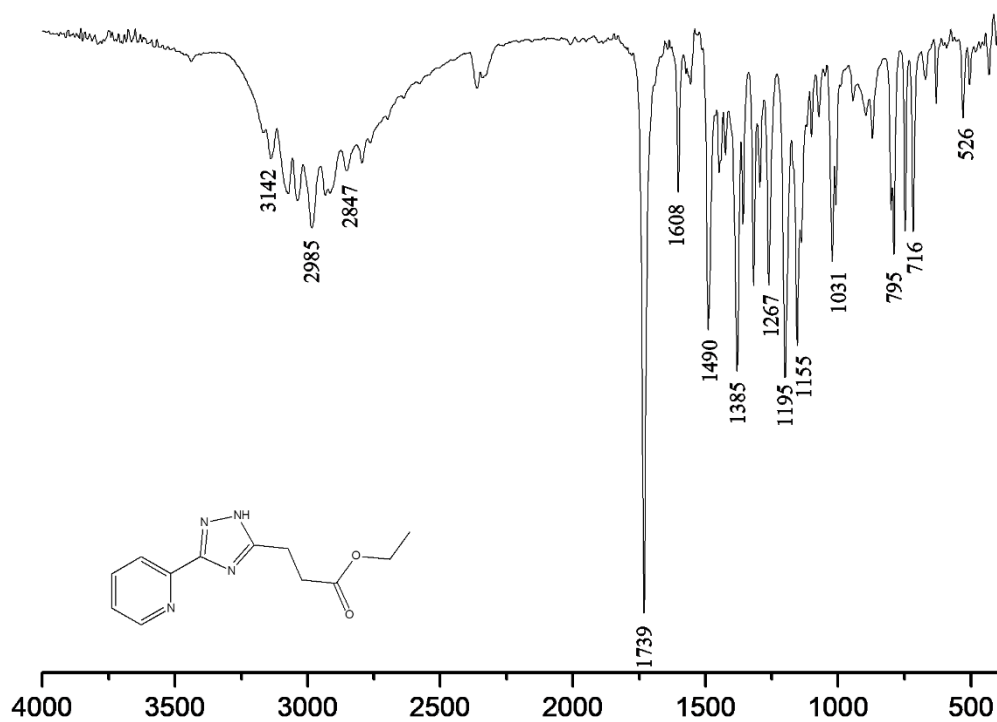


Рисунок Д78. ІЧ спектр  $HL^3$  записаний в таблетці KBr ( $cm^{-1}$ ).

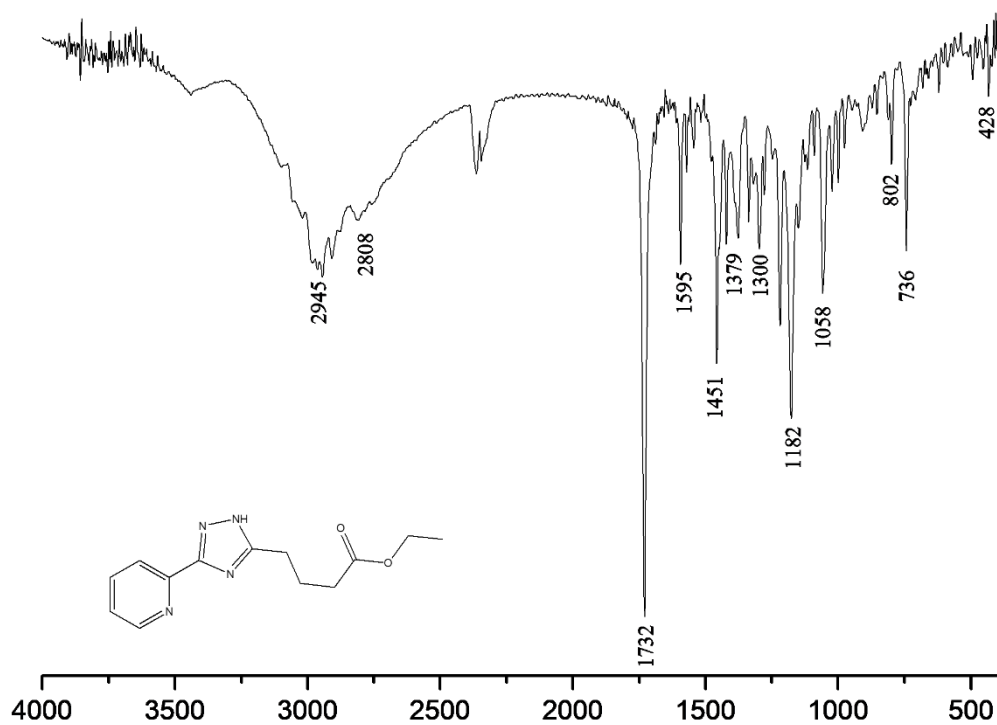


Рисунок Д79. ІЧ спектр  $HL^4$  записаний в таблетці KBr ( $cm^{-1}$ ).

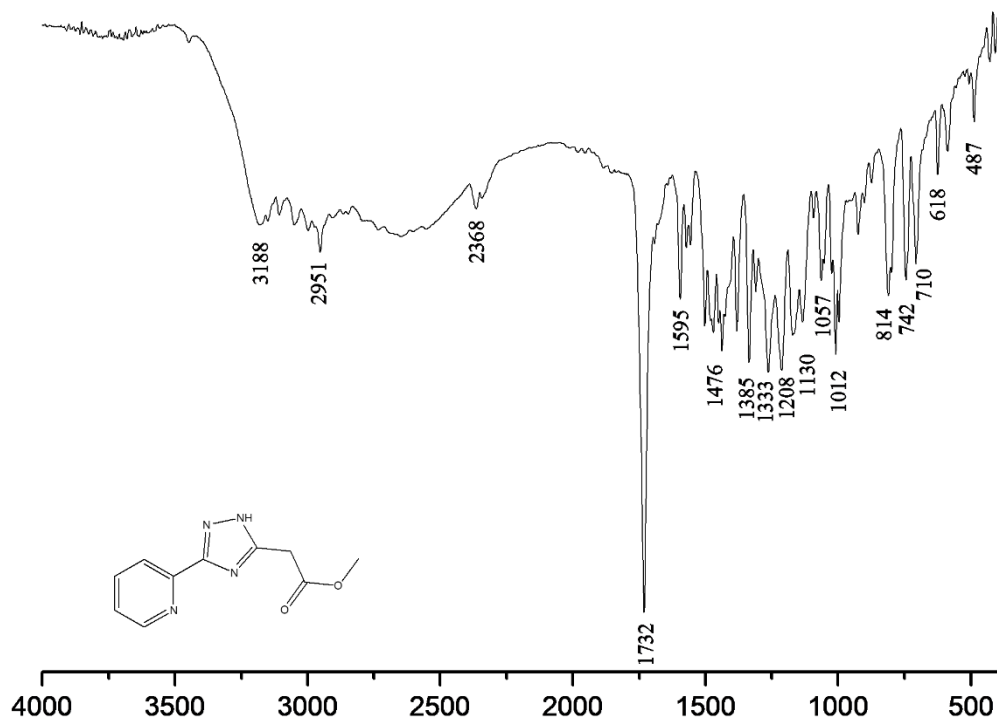


Рисунок Д80. ІЧ спектр  $HL^5$  записаний в таблетці KBr (cm<sup>-1</sup>).

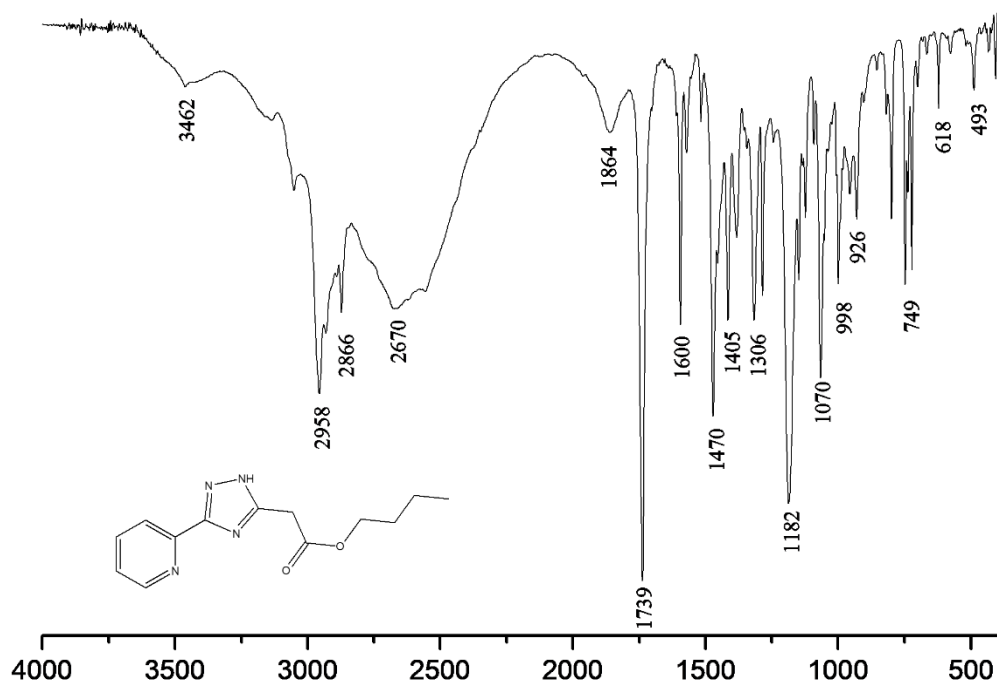


Рисунок Д81. ІЧ спектр  $HL^6$  записаний в таблетці KBr (cm<sup>-1</sup>).

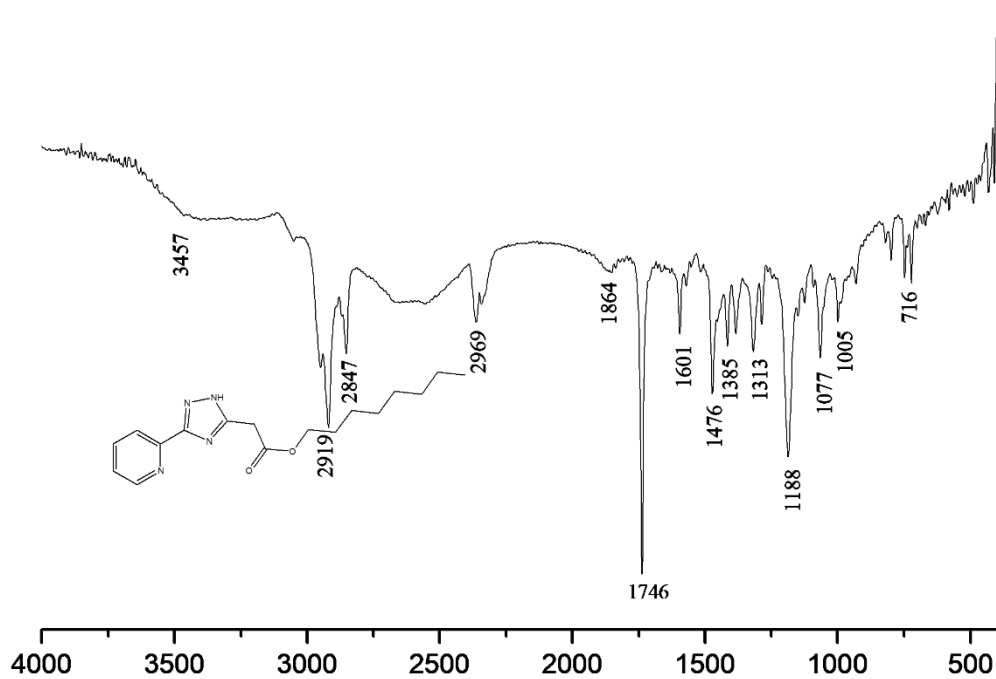


Рисунок Д82. ІЧ спектр **HL<sup>7</sup>** записаний в таблетці KBr (см<sup>-1</sup>).

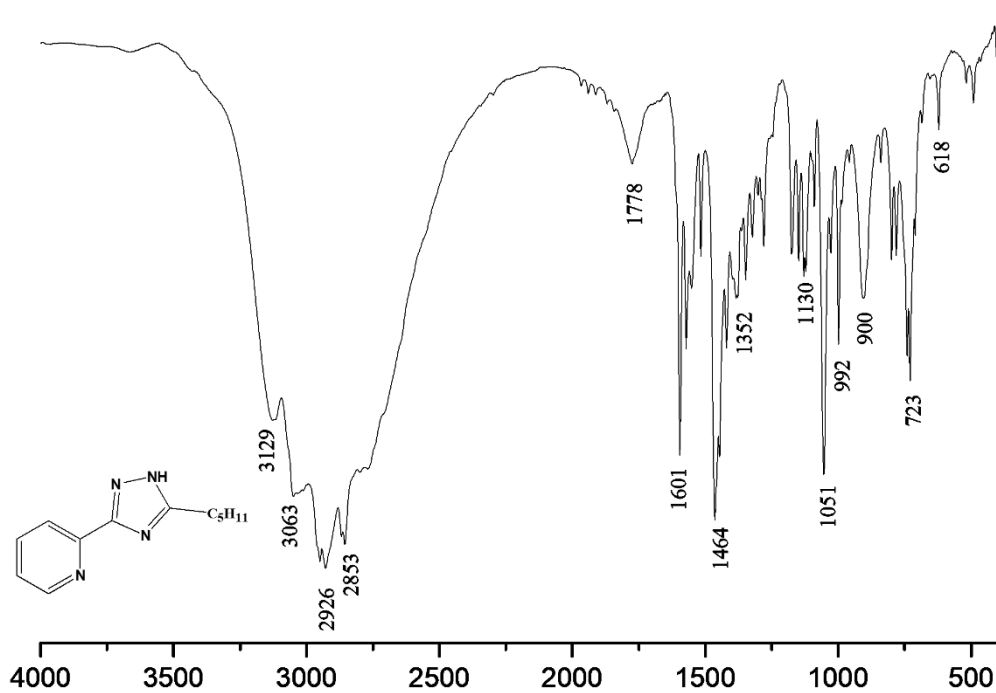


Рисунок Д83. ІЧ спектр **HL<sup>8</sup>** записаний в таблетці KBr (см<sup>-1</sup>).

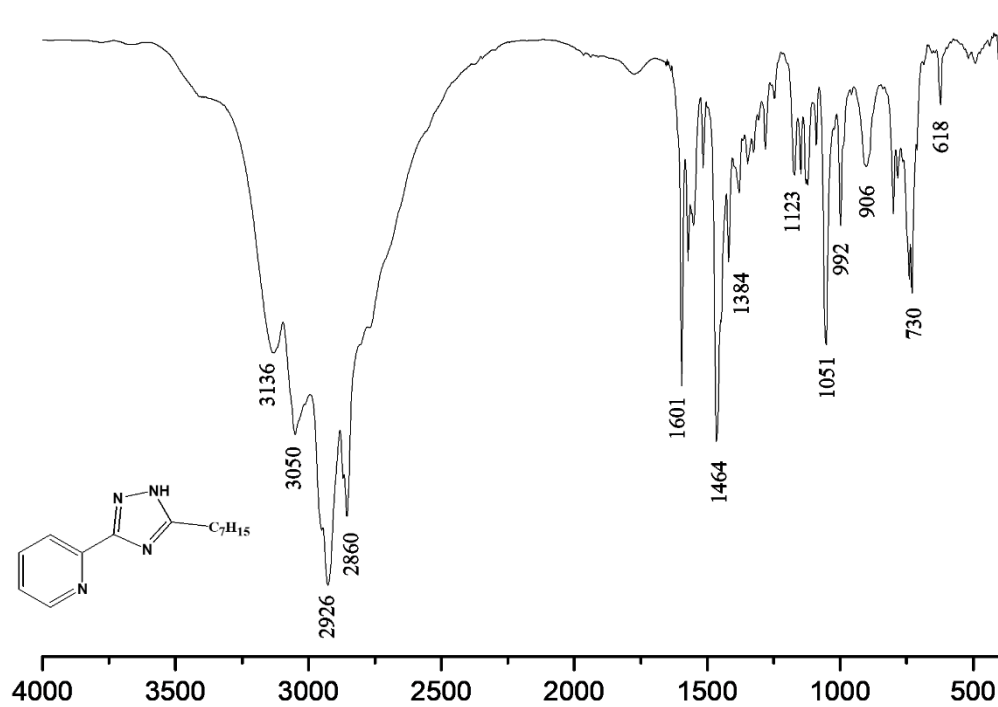


Рисунок Д84. ІЧ спектр  $\text{HL}^9$  записаний в таблетці KBr (см<sup>-1</sup>).

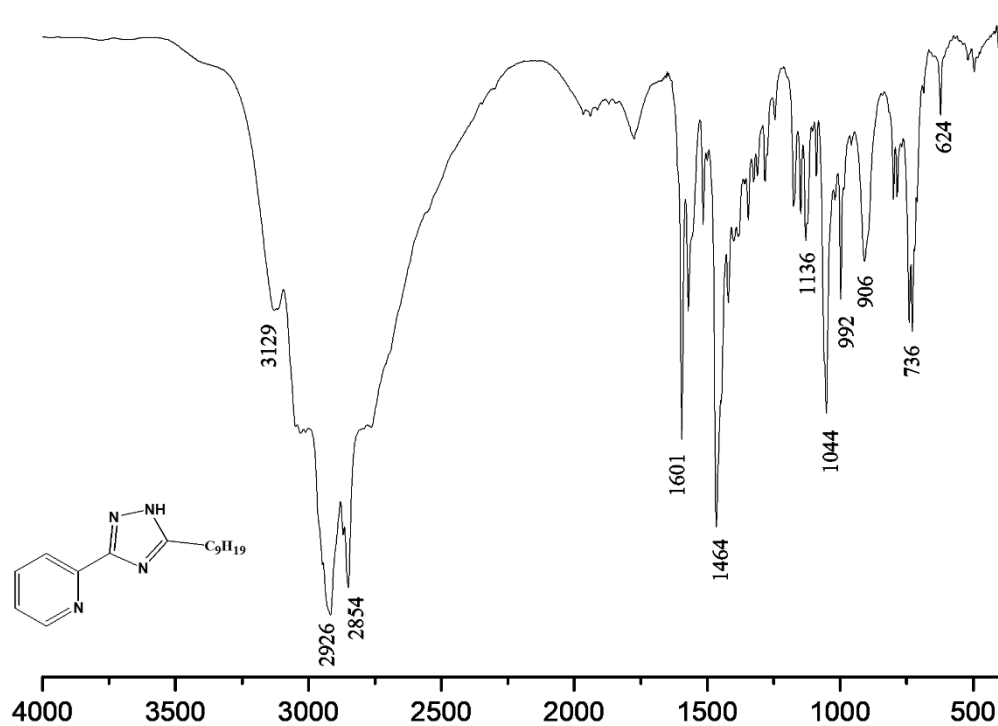


Рисунок Д85. ІЧ спектр  $\text{HL}^{10}$  записаний в таблетці KBr (см<sup>-1</sup>).

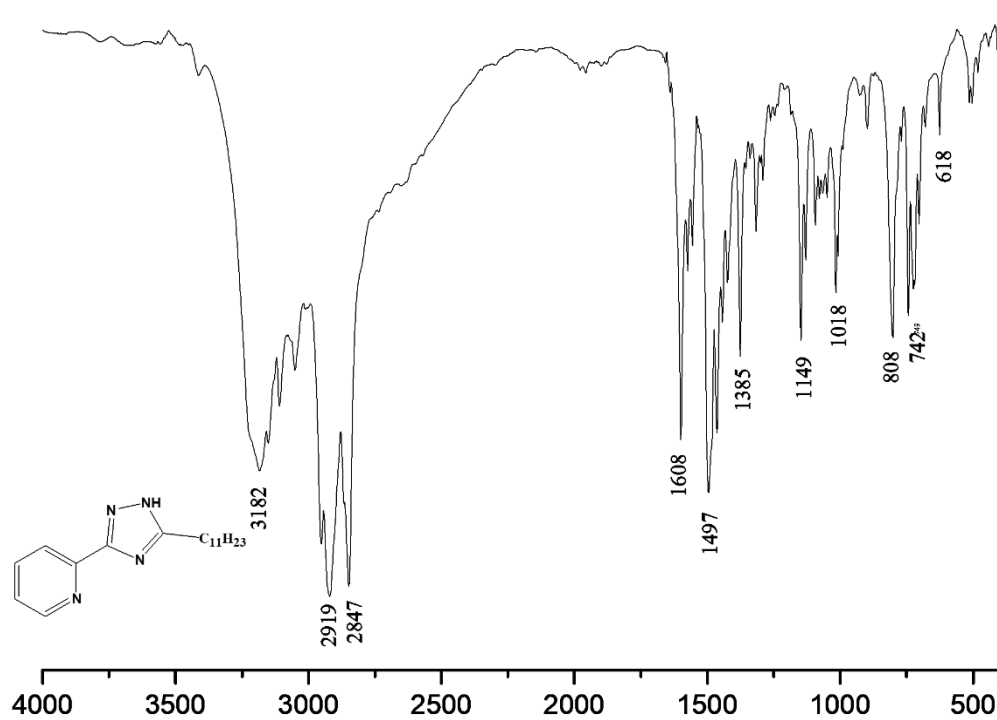


Рисунок Д86. ІЧ спектр  $HL^{11}$  записаний в таблетці KBr (cm<sup>-1</sup>).

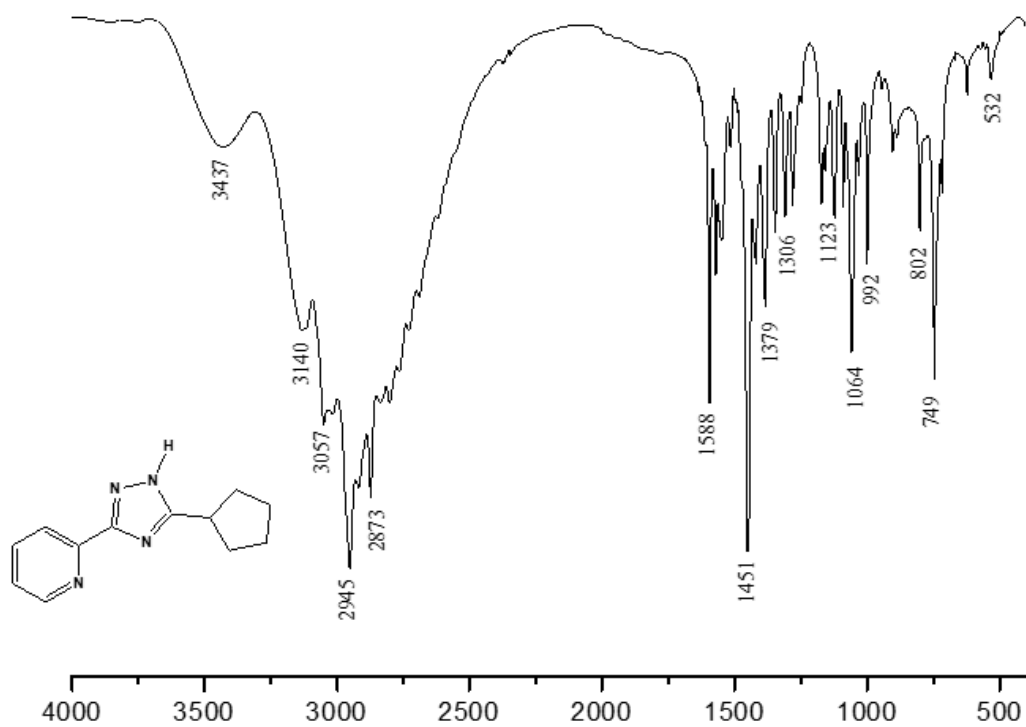


Рисунок Д87. ІЧ спектр  $HL^{12}$  записаний в таблетці KBr (cm<sup>-1</sup>).

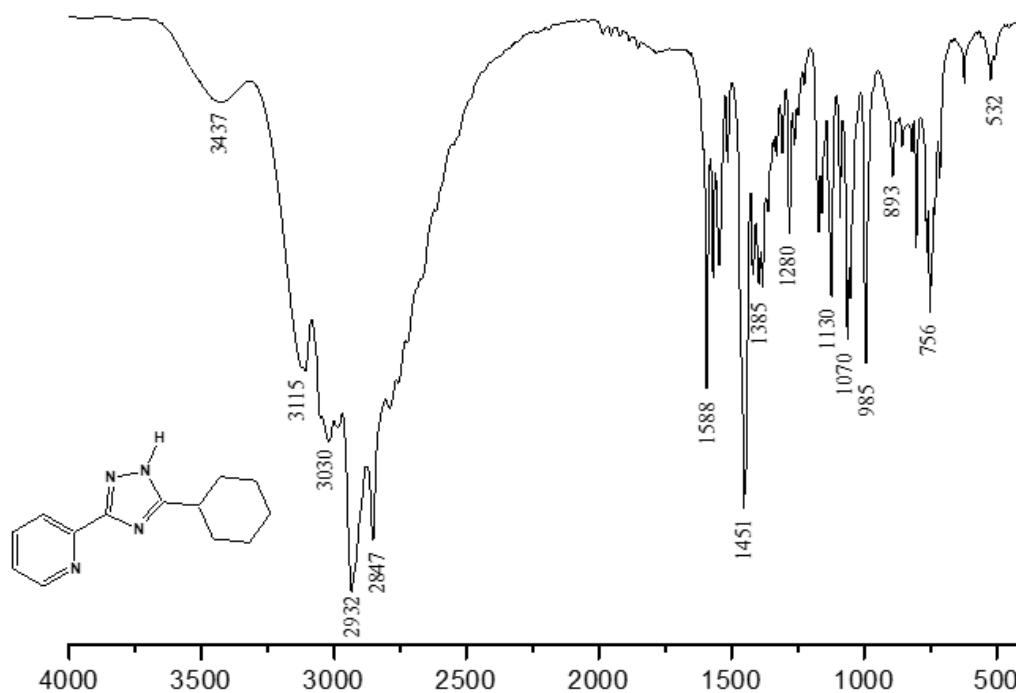


Рисунок Д88. ІЧ спектр  $HL^{13}$  записаний в таблетці KBr ( $cm^{-1}$ ).

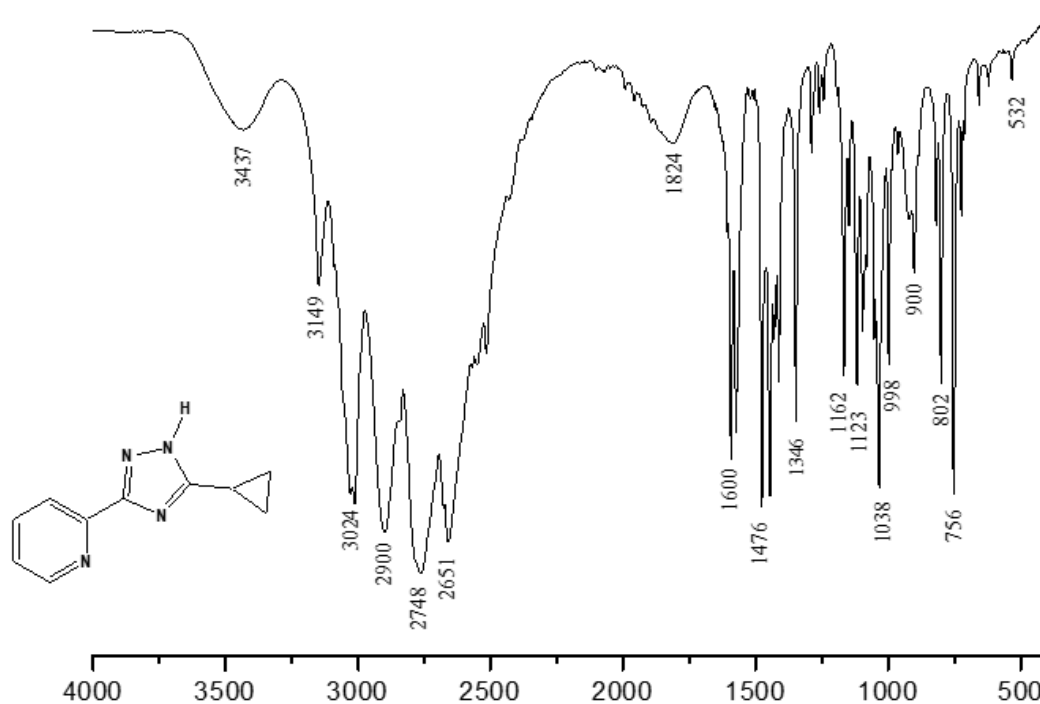


Рисунок Д89. ІЧ спектр  $HL^{c-Pr}$  записаний в таблетці KBr ( $cm^{-1}$ ).

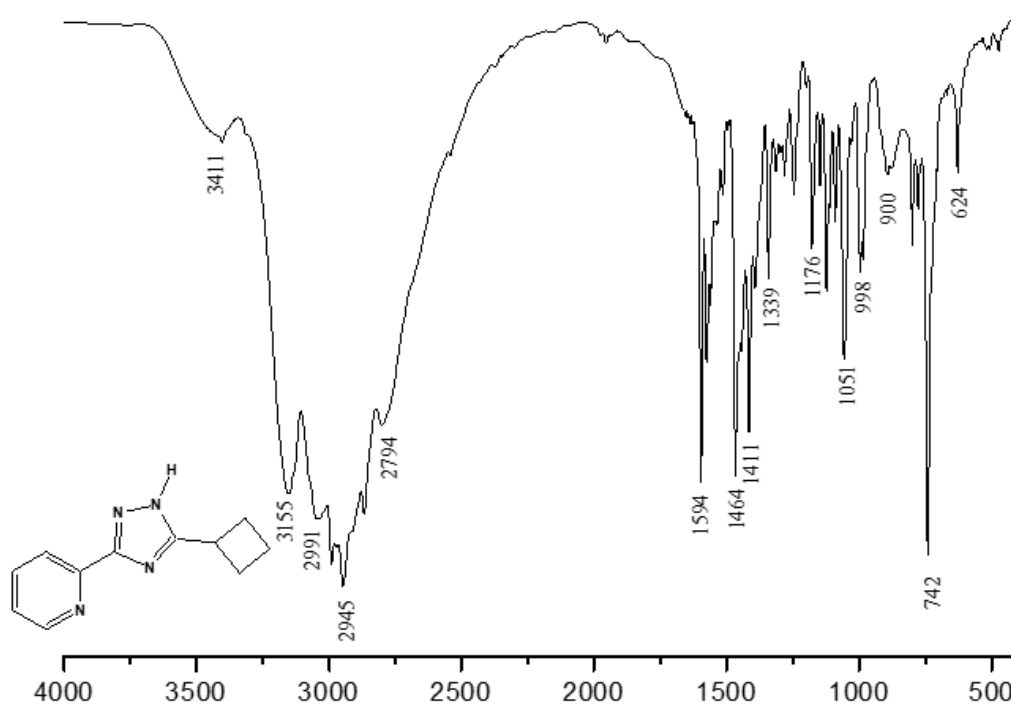


Рисунок Д90. ІЧ спектр  $\text{HL}^{\text{c-Bu}}$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

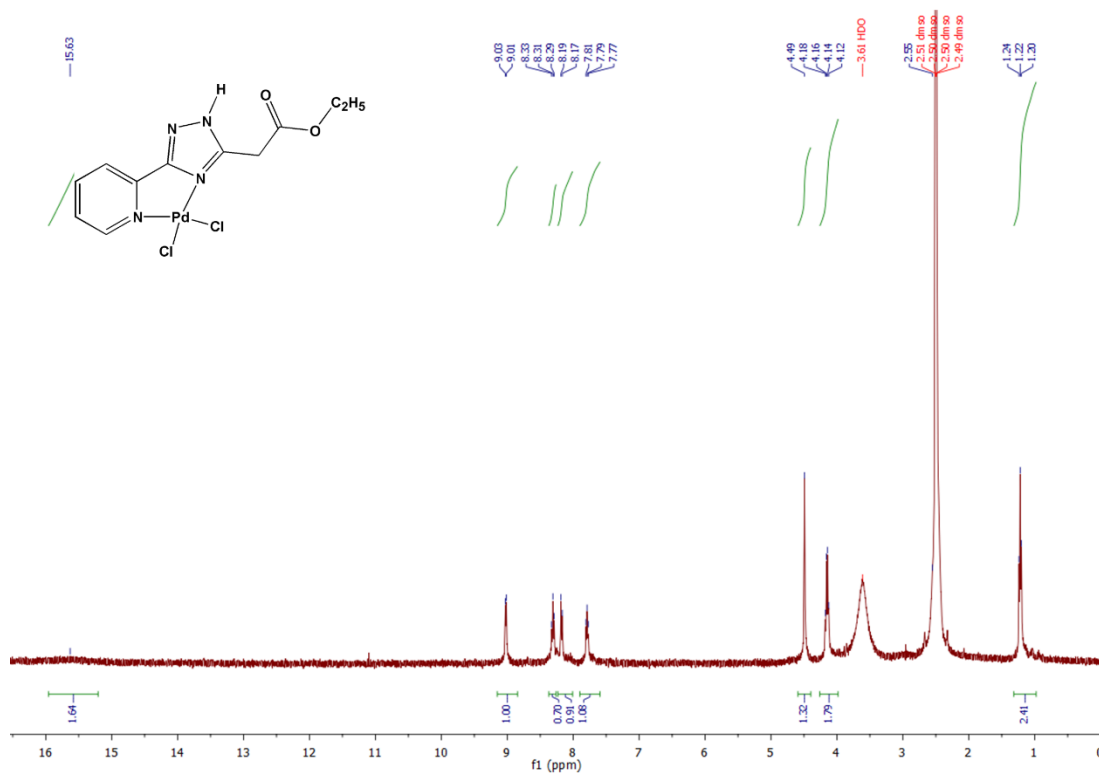


Рисунок Д91.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^2)\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMSO}-d_6$ .



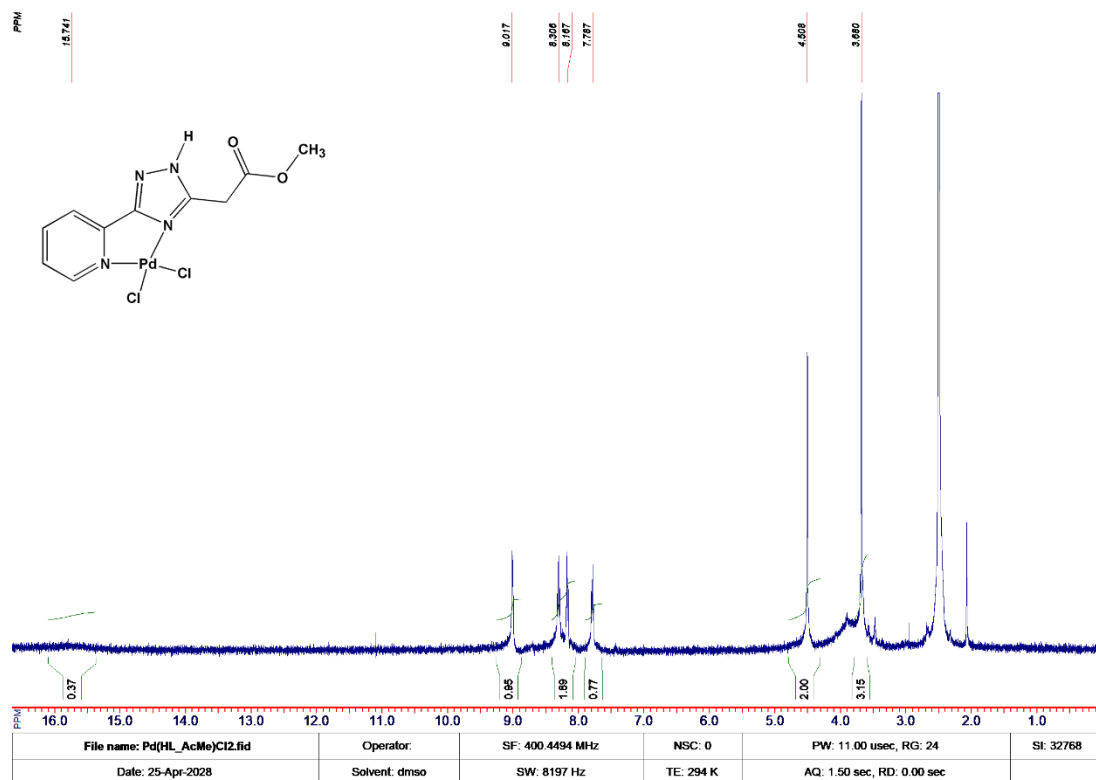


Рисунок Д94.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

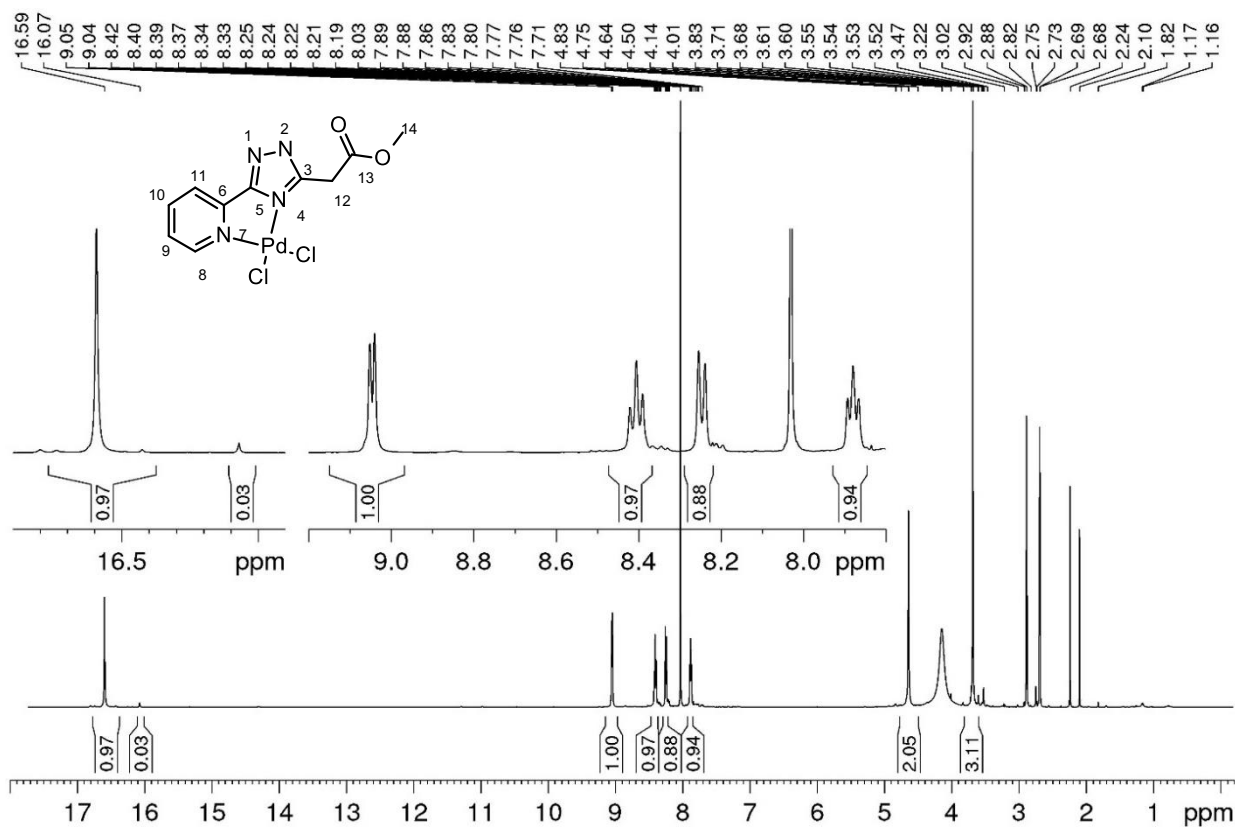


Рисунок Д95.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMF-d}_7$  при  $-60^\circ\text{C}$ .

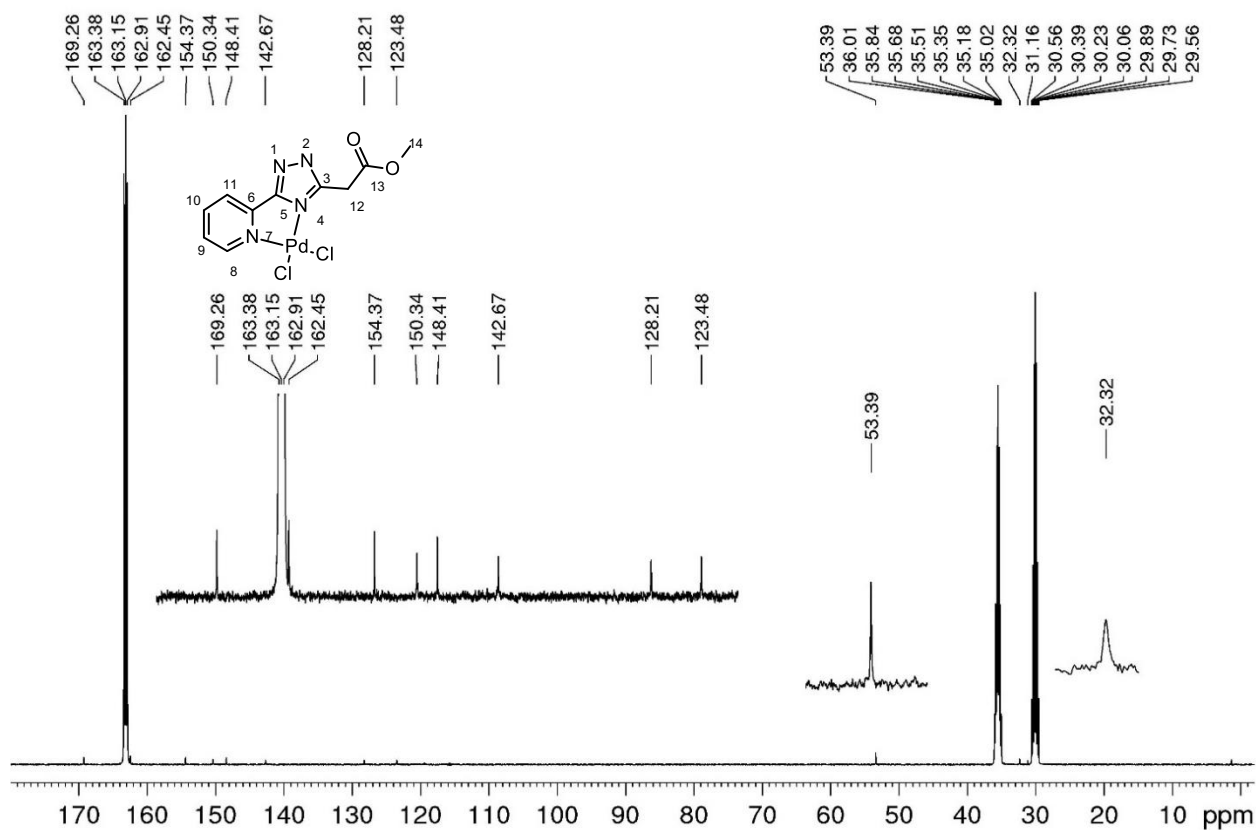


Рисунок Д96.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMF-d}_7$  при  $-60^\circ\text{C}$ .

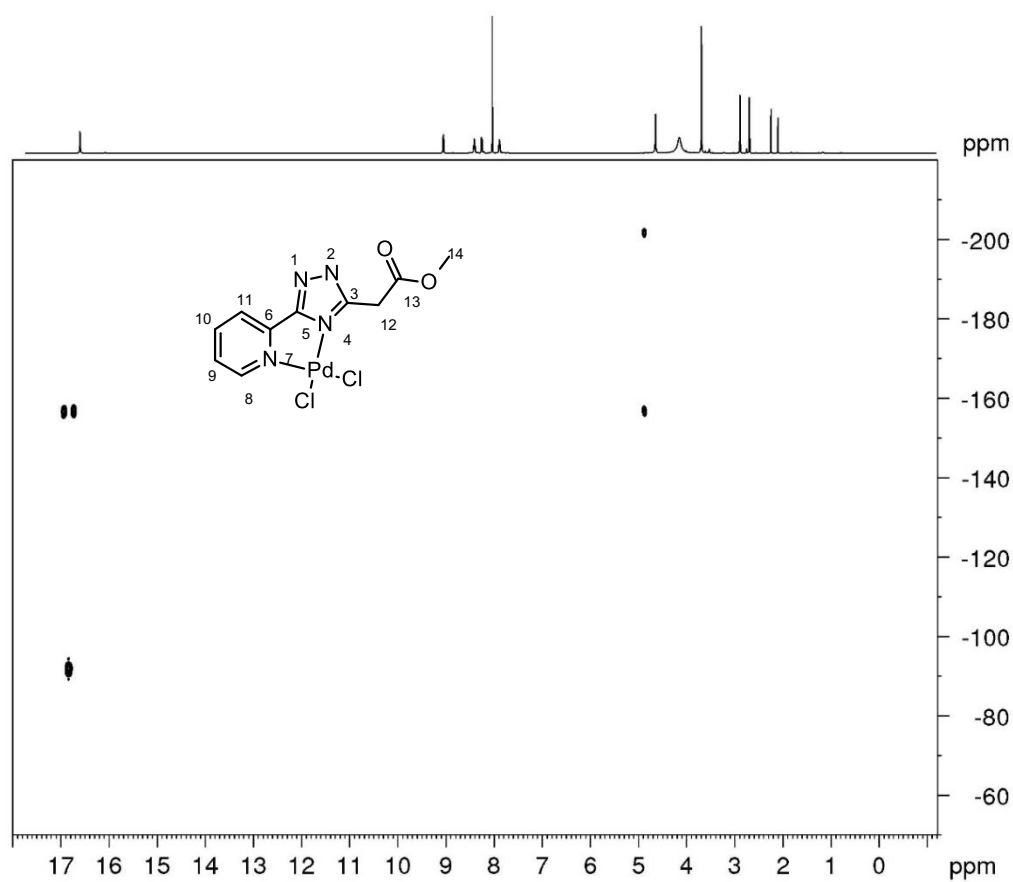


Рисунок Д97.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMF-d}_7$  при  $-60^\circ\text{C}$ .

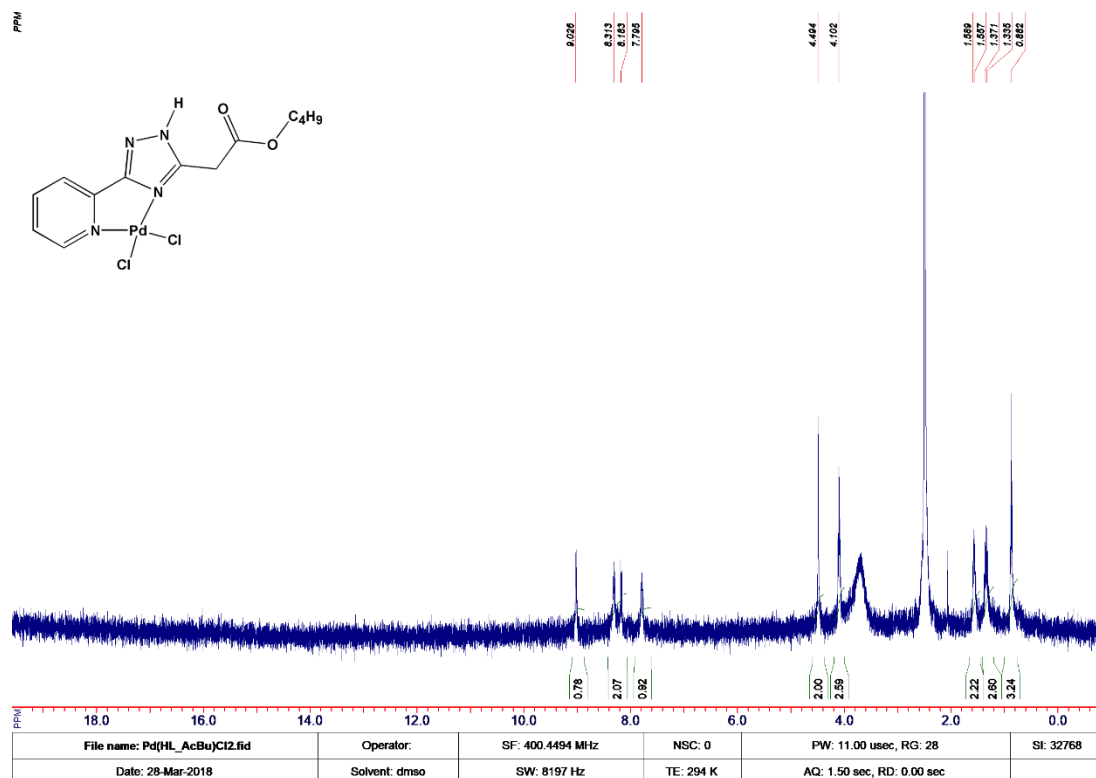


Рисунок Д98.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^6)\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

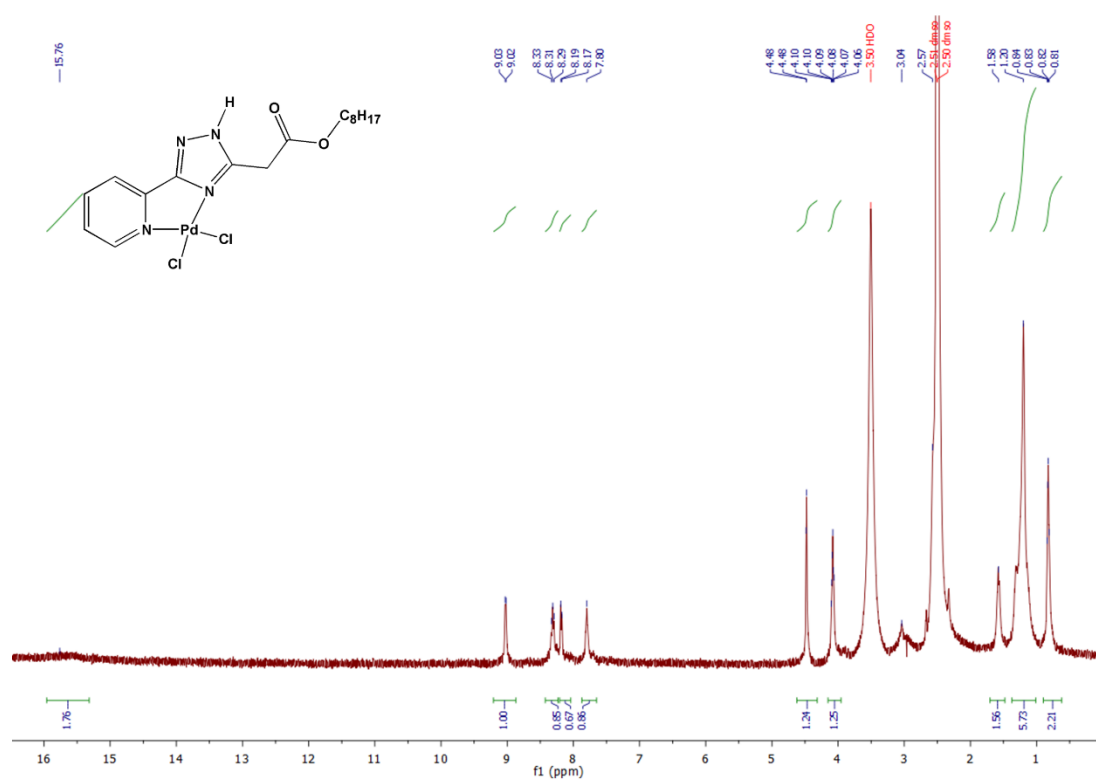


Рисунок Д99.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

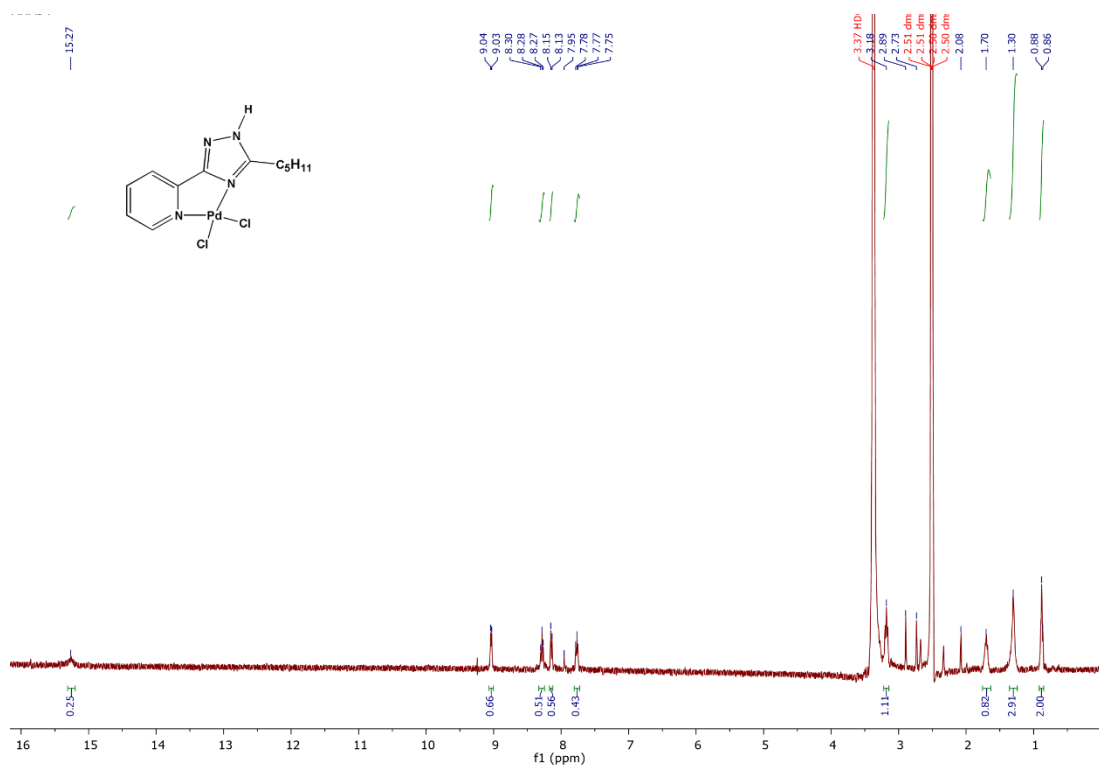


Рисунок Д100.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMSO-}d_6$ .

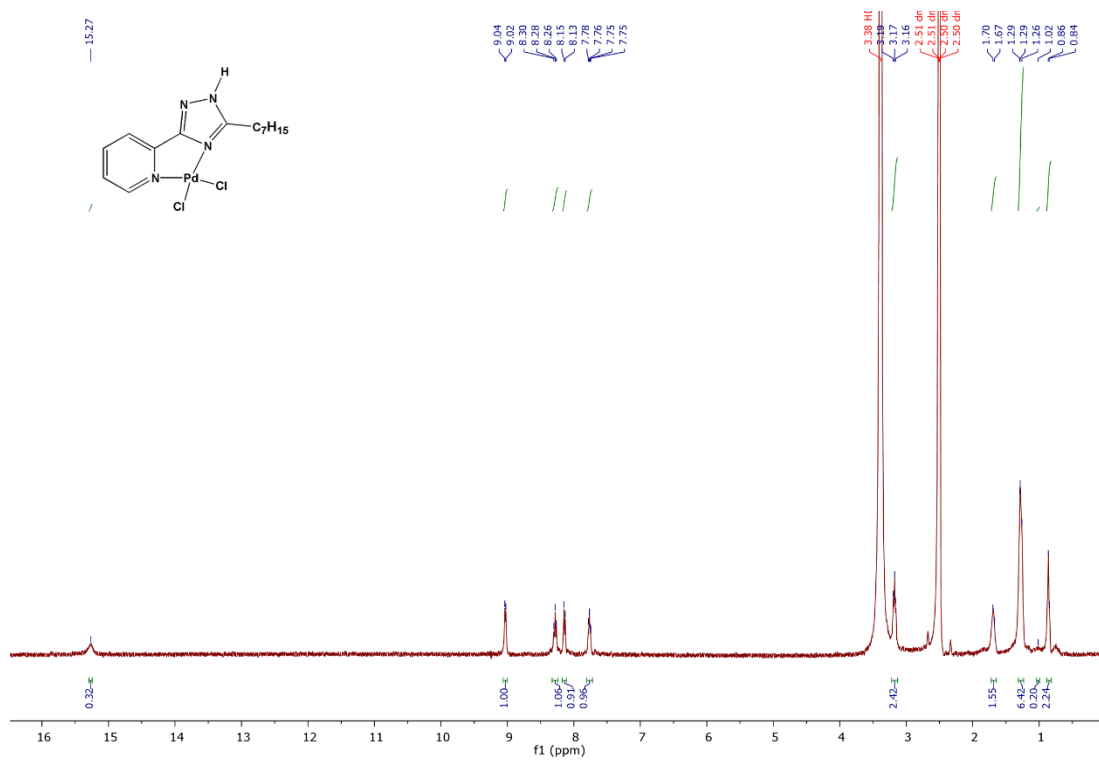


Рисунок Д101.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMSO-}d_6$ .

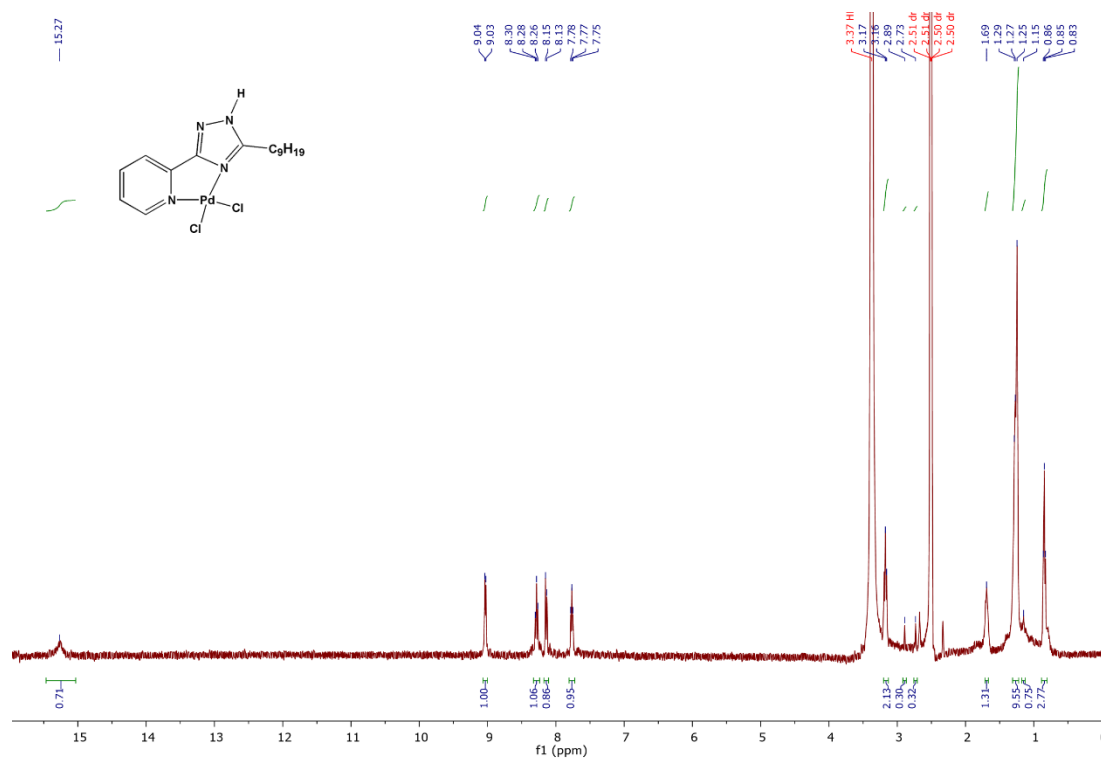


Рисунок Д102.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^{10})\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMSO-}d_6$ .

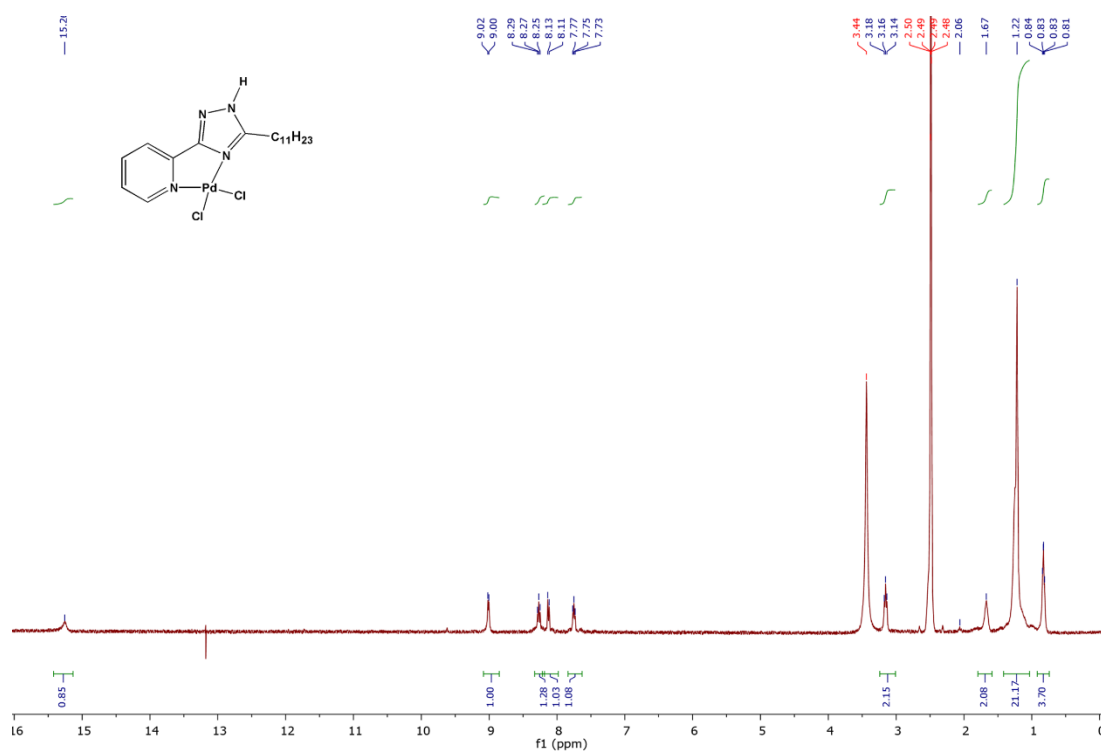


Рисунок Д103.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^{11})\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMSO-}d_6$ .

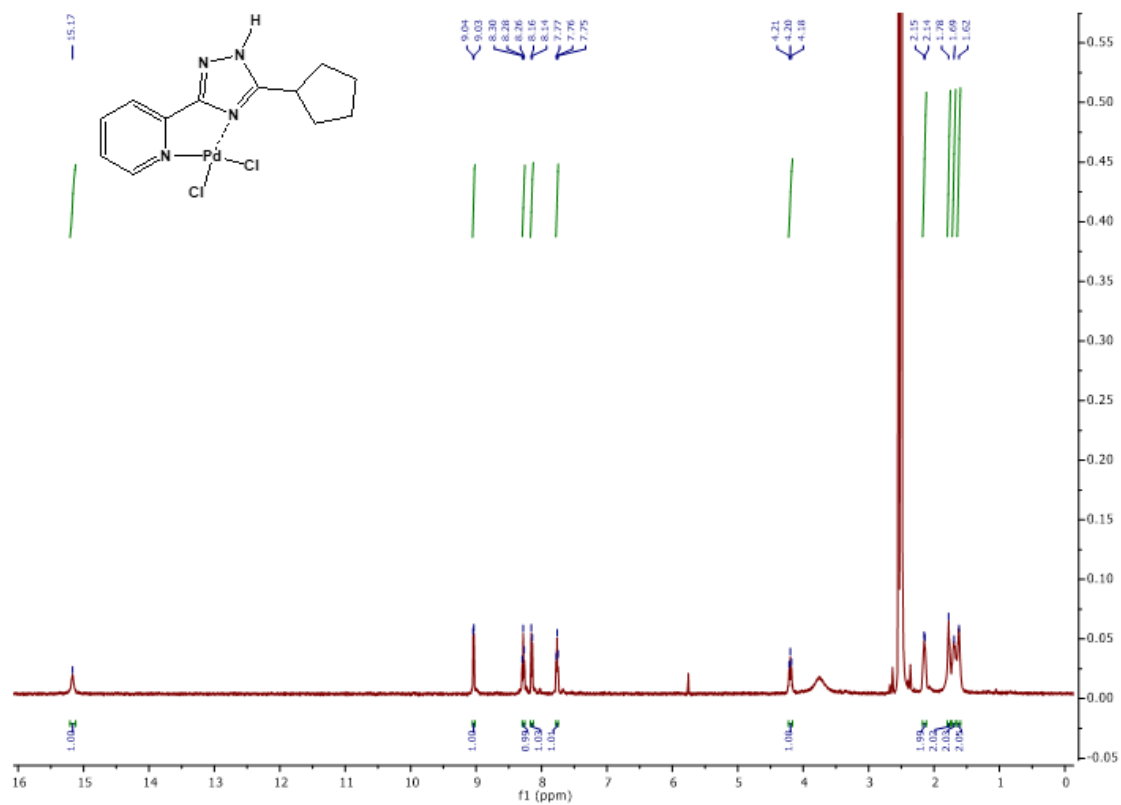


Рисунок Д104. <sup>1</sup>H ЯМР спектр Pd(HL<sup>12</sup>)Cl<sub>2</sub> записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

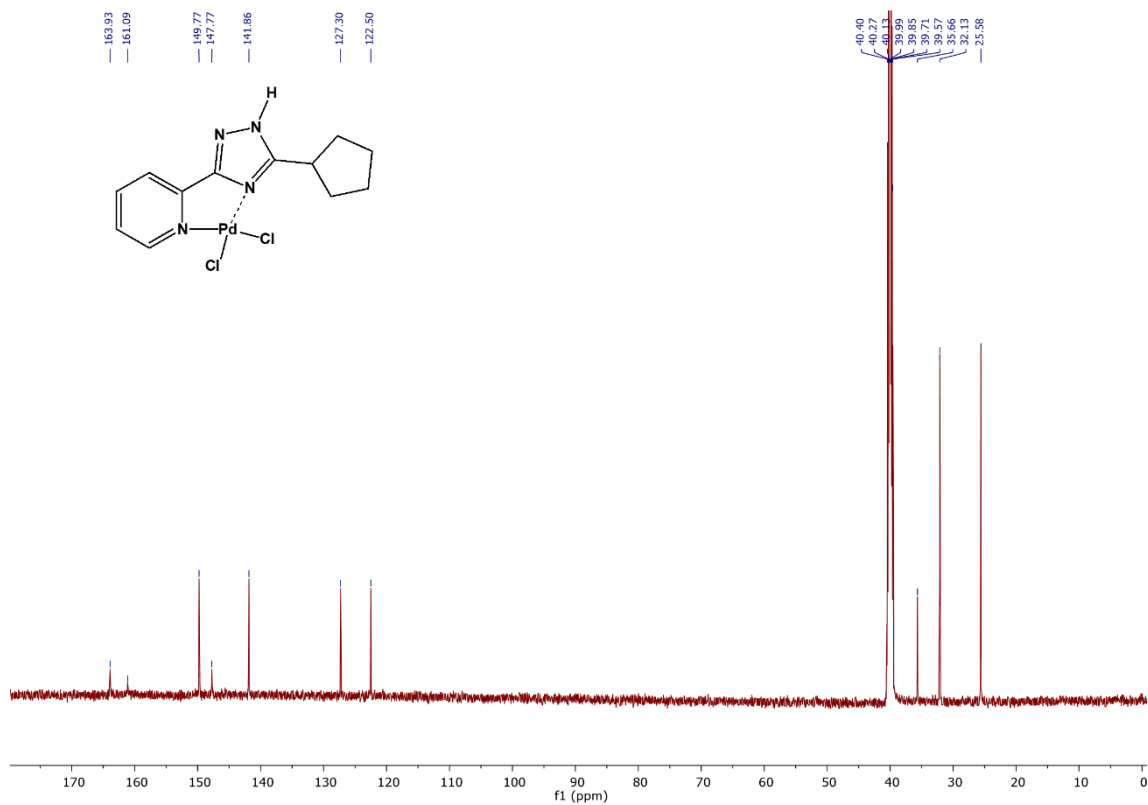


Рисунок Д105. <sup>13</sup>C ЯМР спектр Pd(HL<sup>12</sup>)Cl<sub>2</sub> записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

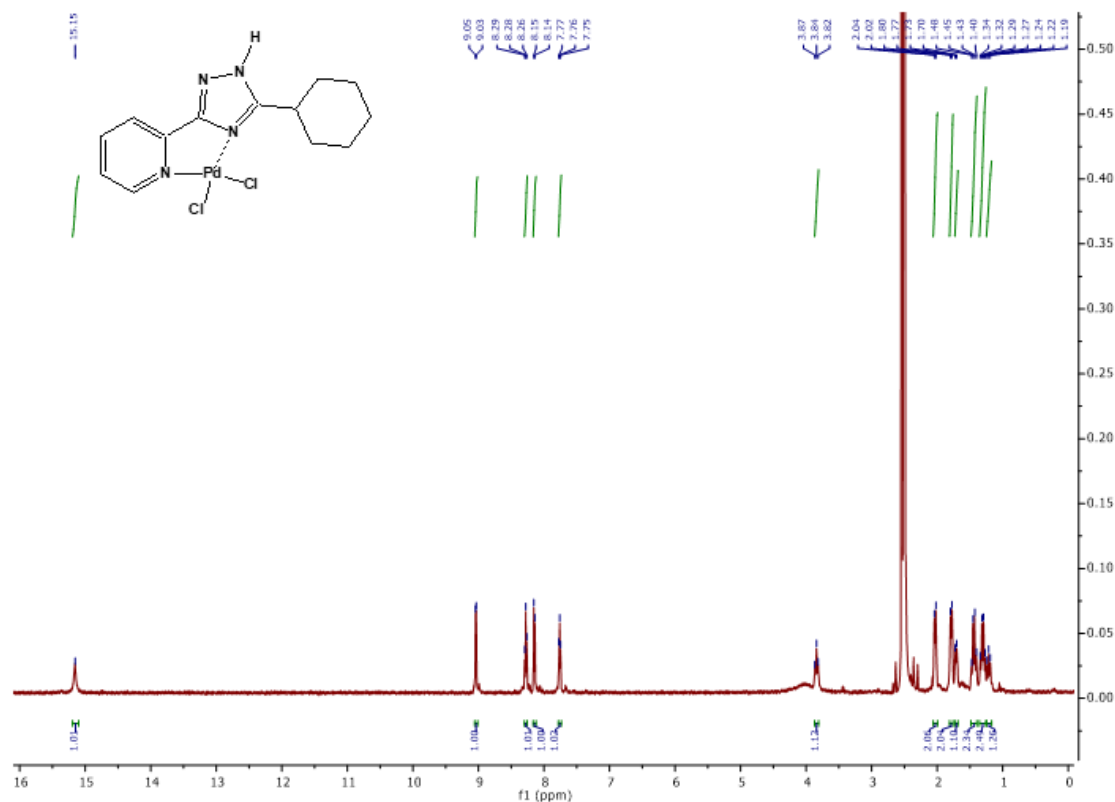


Рисунок Д106. <sup>1</sup>H ЯМР спектр Pd(HL<sup>13</sup>)Cl<sub>2</sub> записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

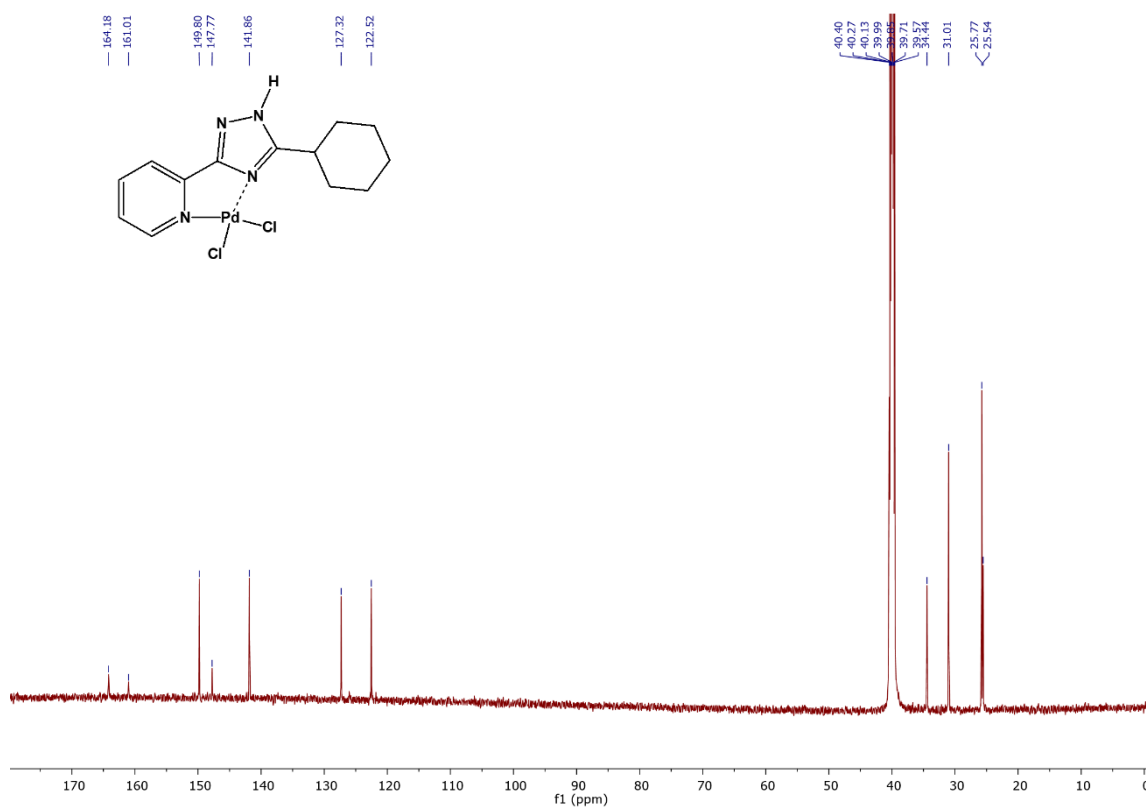


Рисунок Д107. <sup>13</sup>C ЯМР спектр Pd(HL<sup>13</sup>)Cl<sub>2</sub> записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

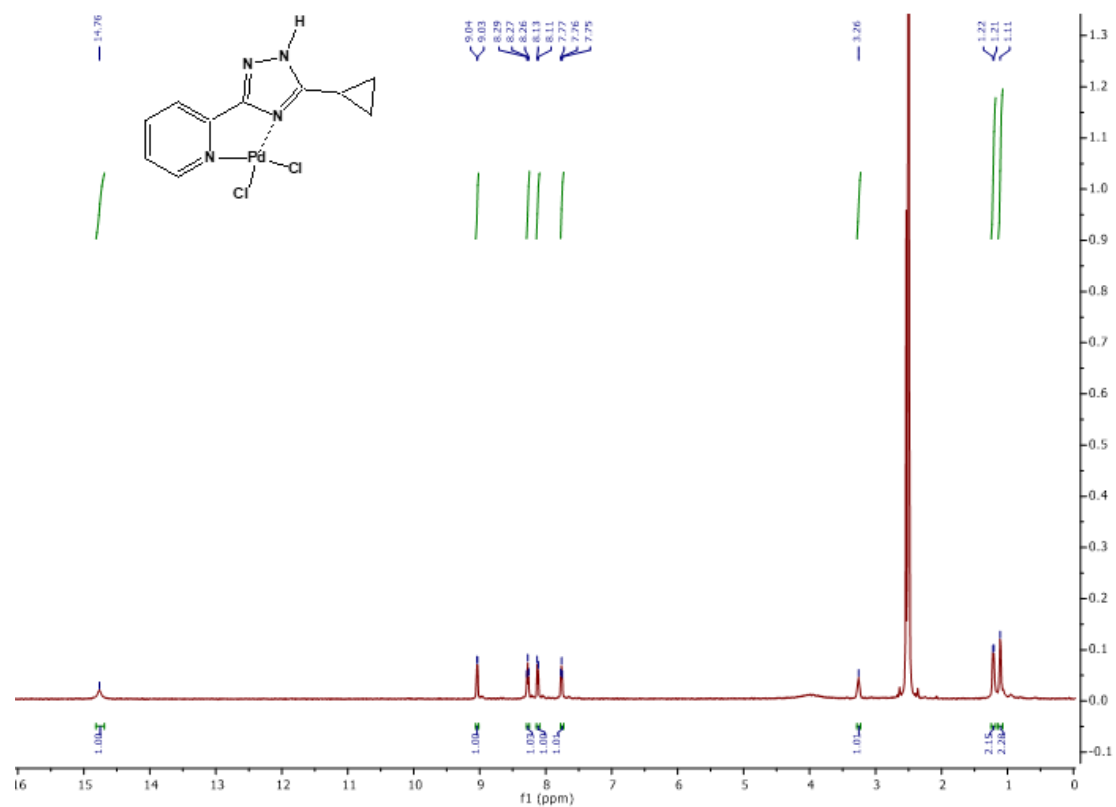


Рисунок Д108. <sup>1</sup>H ЯМР спектр Pd(HL<sup>c-Pr</sup>)Cl<sub>2</sub> записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

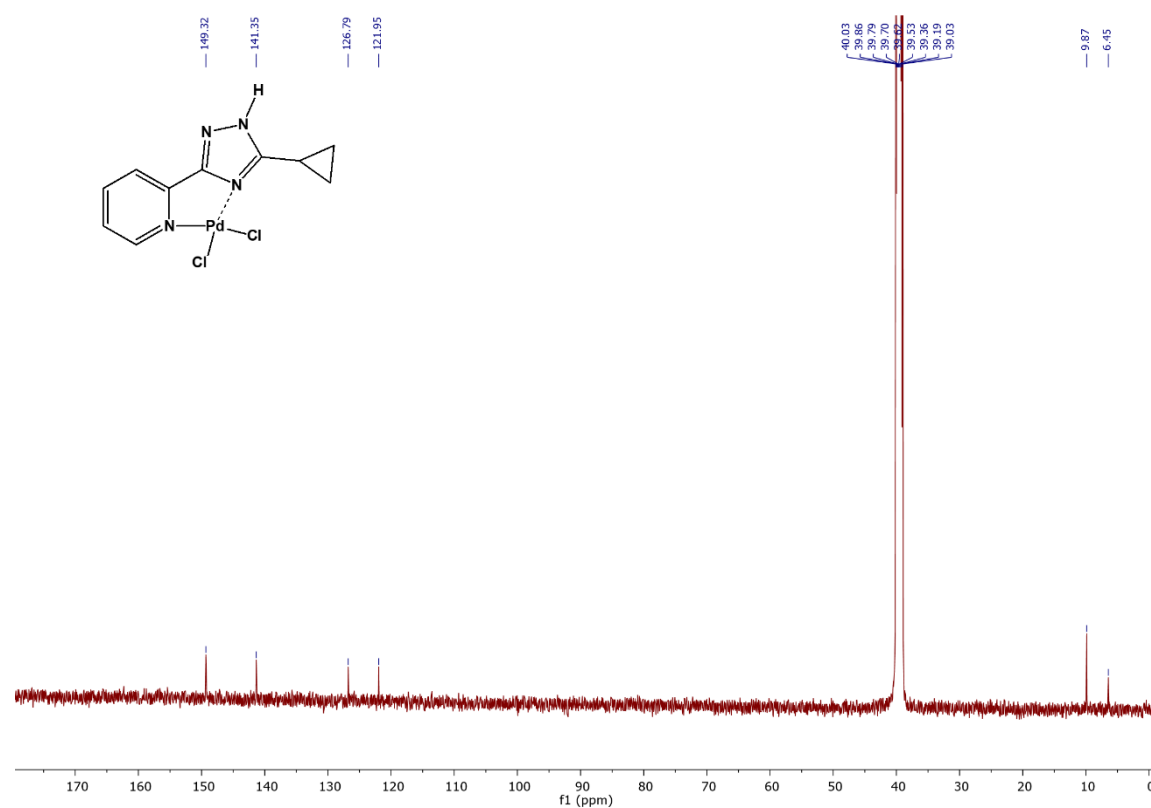


Рисунок Д109. <sup>13</sup>C ЯМР спектр Pd(HL<sup>c-Pr</sup>)Cl<sub>2</sub> записаний в DMSO-d<sub>6</sub>.

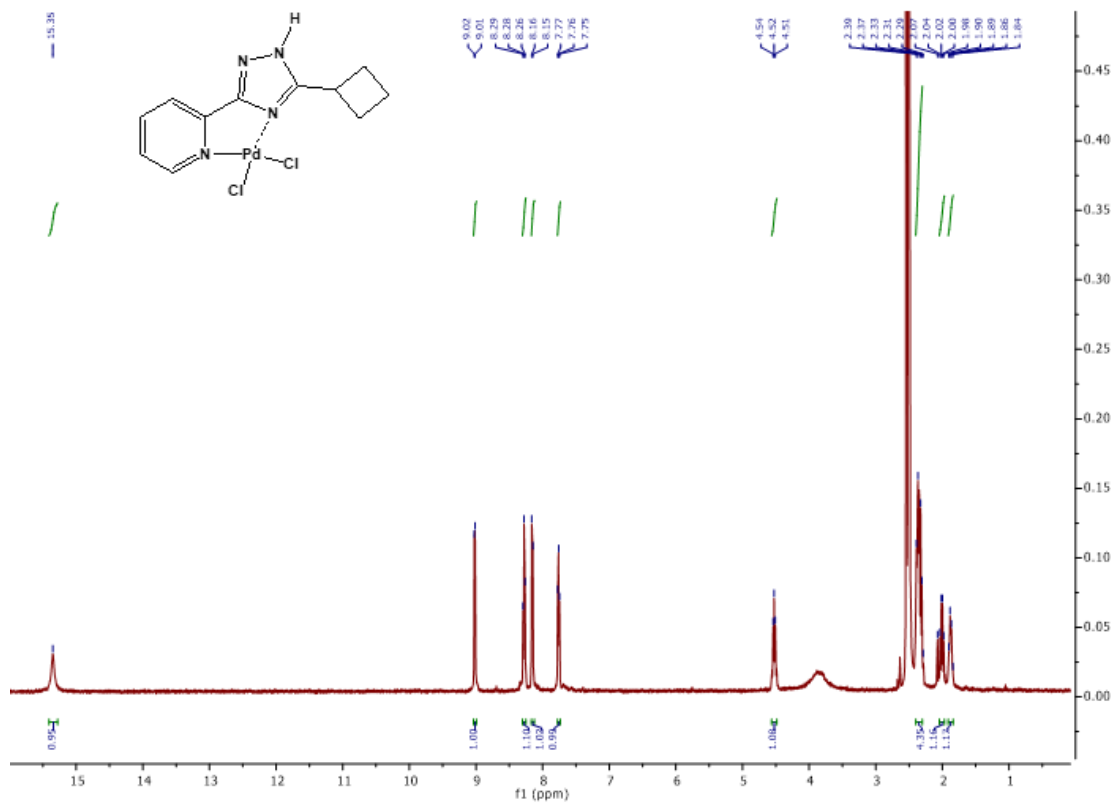


Рисунок Д110.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{c-Bu}})\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

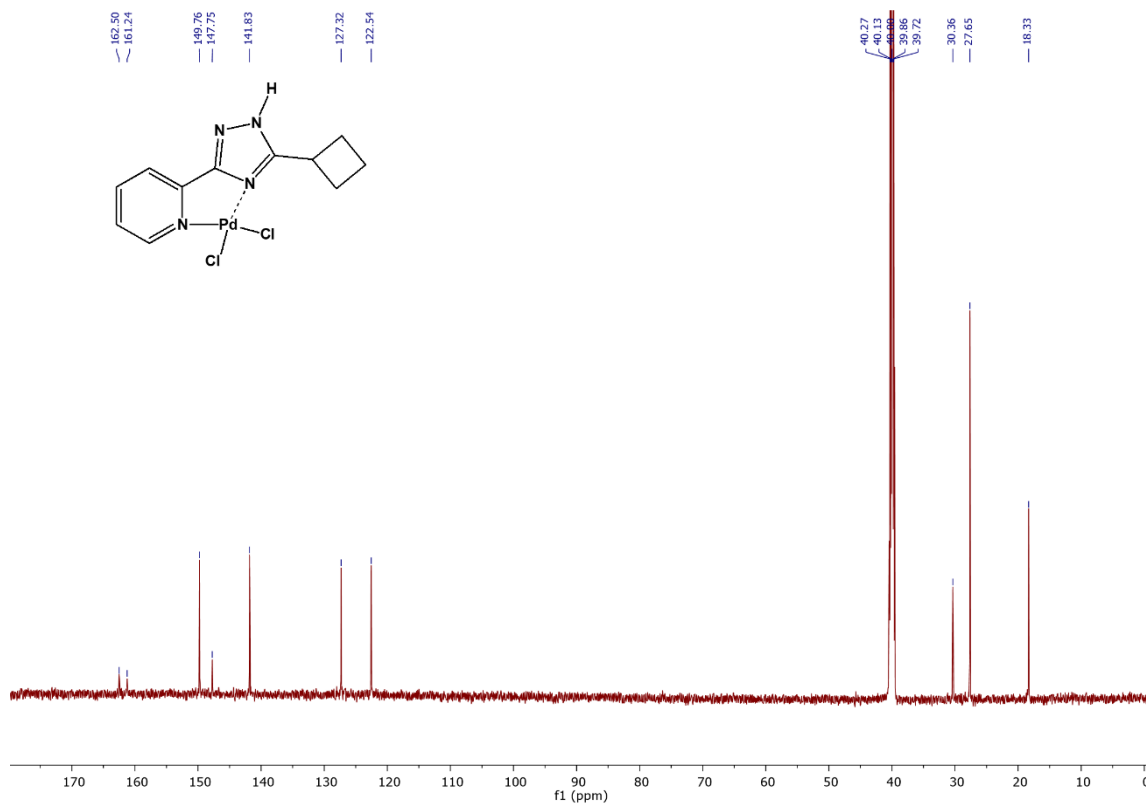


Рисунок Д111.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{c-Bu}})\text{Cl}_2$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

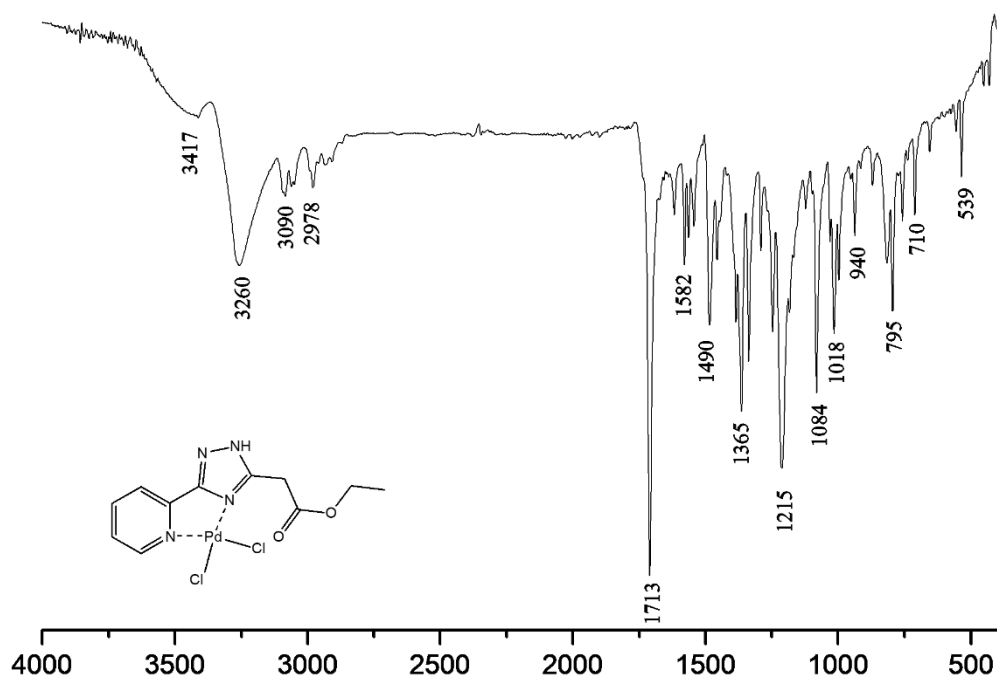


Рисунок Д112. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

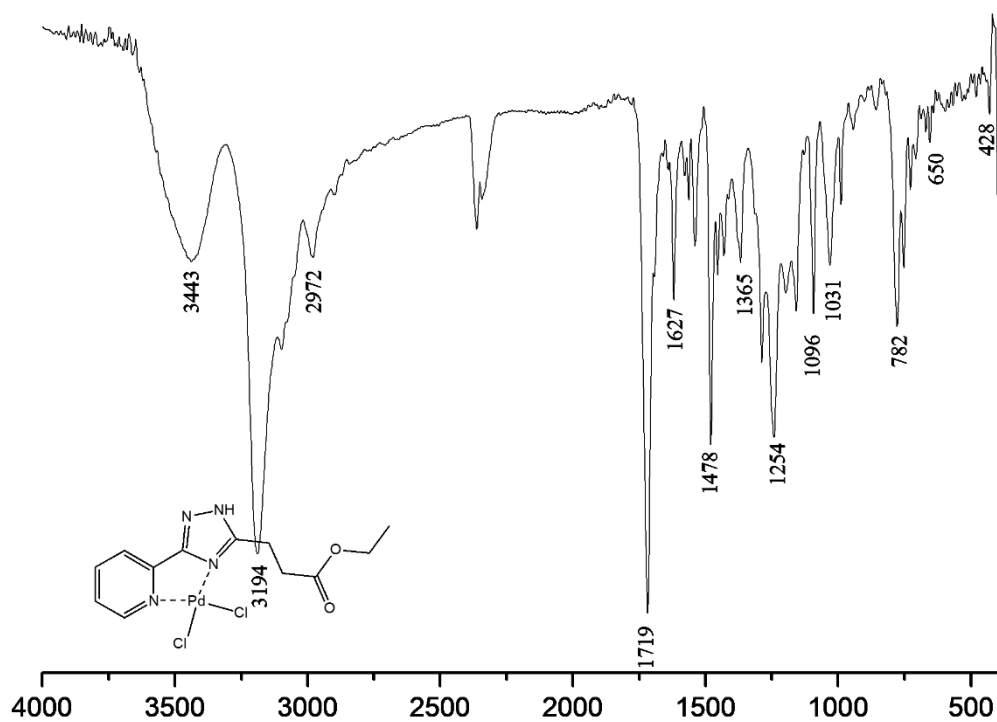


Рисунок Д113. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

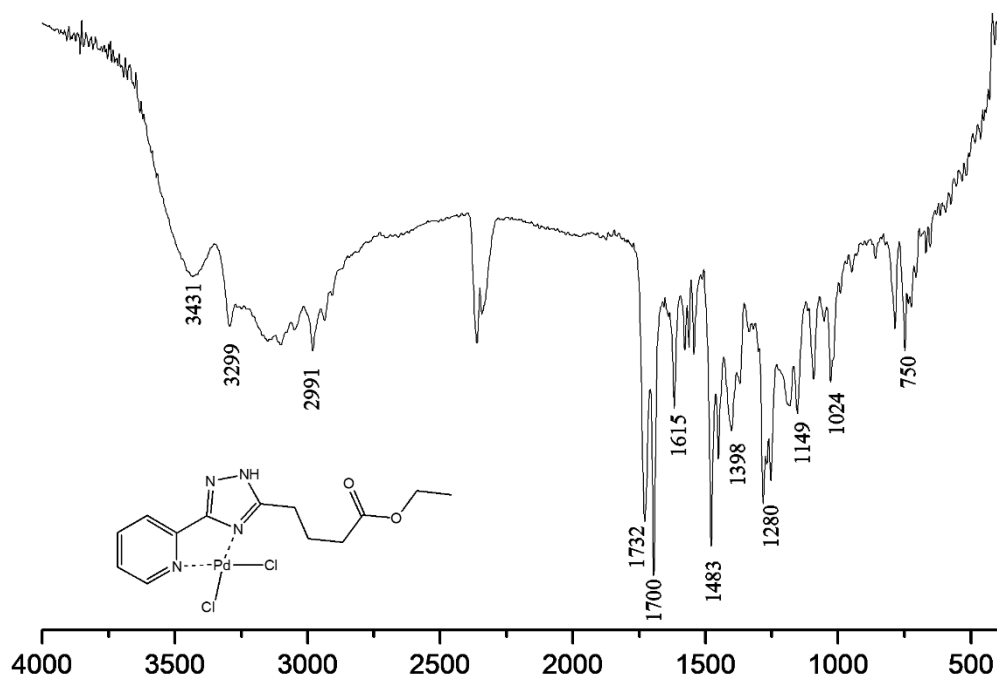


Рисунок Д114. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

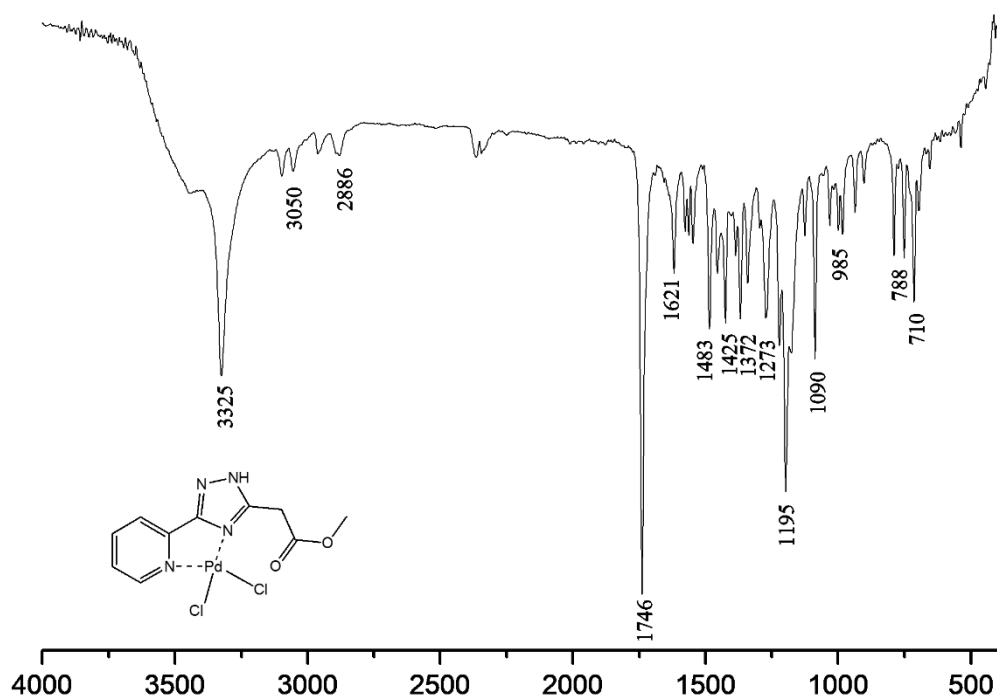


Рисунок Д115. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^5)\text{Cl}_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

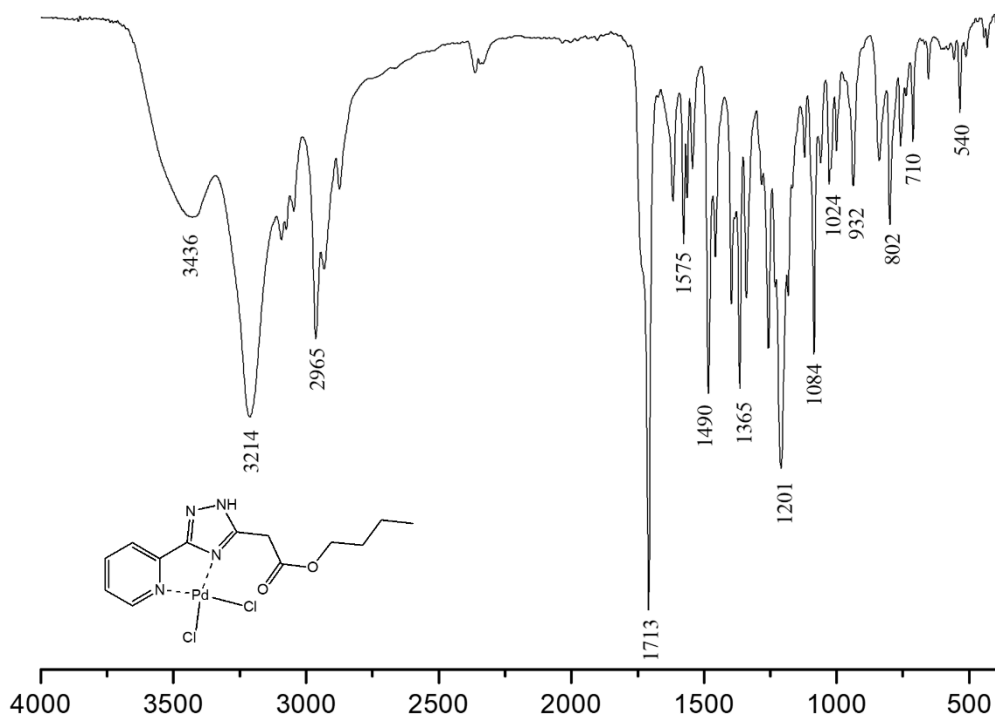


Рисунок Д116. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^6)\text{Cl}_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

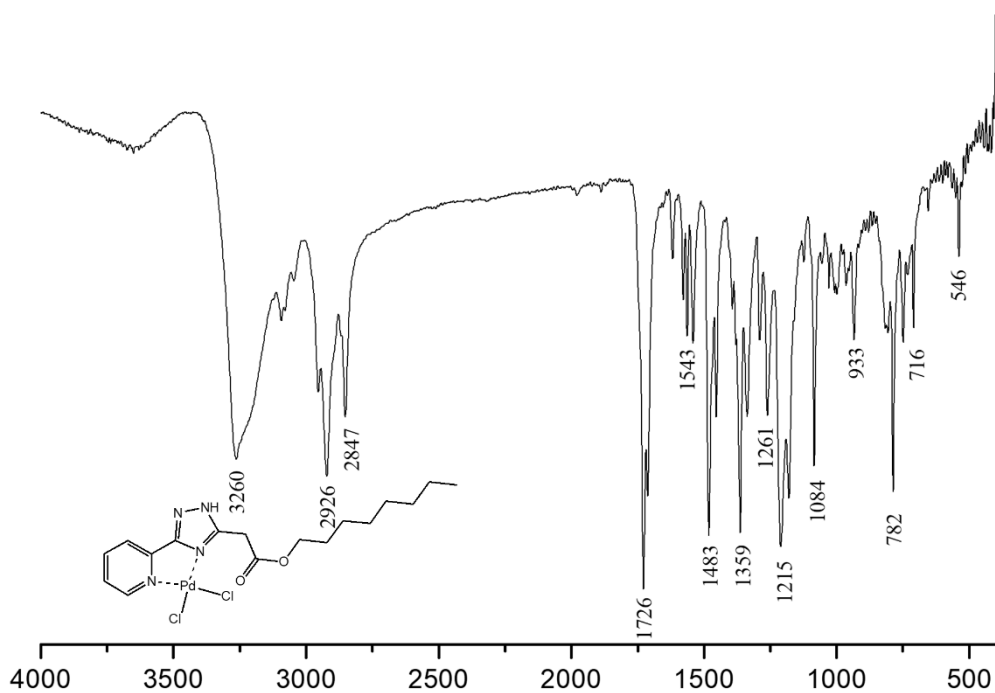


Рисунок Д117. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

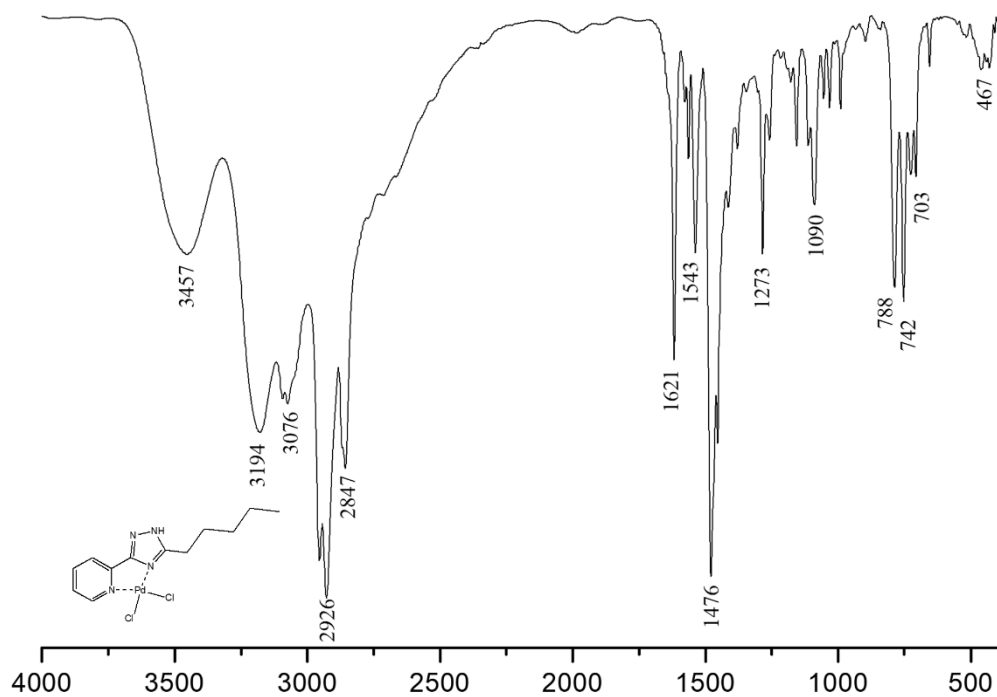


Рисунок Д118. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^8)\text{Cl}_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

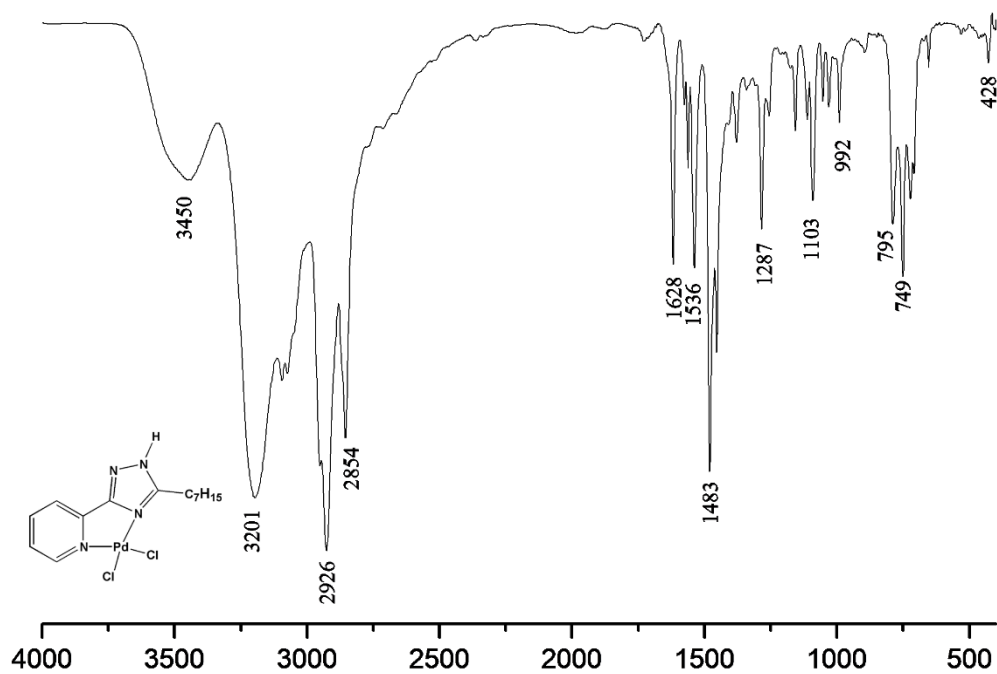
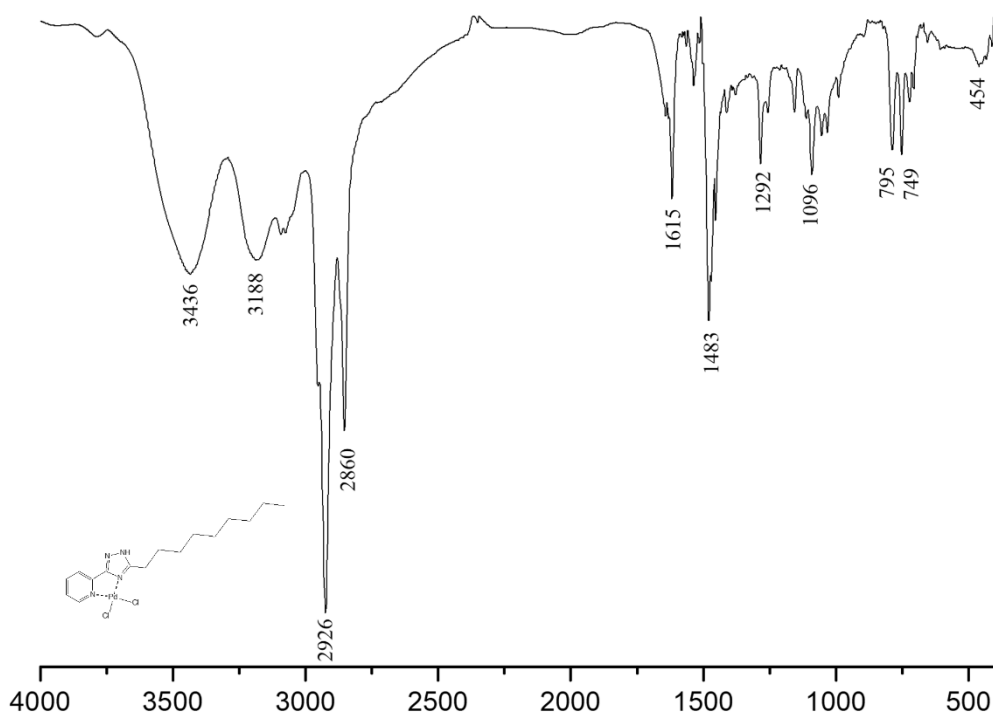
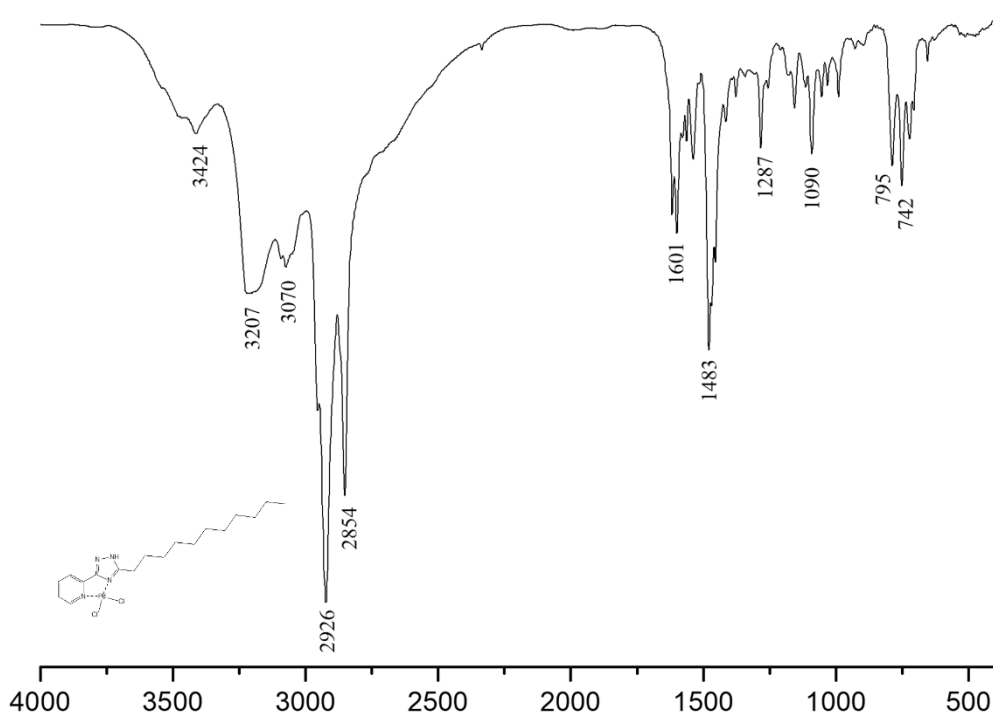


Рисунок Д119. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).



**Рисунок Д120.** ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^{10})\text{Cl}_2$  записаний в таблетці КВг ( $\text{cm}^{-1}$ ).



**Рисунок Д121.** ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^{11})\text{Cl}_2$  записаний в таблетці КВг ( $\text{cm}^{-1}$ ).

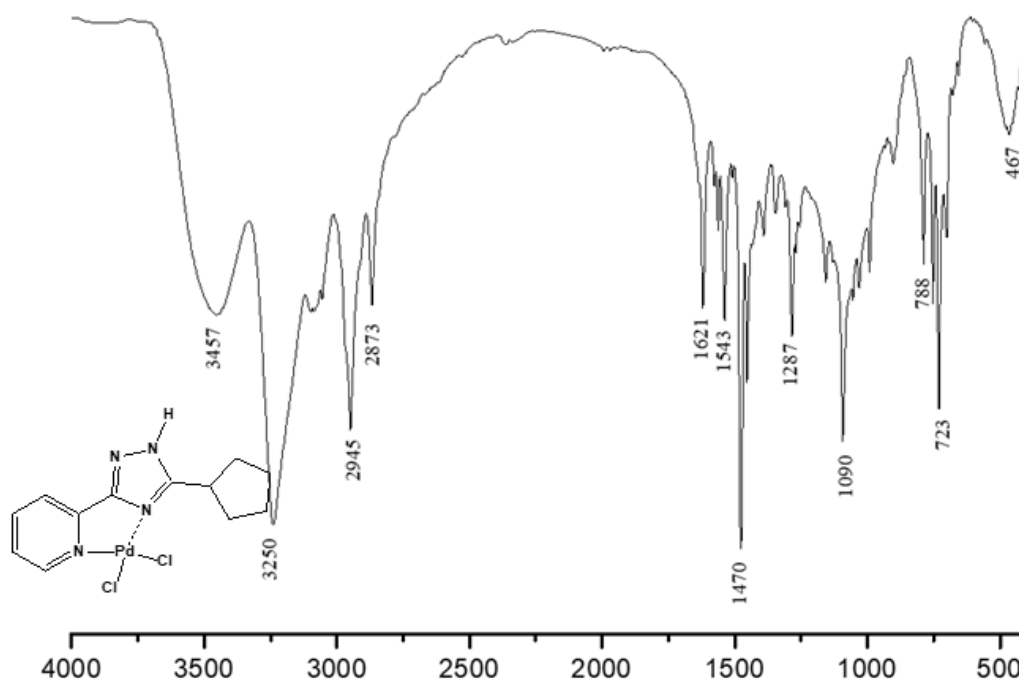


Рисунок Д122. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

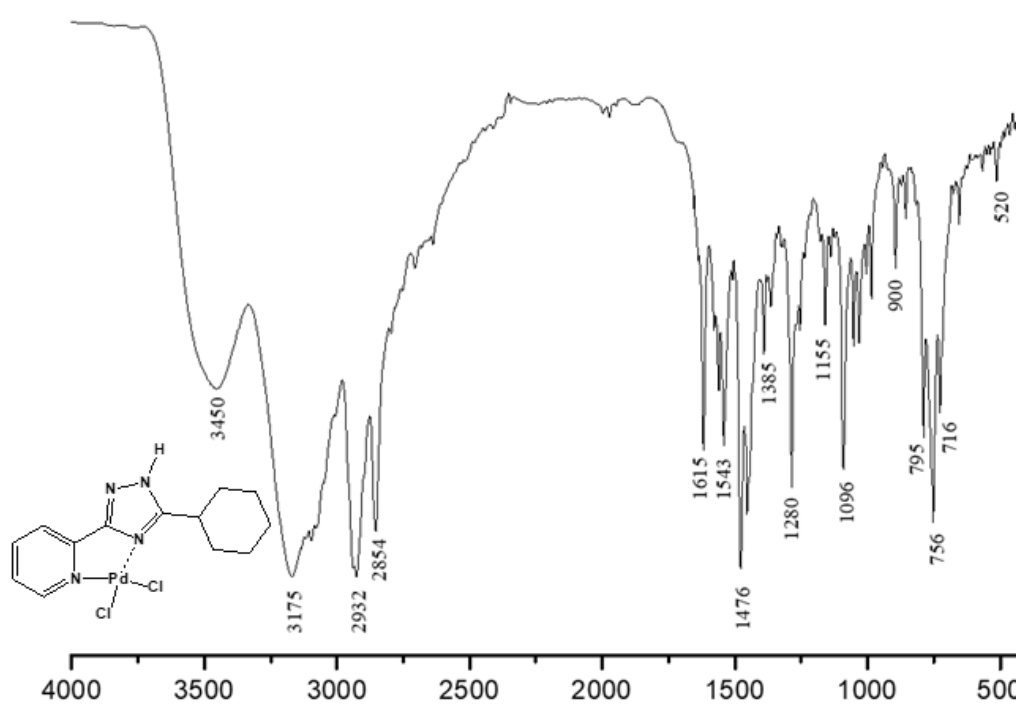


Рисунок Д123. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{HL}^{13})\text{Cl}_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Таблиця Д124. Довжини зав'язків (Å) та кути (°)  $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{c-Pr}})\text{Cl}_2$  and  $\text{Pd}(\text{HL}^{\text{c-Bu}})\text{Cl}_2$ 

$\text{Pd}(\text{HL}^{\text{c-Pr}})\text{Cl}_2$		$\text{Pd}(\text{HL}^{\text{c-Bu}})\text{Cl}_2$	
Довжини зв'язків, Å		Довжини зв'язків, Å	
Pd1-Cl1	2.2790(6)	Pd1-Cl1	2.2909(7)
Pd1-Cl2	2.2898(6)	Pd1-Cl2	2.2874(8)
Pd1-N1	2.0293(19)	Pd1-N1	2.031(2)
Pd1-N4	2.053(2)	Pd1-N4	2.047(2)
N1-C6	1.364(3)	N1-C6	1.363(3)
N1-C7	1.343(3)	N1-C7	1.331(4)
N2-N3	1.363(3)	N2-N3	1.359(4)
N2-C7	1.338(3)	N2-C7	1.330(4)
N3-C6	1.310(3)	N3-C6	1.314(4)
N4-C1	1.344(3)	N4-C1	1.329(4)
N4-C5	1.354(3)	N4-C5	1.352(4)
C2-C1	1.377(3)	C1-C2	1.381(4)
C3-C2	1.380(4)	C2-C3	1.374(5)
C4-C3	1.383(3)	C3-C4	1.367(4)
C4-C5	1.380(3)	C4-C5	1.379(4)
C6-C5	1.452(3)	C5-C6	1.454(4)
		C7-C8	1.479(4)
		C8-C9	1.533(4)
		C8-C11	1.525(4)
		C9-C10	1.516(5)
		C10-C11	1.525(5)
Кути, °			
Cl1-Pd1-Cl2	89.03(2)	Cl2-Pd1-Cl1	89.39(3)
N4-Pd1-Cl2	93.90(6)	N1-Pd1-Cl1	96.52(6)

N4-Pd1-C11	176.92(5)	N1-Pd1-C12	174.01(6)
N1-Pd1-C12	173.97(6)	N1-Pd1-N4	80.64(9)
N1-Pd1-C11	95.98(6)	N4-Pd1-C11	175.75(6)
N1-Pd1-N4	81.04(8)	N4-Pd1-C12	93.40(7)
O1-S1-C11	105.77(14)	C6-N1-Pd1	112.30(18)
O1-S1-C12	105.03(14)	C7-N1-Pd1	142.77(19)
C11-S1-C12	99.17(18)	C7-N1-C6	104.9(2)
C5-N4-Pd1	114.40(16)	C7-N2-N3	112.9(2)
C1-N4-Pd1	127.41(17)	C6-N3-N2	101.3(2)
C1-N4-C5	118.2(2)	C1-N4-Pd1	126.0(2)
C6-N1-Pd1	112.01(15)	C1-N4-C5	118.7(2)
C7-N1-Pd1	143.30(17)	C5-N4-Pd1	115.24(18)
C7-N1-C6	104.47(19)	N4-C1-C2	122.4(3)
C7-N2-N3	112.2(2)	C3-C2-C1	118.6(3)
C6-N3-N2	101.97(19)	C4-C3-C2	119.6(3)
N1-C6-C5	118.7(2)	C3-C4-C5	119.2(3)
N3-C6-N1	114.3(2)	N4-C5-C4	121.4(3)
N3-C6-C5	127.0(2)	N4-C5-C6	113.1(2)
N1-C7-C8	128.6(2)	C4-C5-C6	125.4(3)
N2-C7-N1	107.0(2)	N1-C6-C5	118.7(2)
N2-C7-C8	124.3(2)	N3-C6-N1	114.0(3)
C7-C8-C9	119.4(2)	N3-C6-C5	127.3(3)
C7-C8-C10	119.6(2)	N1-C7-C8	127.5(3)
C9-C8-C10	58.85(18)	N2-C7-N1	106.9(2)
C5-C4-C3	119.0(2)	N2-C7-C8	125.6(3)
C2-C3-C4	118.6(2)	C7-C8-C9	121.2(3)
C10-C9-C8	60.84(18)	C7-C8-C11	119.8(3)
C9-C10-C8	60.31(17)	C11-C8-C9	87.0(3)

N4-C5-C6	113.7(2)	C10-C9-C8	89.2(3)
N4-C5-C4	122.4(2)	C9-C10-C11	87.6(3)
C4-C5-C6	123.9(2)	C10-C11-C8	89.1(3)
C1-C2-C3	119.9(2)		
N4-C1-C2	122.0(2)		

**Таблиця Д125.** Довжини зав'язків (Å) та кути (°)  $\text{Pd}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2$ .

Довжини зав'язків		Кути	
Pd1—C11	2.2811 (11)	C11—Pd1—C12	89.29 (4)
Pd1—C12	2.2837 (10)	N1—Pd1—C11	177.27 (9)
Pd1—N1	2.061 (3)	N1—Pd1—C12	93.27 (9)
Pd1—N2	2.038 (3)	N2—Pd1—C11	96.18 (9)
N1—C1	1.348 (5)	N2—Pd1—C12	174.47 (9)
N1—C5	1.352 (5)	N2—Pd1—N1	81.25 (12)
N2—C6	1.374 (5)	C1—N1—Pd1	126.8 (3)
N2—C7	1.334 (4)	C1—N1—C5	118.3 (4)
N3—N4	1.358 (4)	C5—N1—Pd1	115.0 (2)
N3—C6	1.312 (5)	C6—N2—Pd1	111.2 (2)
N4—C7	1.328 (5)	C7—N2—Pd1	144.6 (3)
C1—C2	1.376 (6)	C7—N2—C6	104.2 (3)
C2—C3	1.376 (6)	C6—N3—N4	102.1 (3)
C3—C4	1.375 (6)	C7—N4—N3	112.2 (3)
C4—C5	1.373 (5)	N1—C1—C2	121.4 (4)
C5—C6	1.462 (5)	C1—C2—C3	119.8 (4)
C7—C8	1.487 (5)	C4—C3—C2	119.2 (4)
C8—C9	1.522 (5)	C5—C4—C3	118.7 (4)
C8—C12	1.528 (6)	C10—C9—C8	103.5 (4)
C9—H9A	0.9700	C11—C10—C9	106.1 (4)
C9—H9B	0.9700	C10—C11—C12	108.0 (4)
C9—C10	1.511 (6)	C13—N5—C14	120.0 (4)
C10—C11	1.487 (7)	C13—N5—C15	122.3 (4)
C11—C12	1.514 (7)	C14—N5—C15	117.7 (4)
O1—C13	1.225 (6)	O1—C13—N5	125.2 (5)
N5—C13	1.308 (5)		
N5—C14	1.440 (6)		
N5—C15	1.444 (6)		

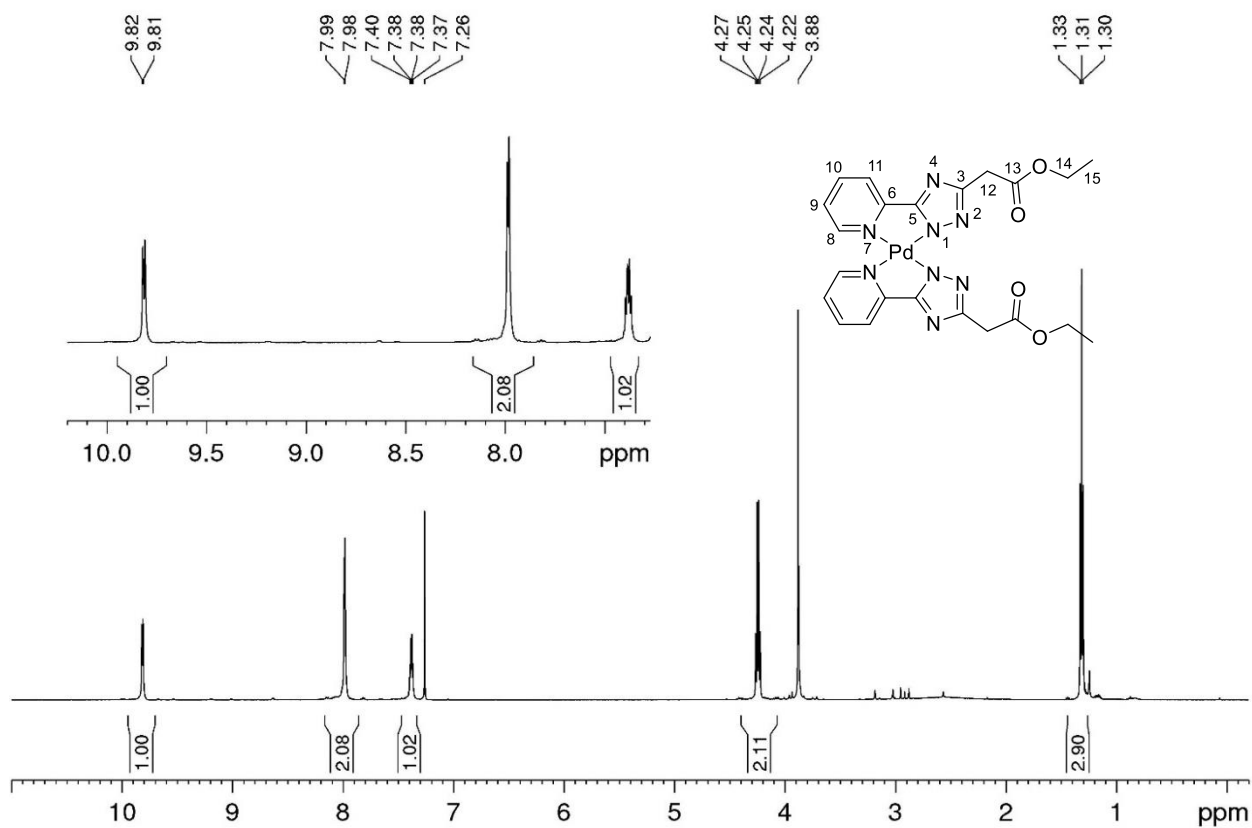


Рисунок Д126.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^1)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

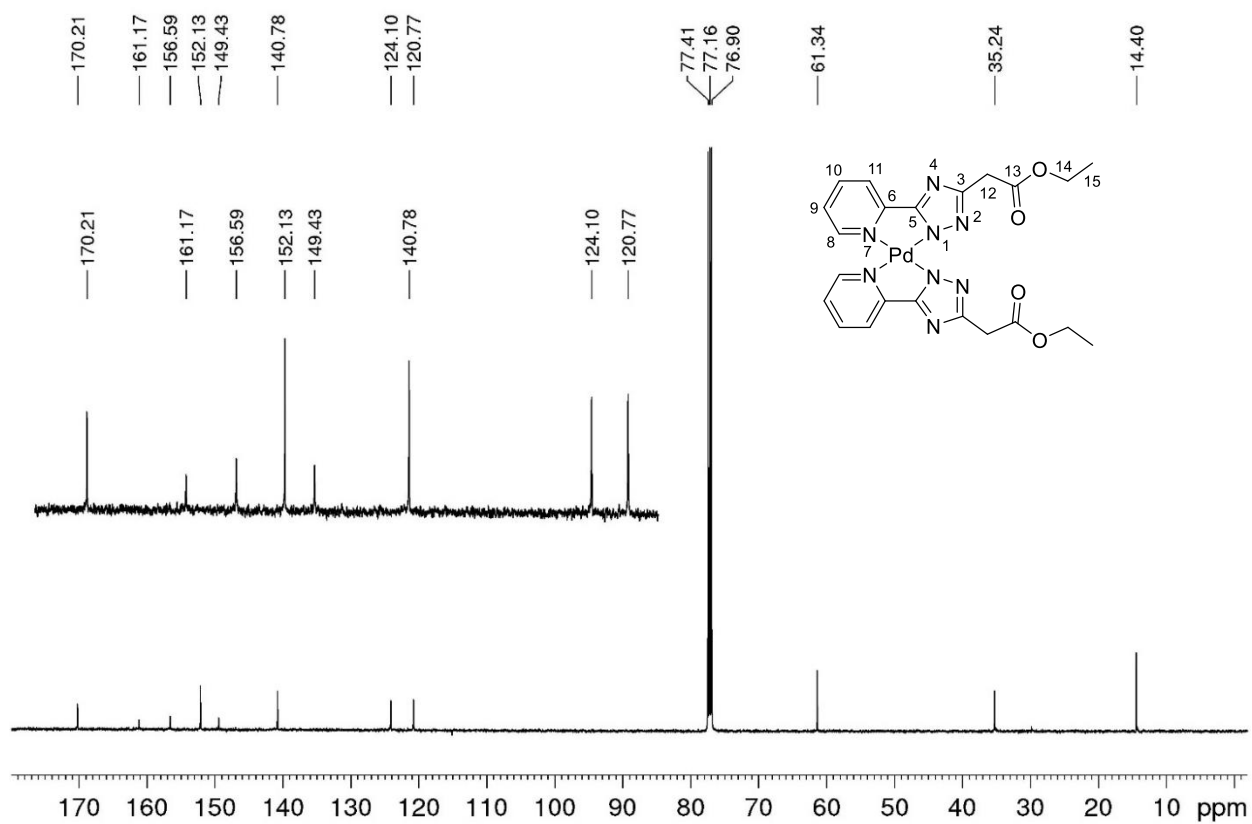


Рисунок Д127.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^1)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

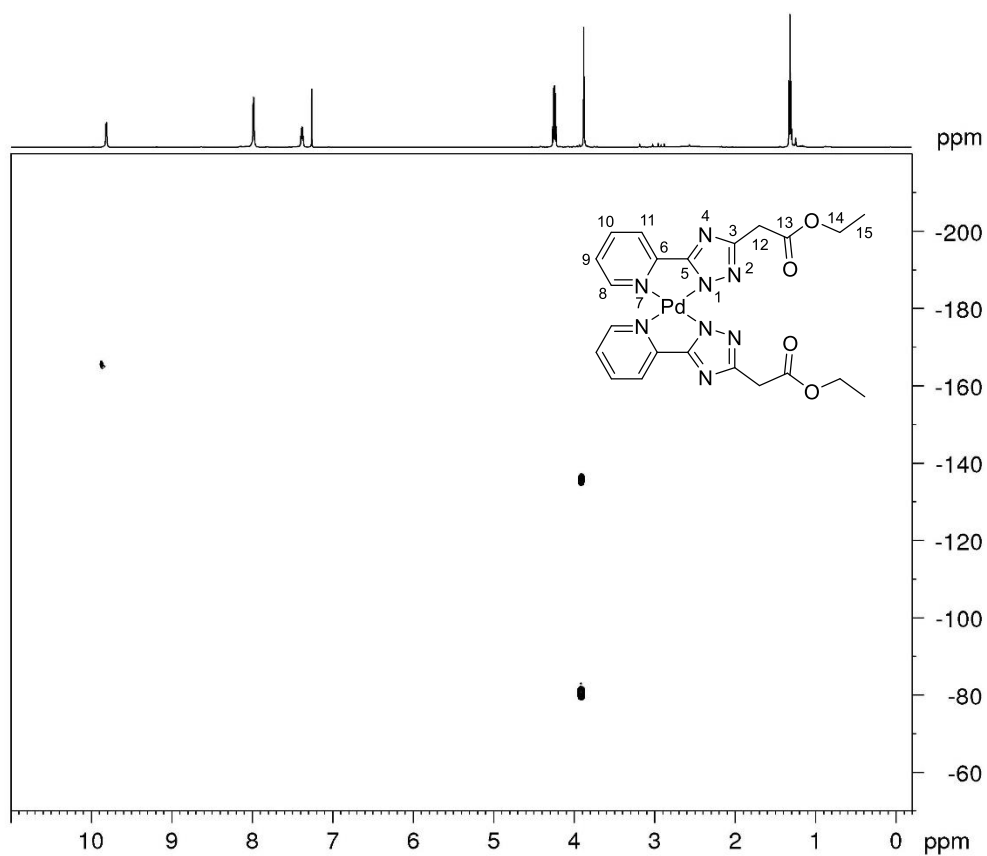


Рисунок Д128.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  НМҚС спектр  $\text{Pd}(\text{L}^1)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

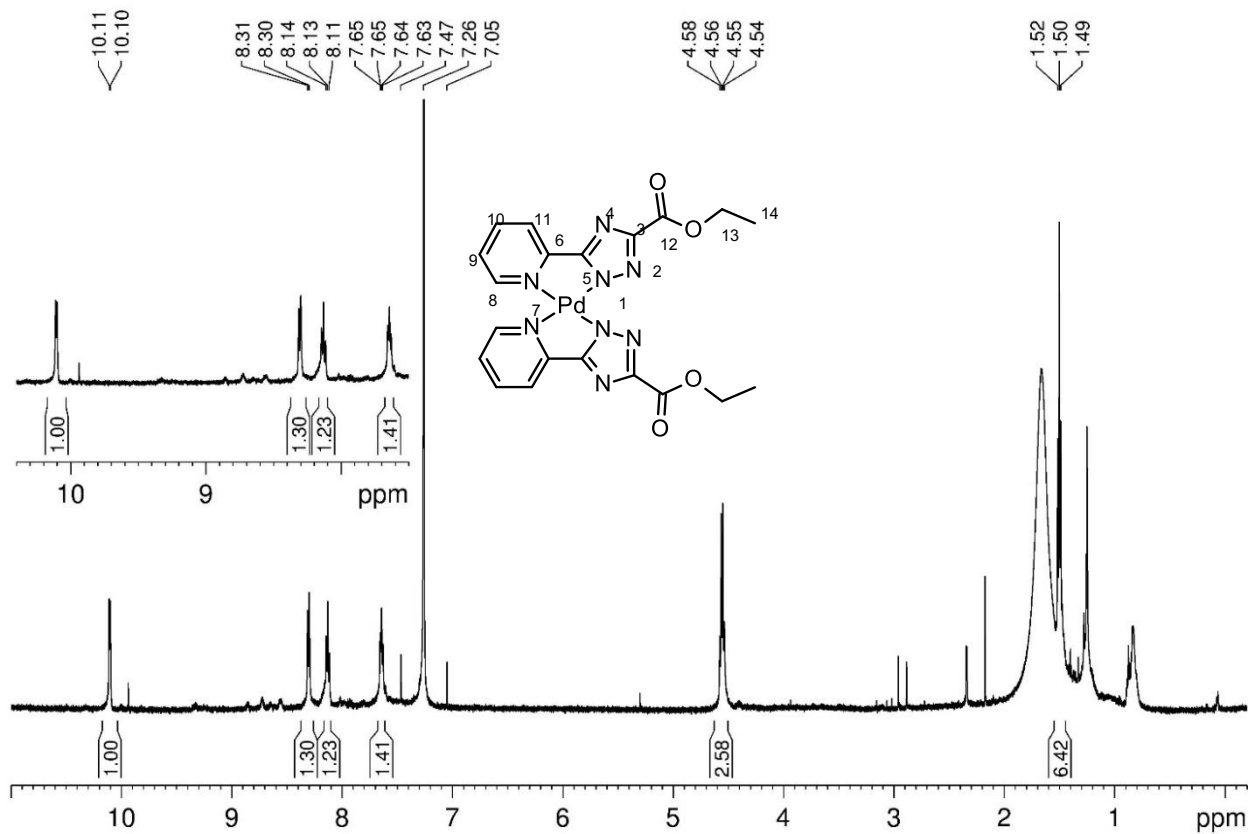


Рисунок Д129.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^2)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

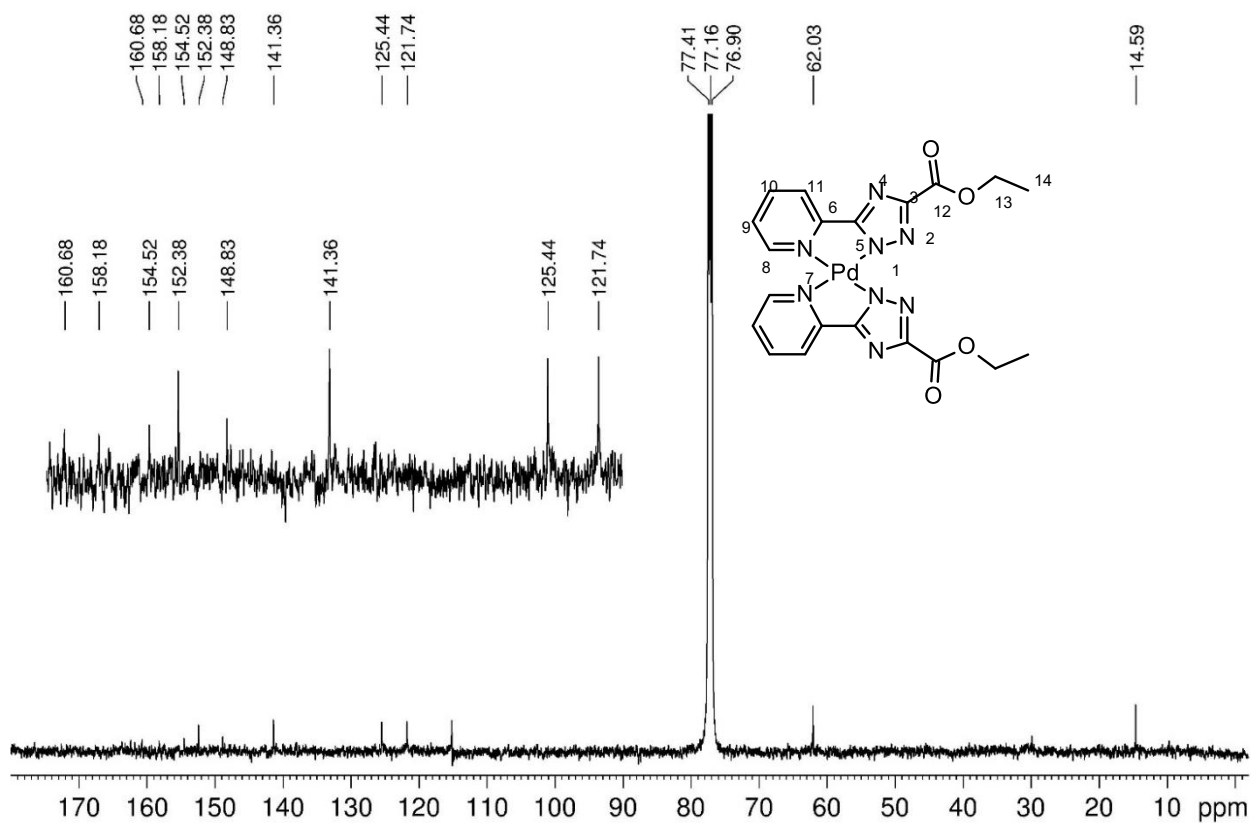


Рисунок Д130.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^2)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

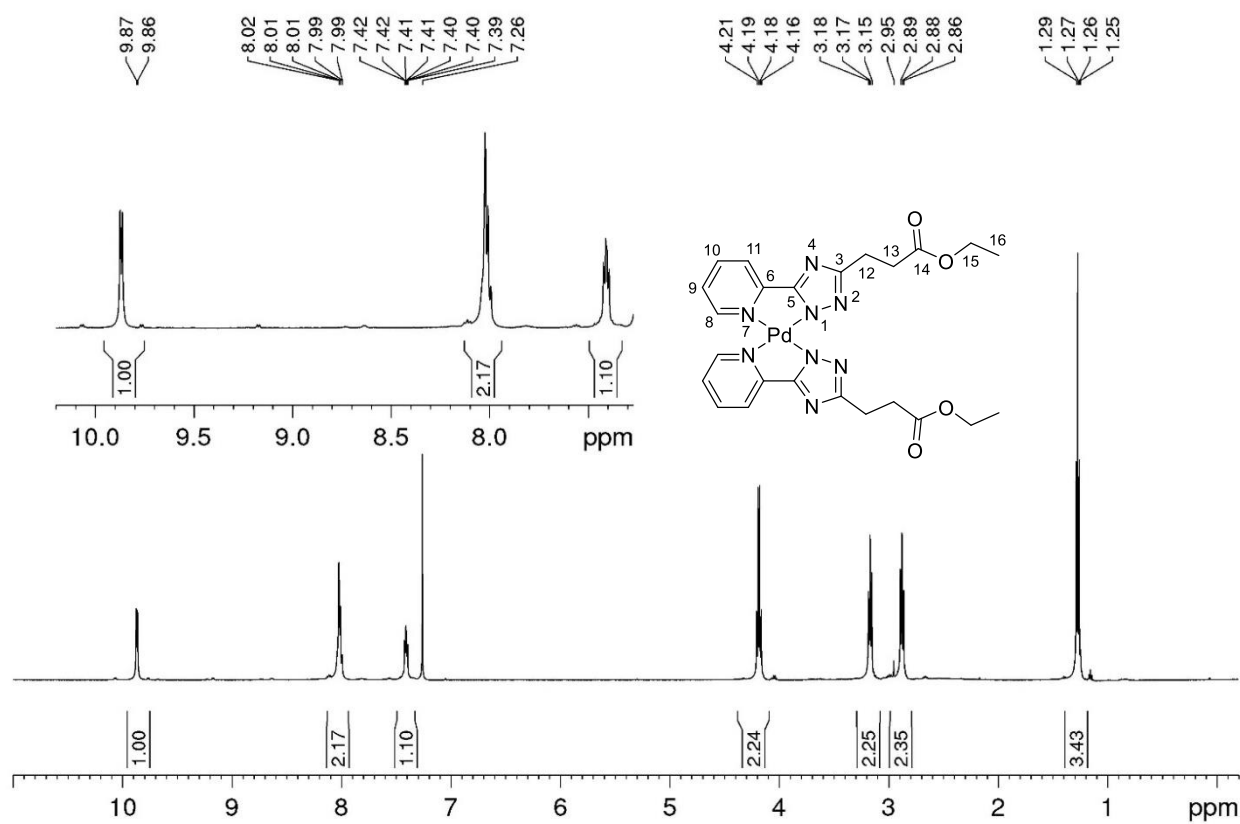


Рисунок Д131.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^3)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

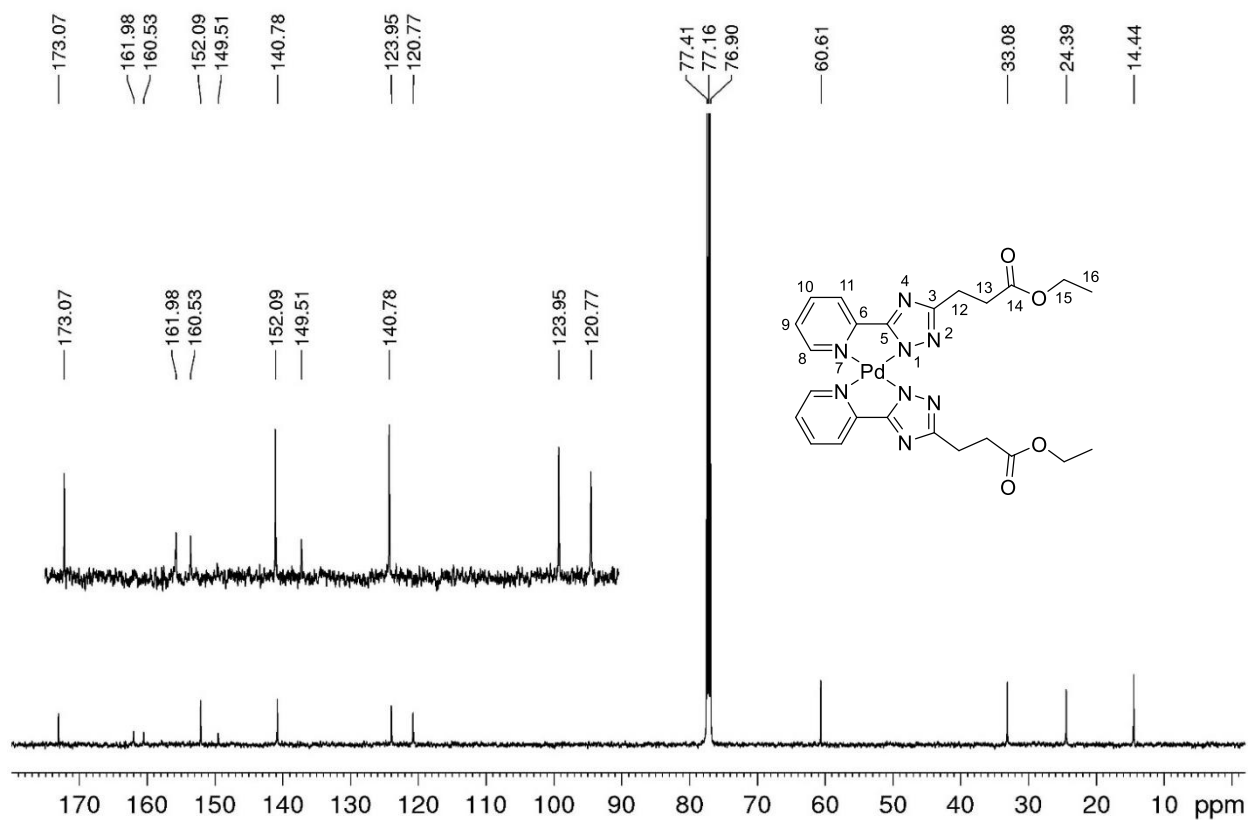


Рисунок Д132.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^3)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

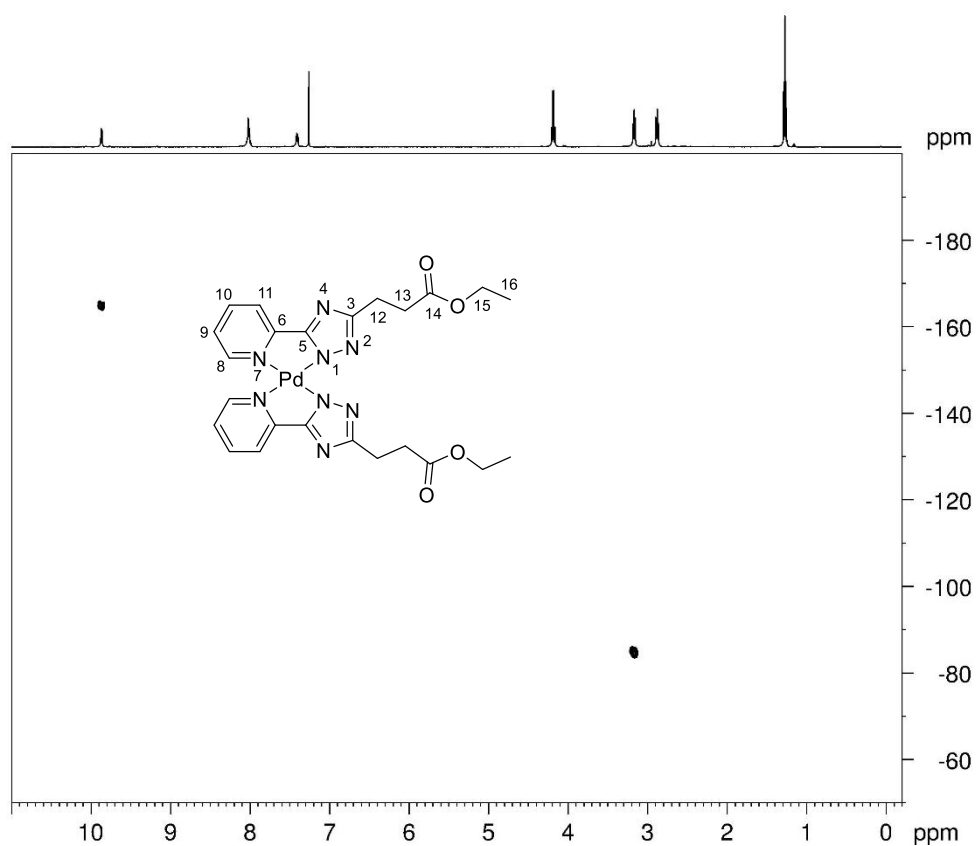
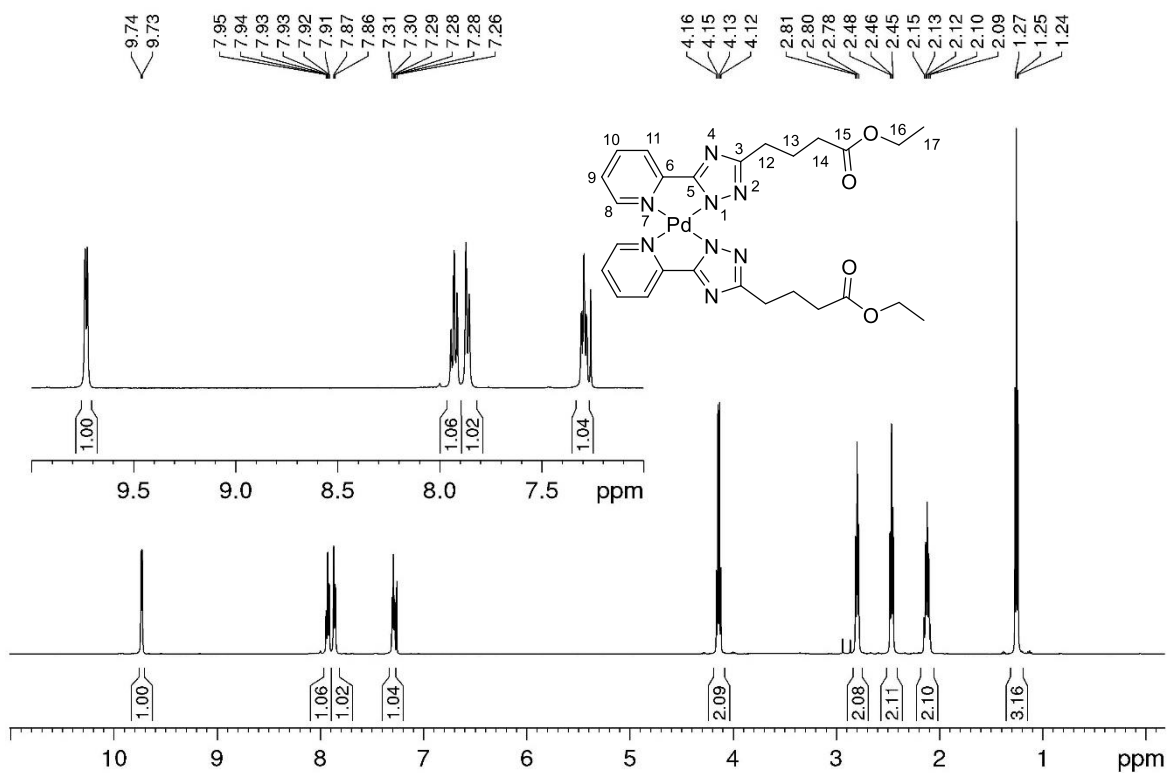
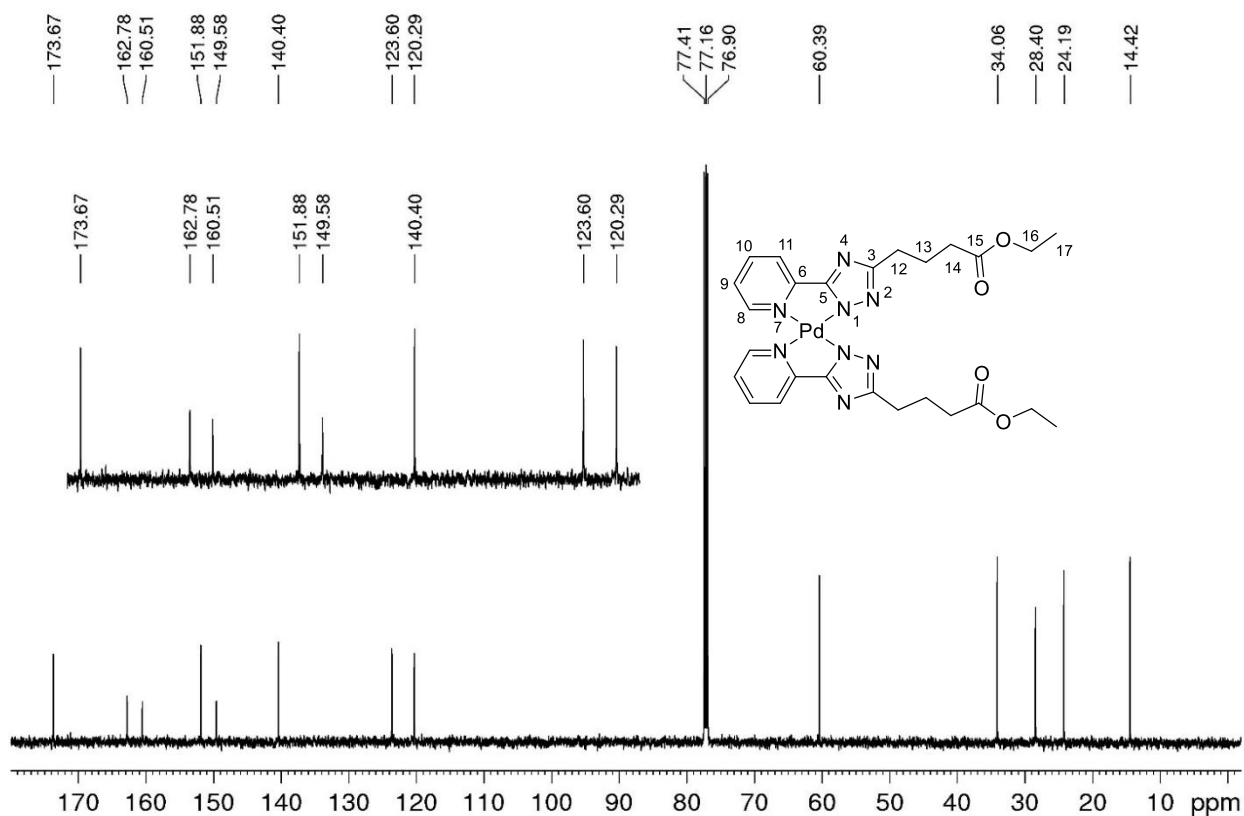


Рисунок Д133.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{Pd}(\text{L}^3)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .



**Рисунок Д134.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^4)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .**



**Рисунок Д135.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^4)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .**

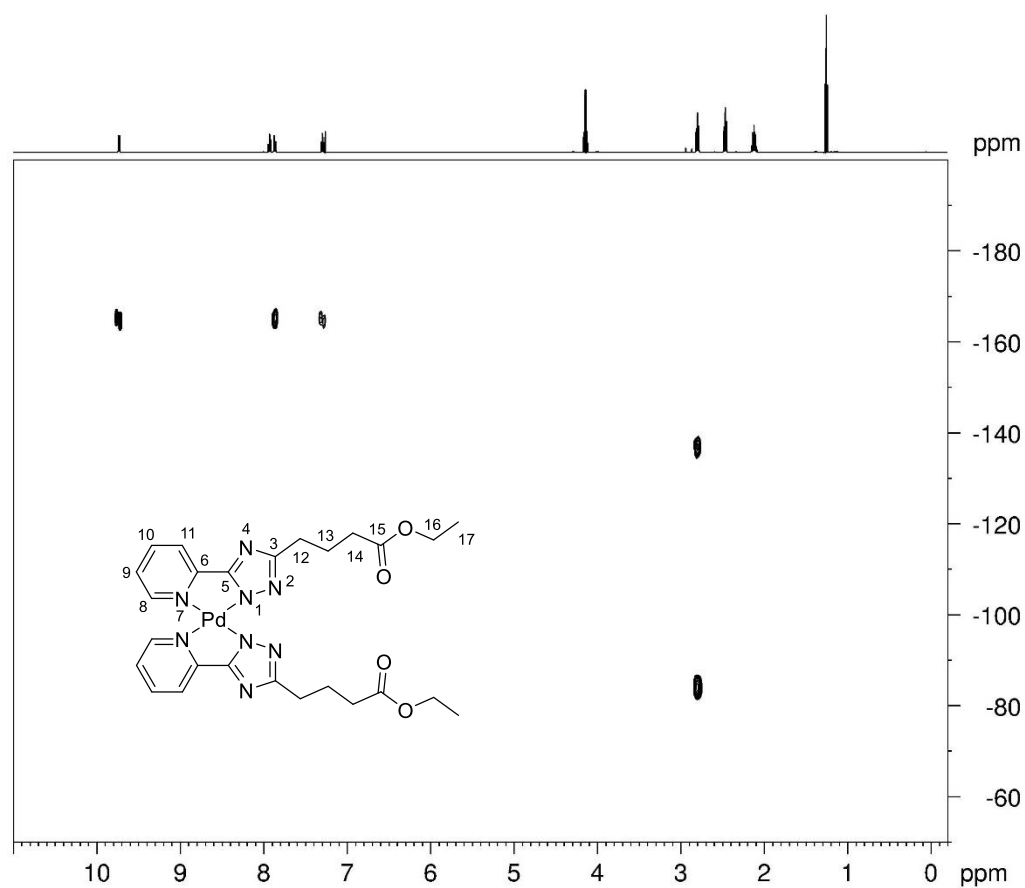


Рисунок Д136.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{Pd}(\text{L}^4)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

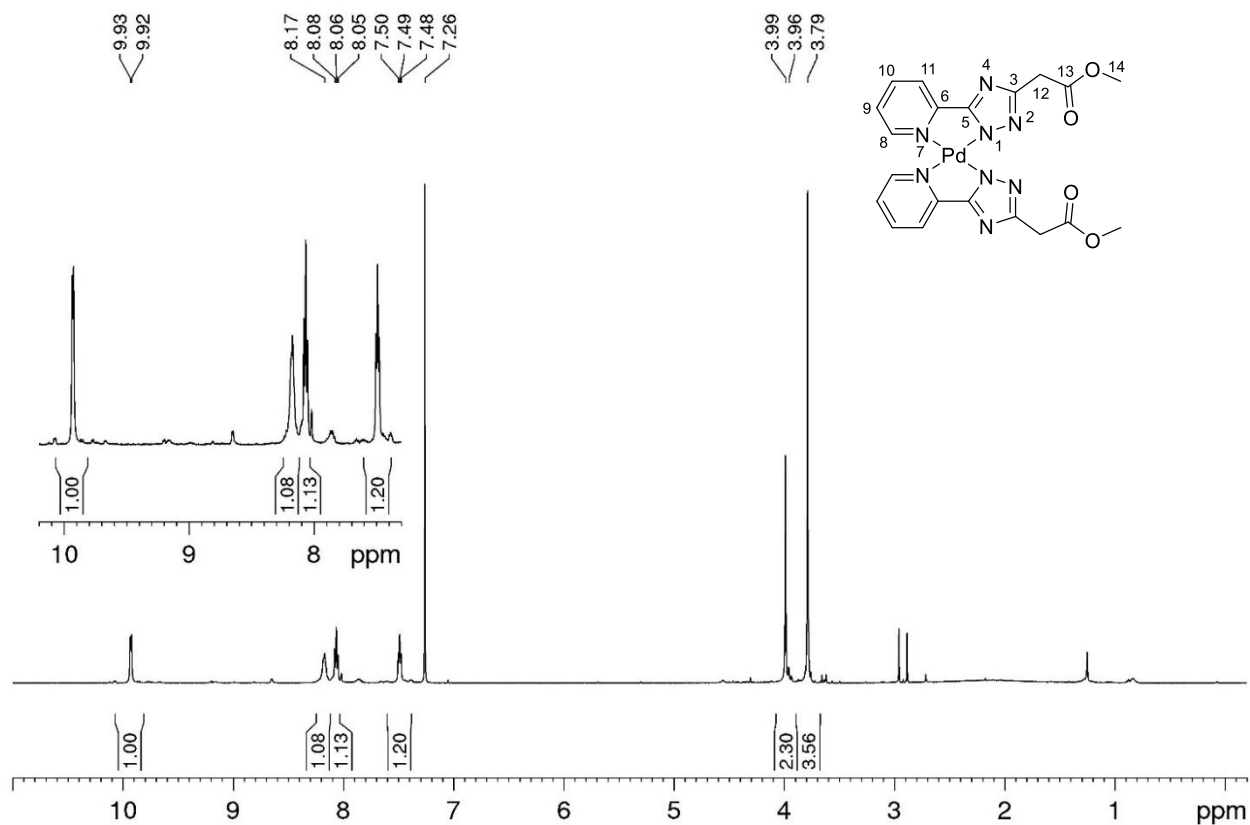


Рисунок Д137.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^5)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

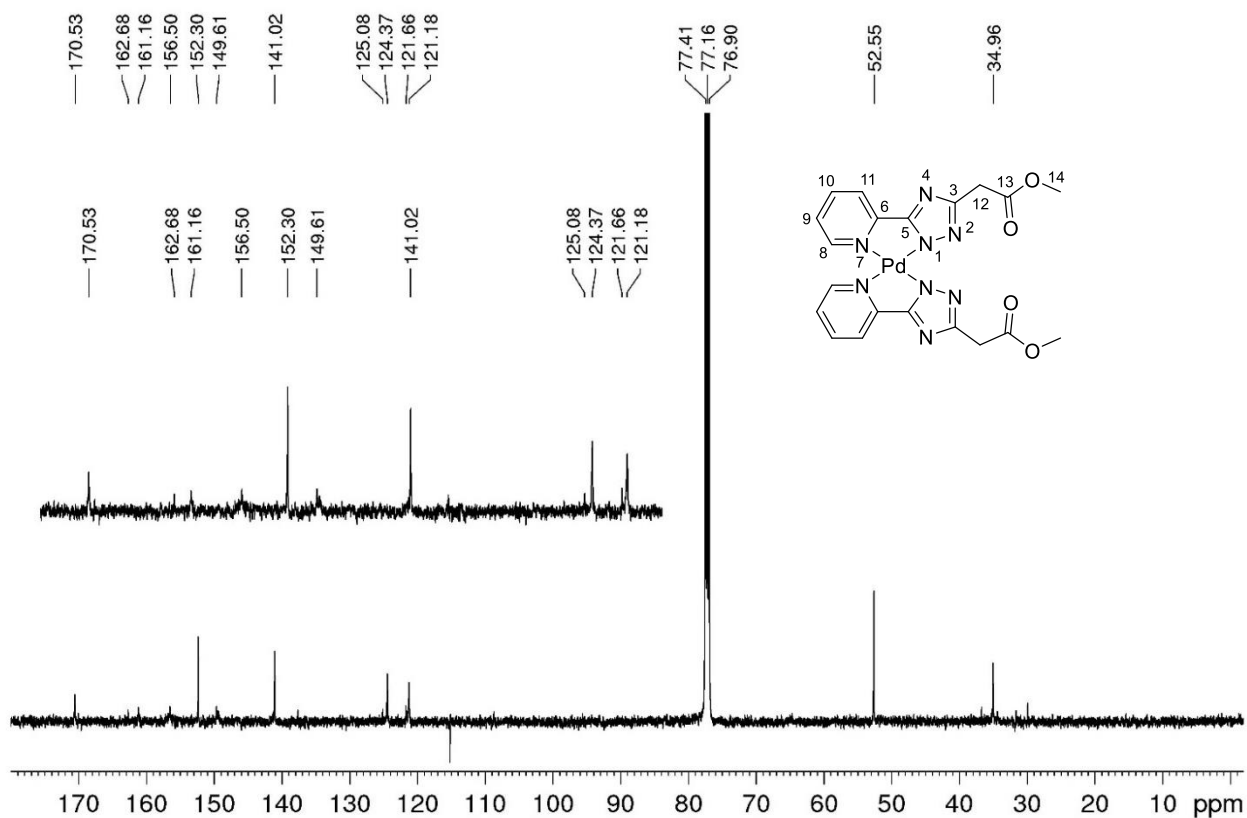


Рисунок Д138.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^5)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

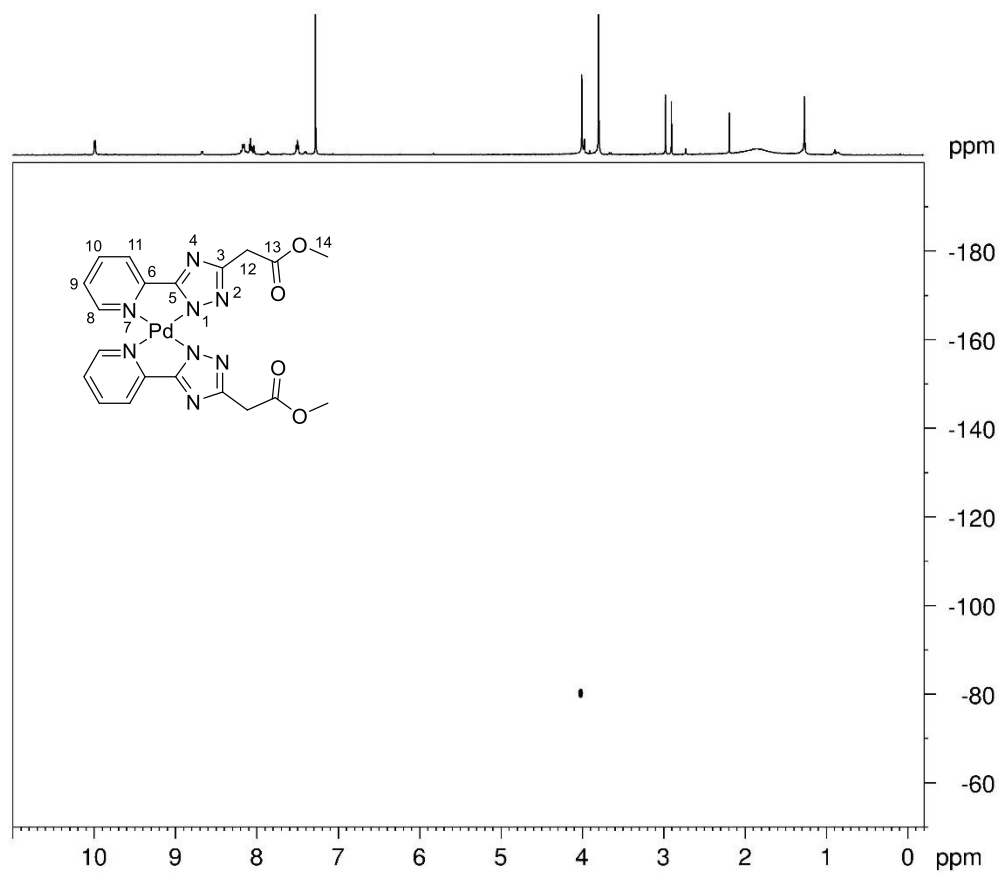
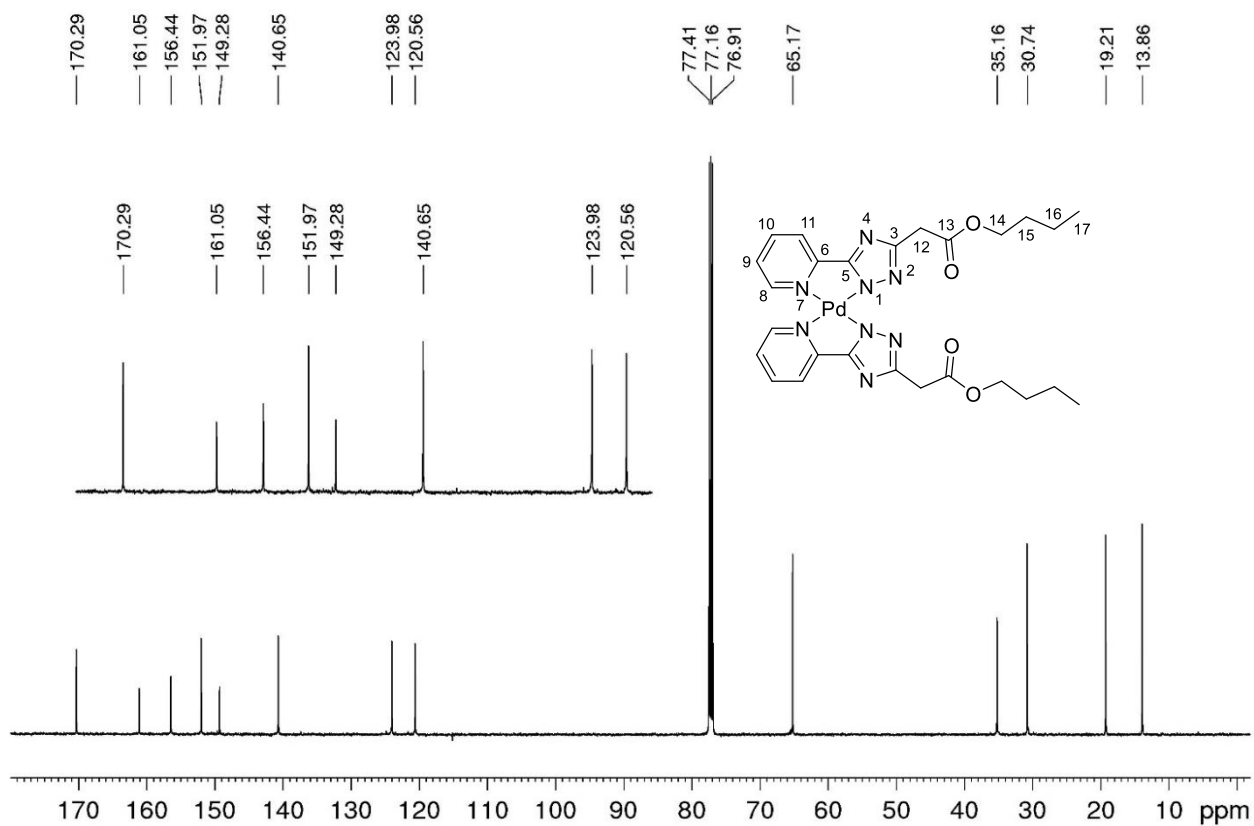
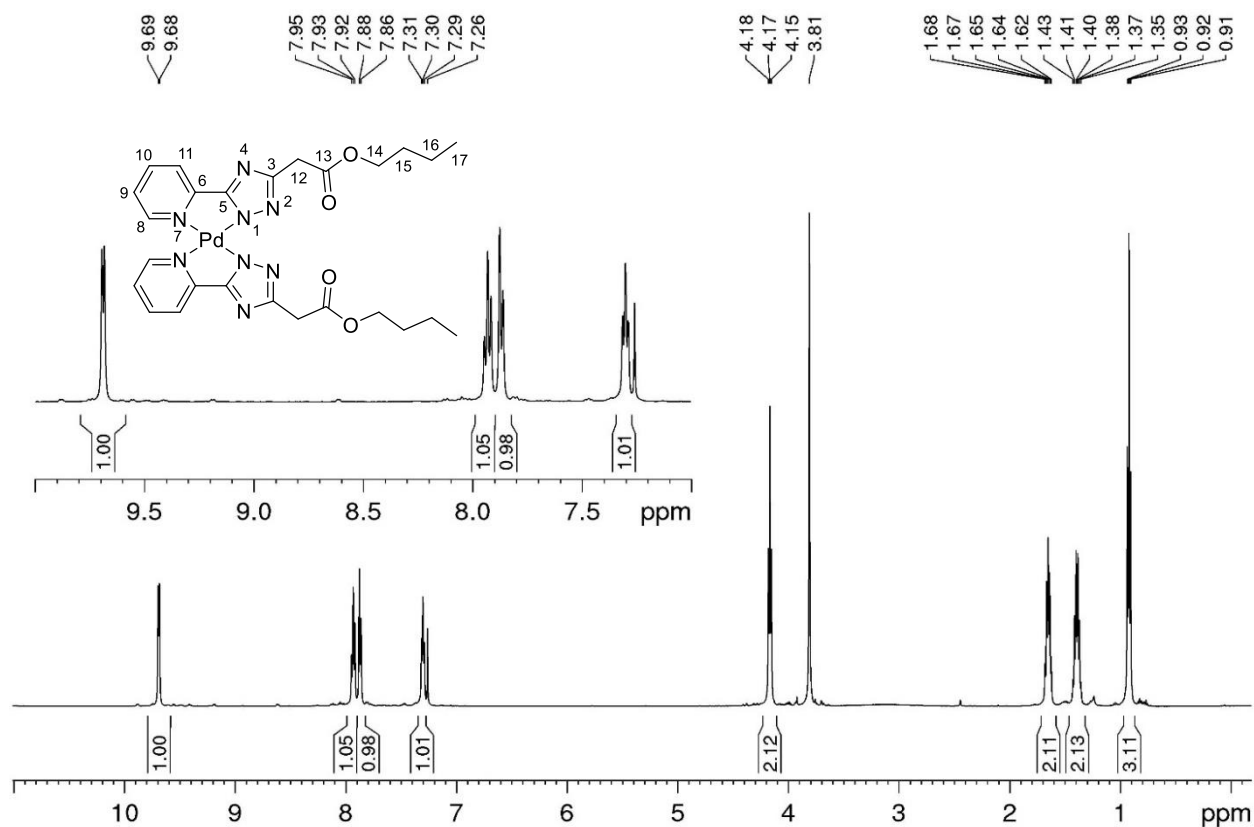


Рисунок Д139.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{Pd}(\text{L}^5)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .



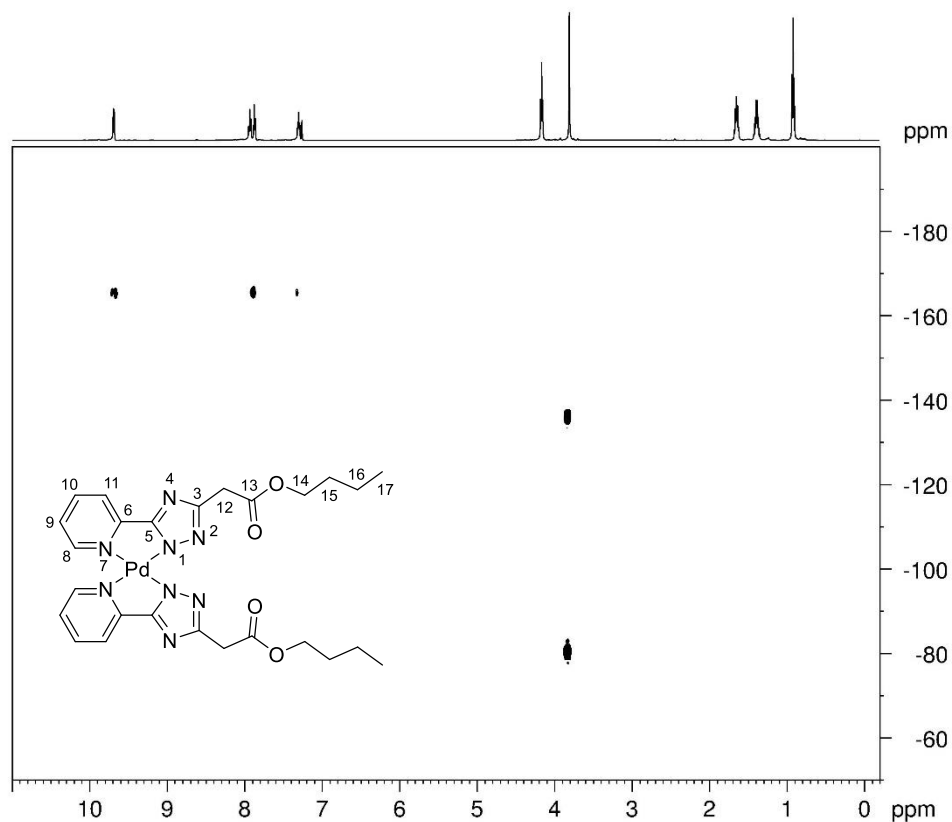


Рисунок Д142.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{Pd}(\text{L}^6)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

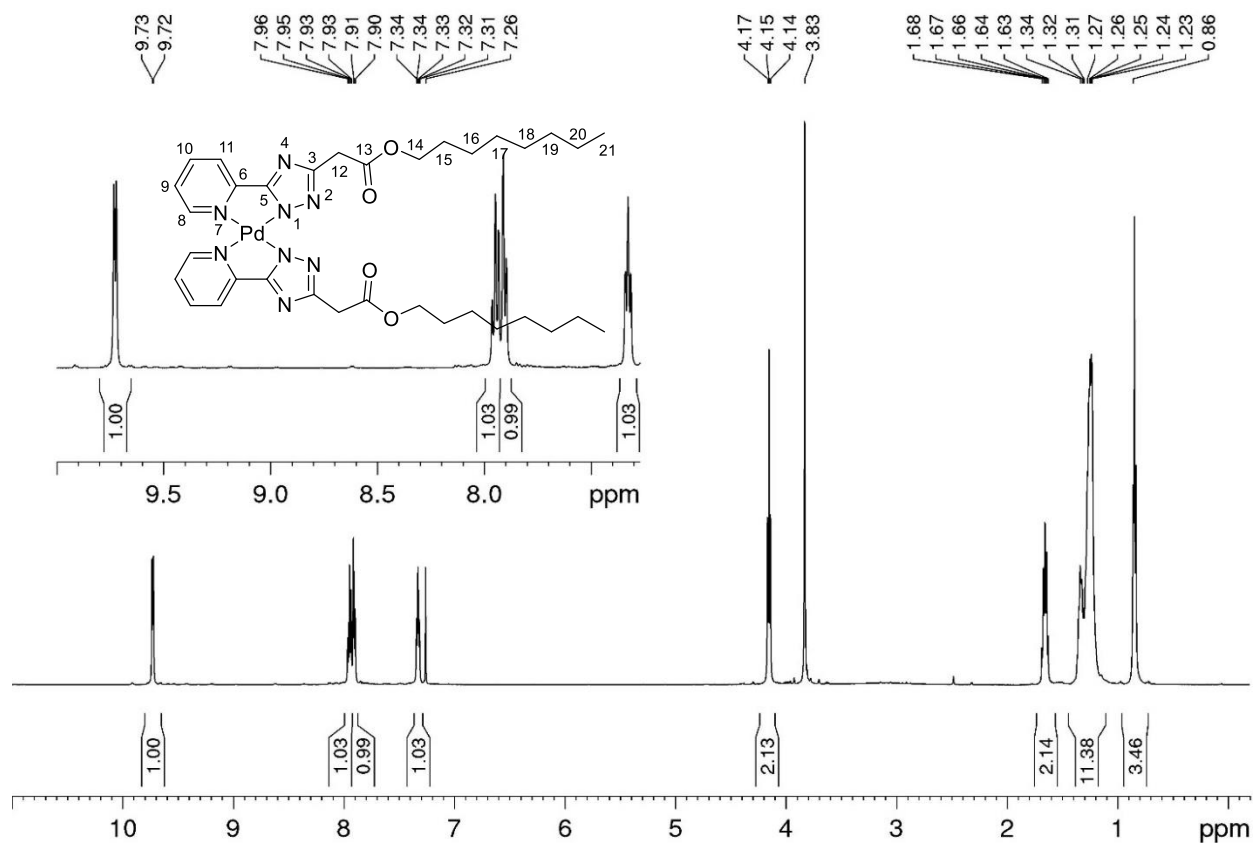


Рисунок Д143.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^7)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

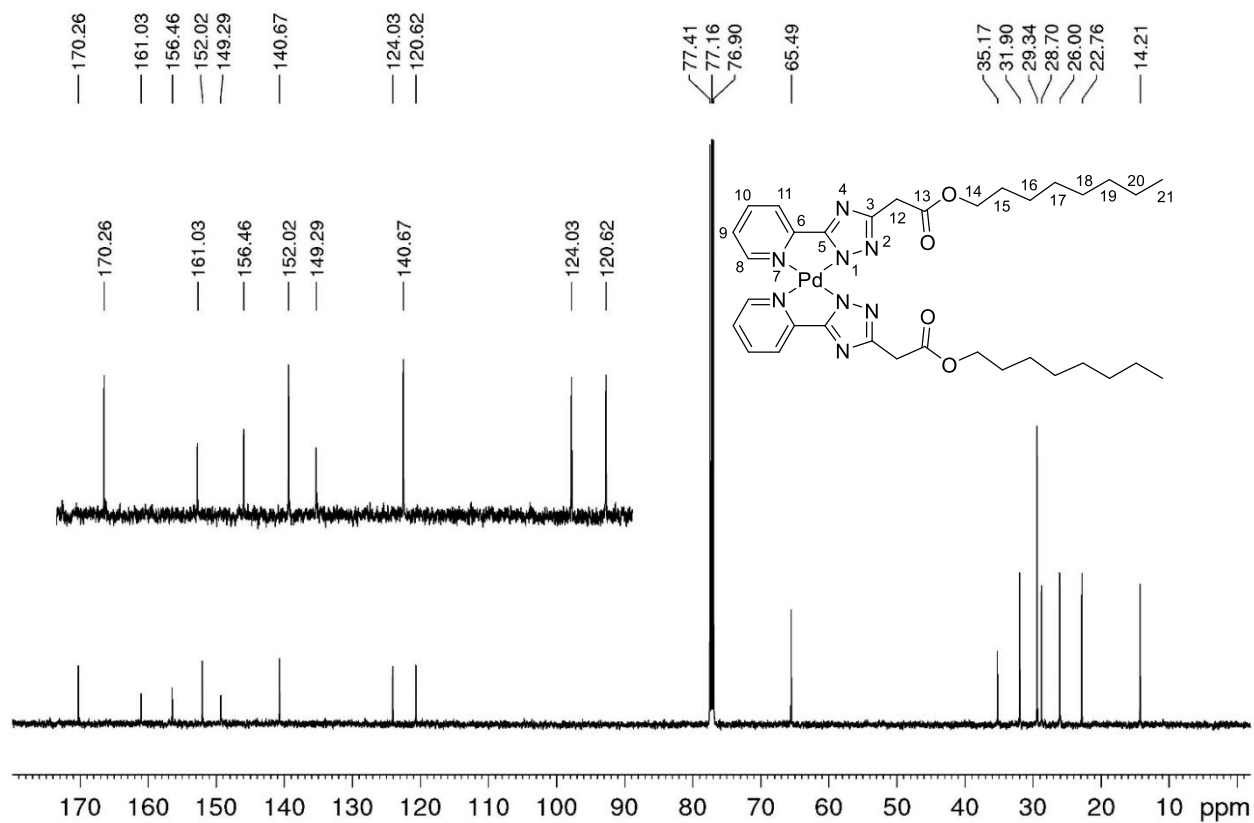


Рисунок Д144.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^7)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

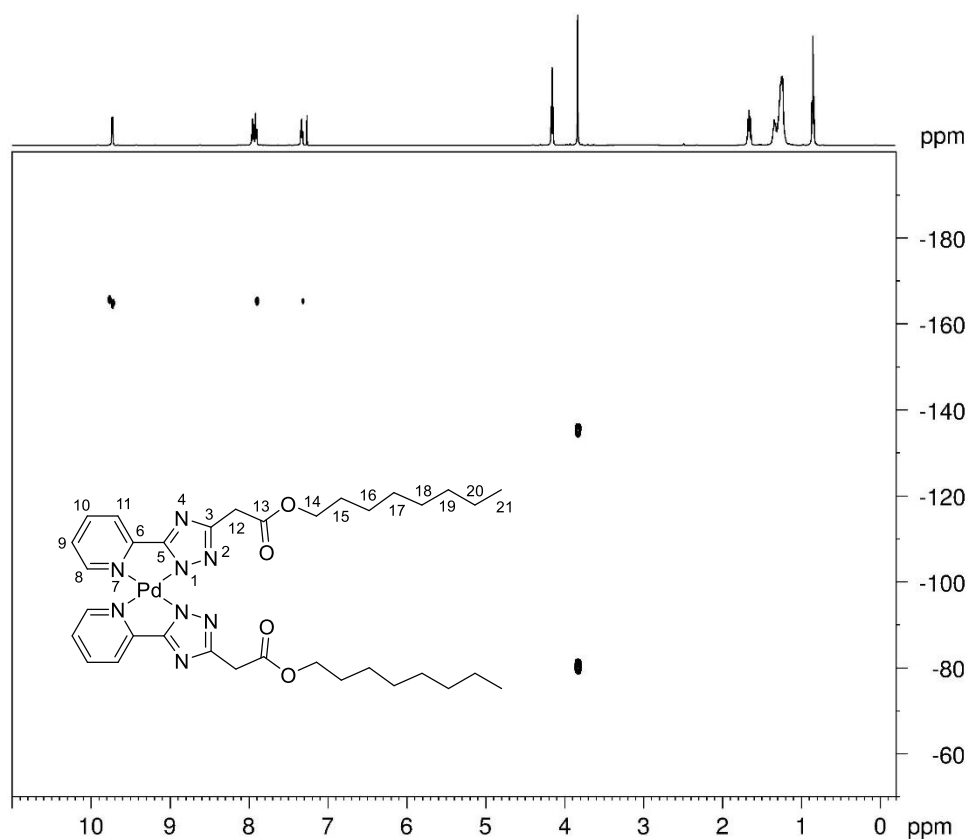
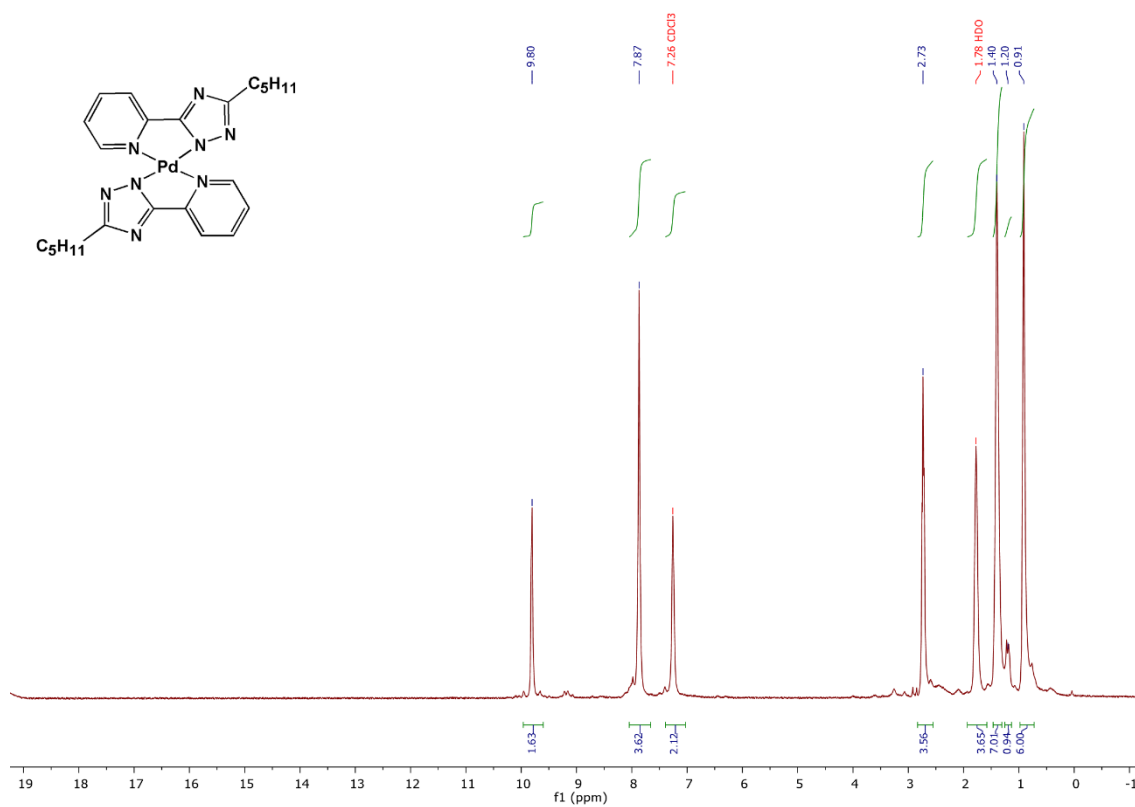
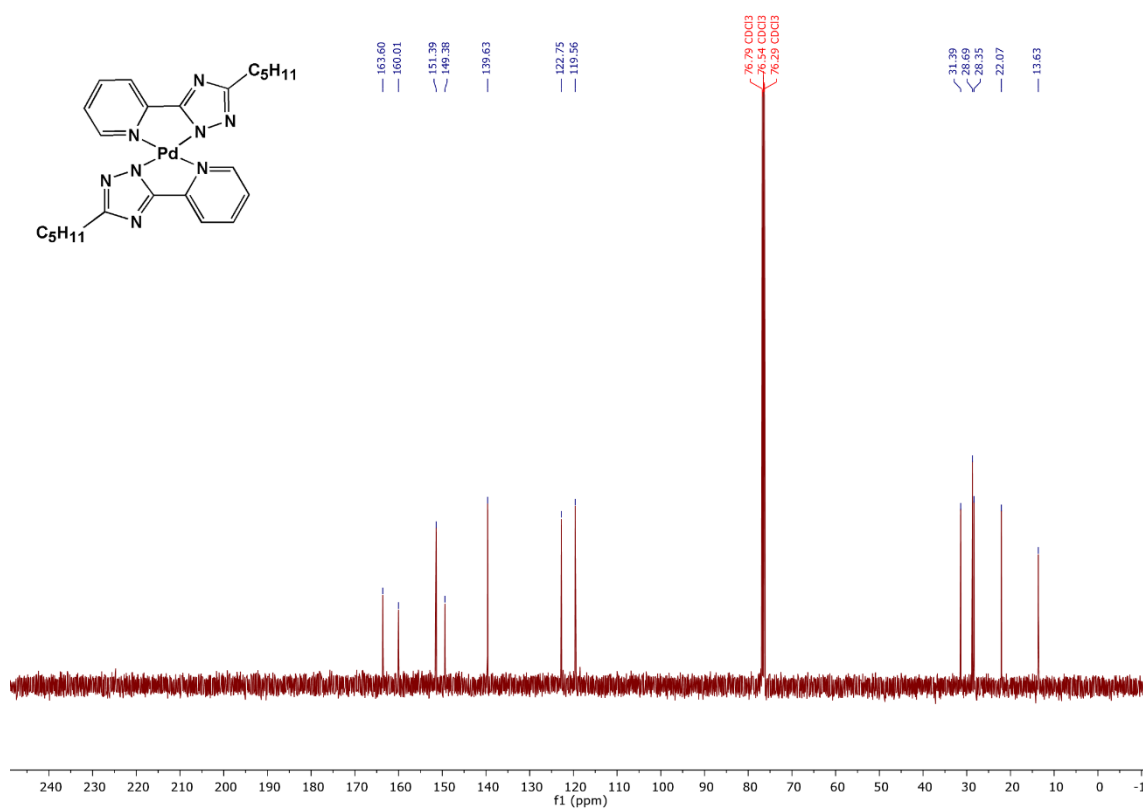


Рисунок Д145.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{Pd}(\text{L}^7)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .



**Рисунок Д146.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^8)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .



**Рисунок Д147.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^8)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

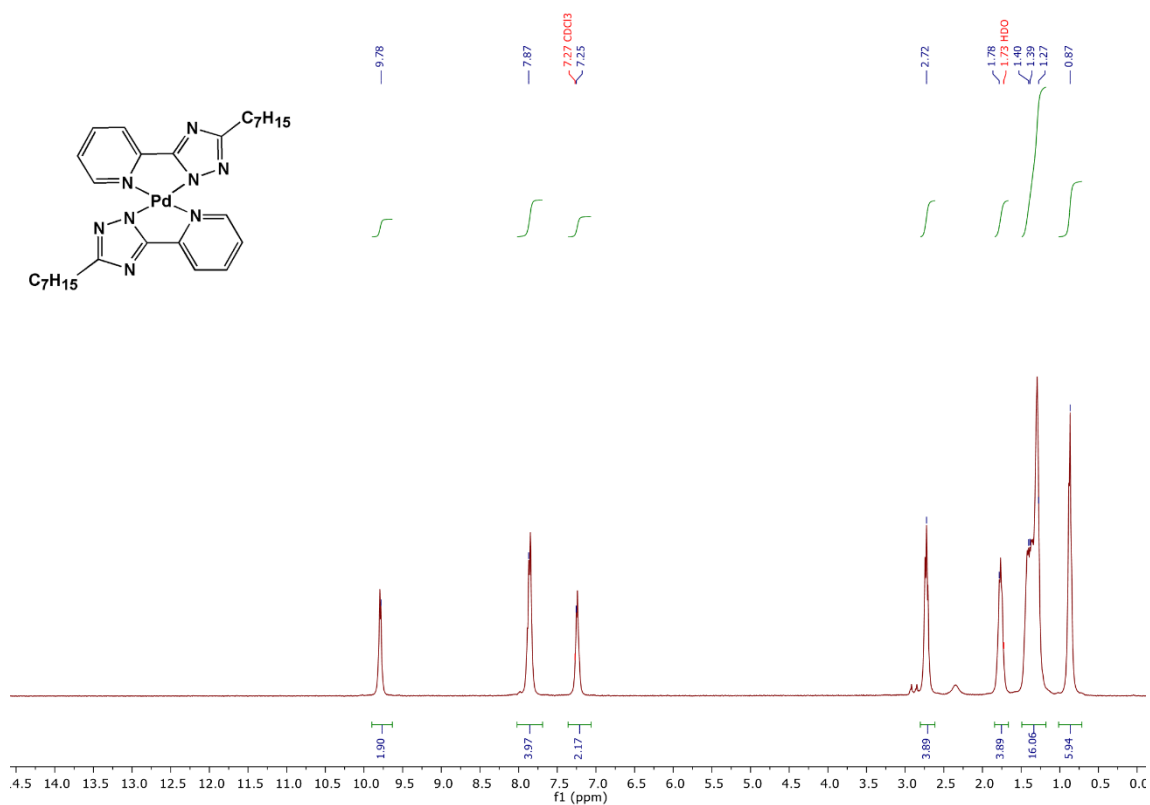


Рисунок Д148.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^9)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

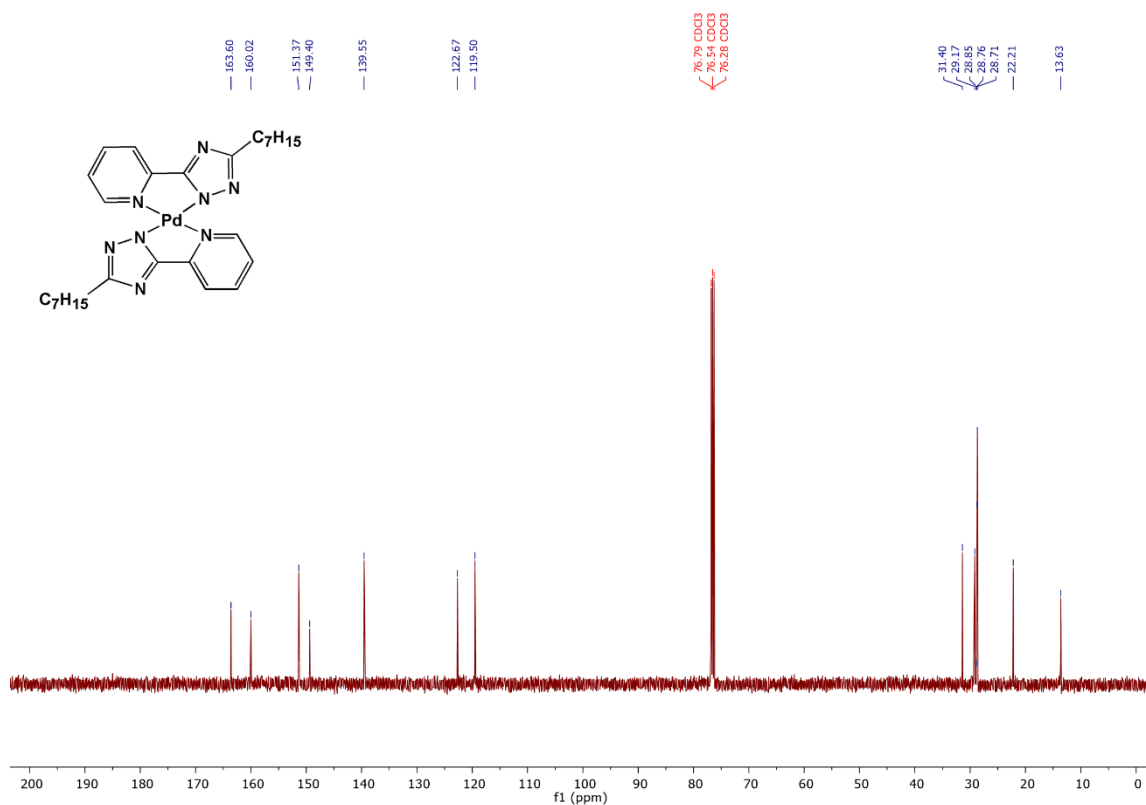


Рисунок Д149.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^9)_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

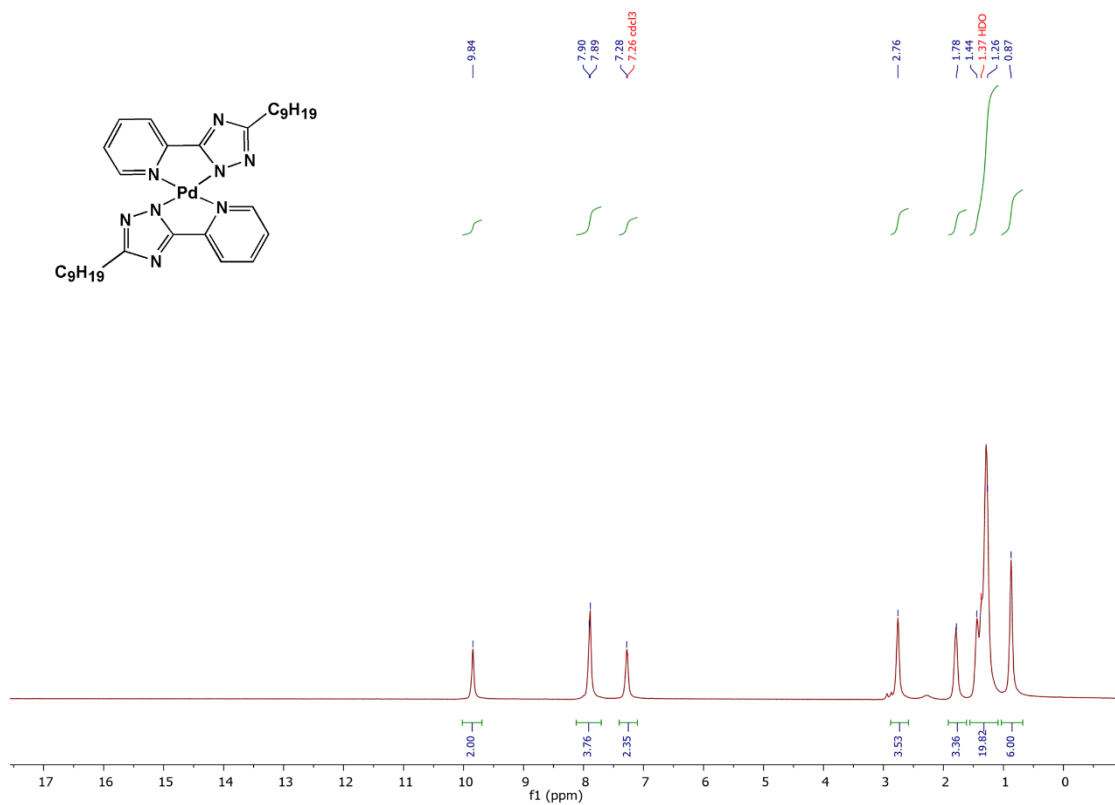


Рисунок Д150.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^{10})_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

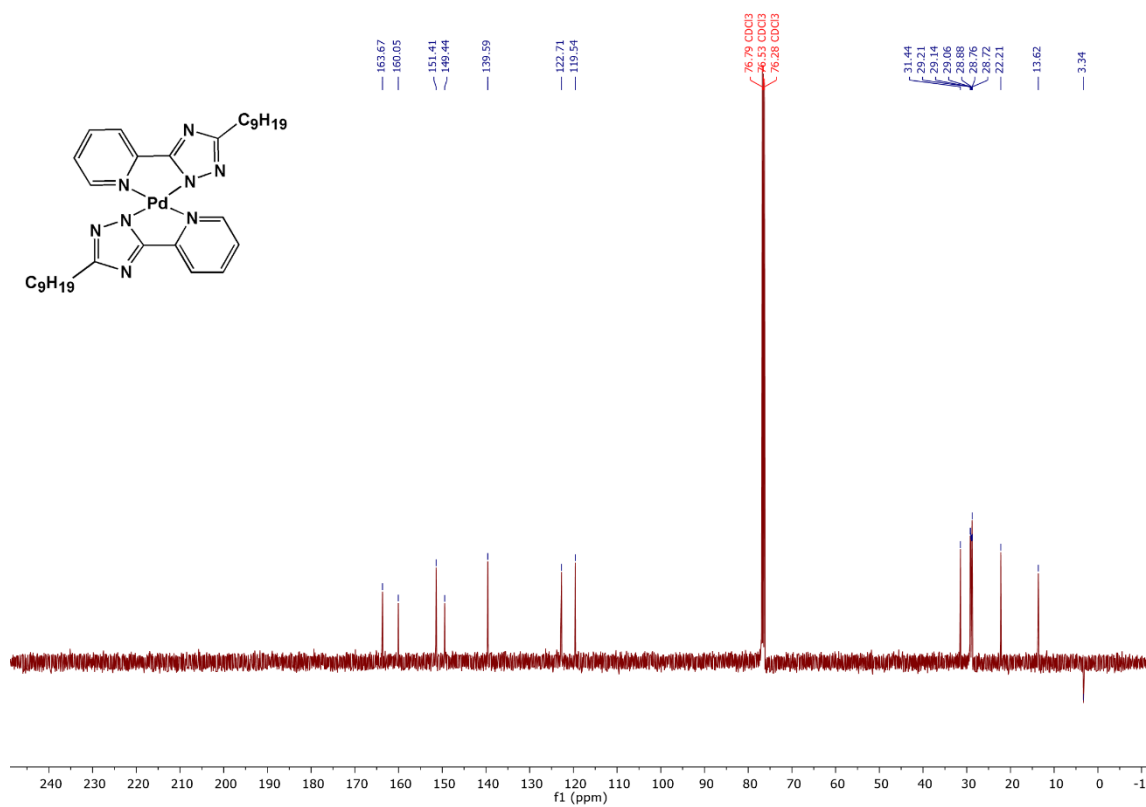
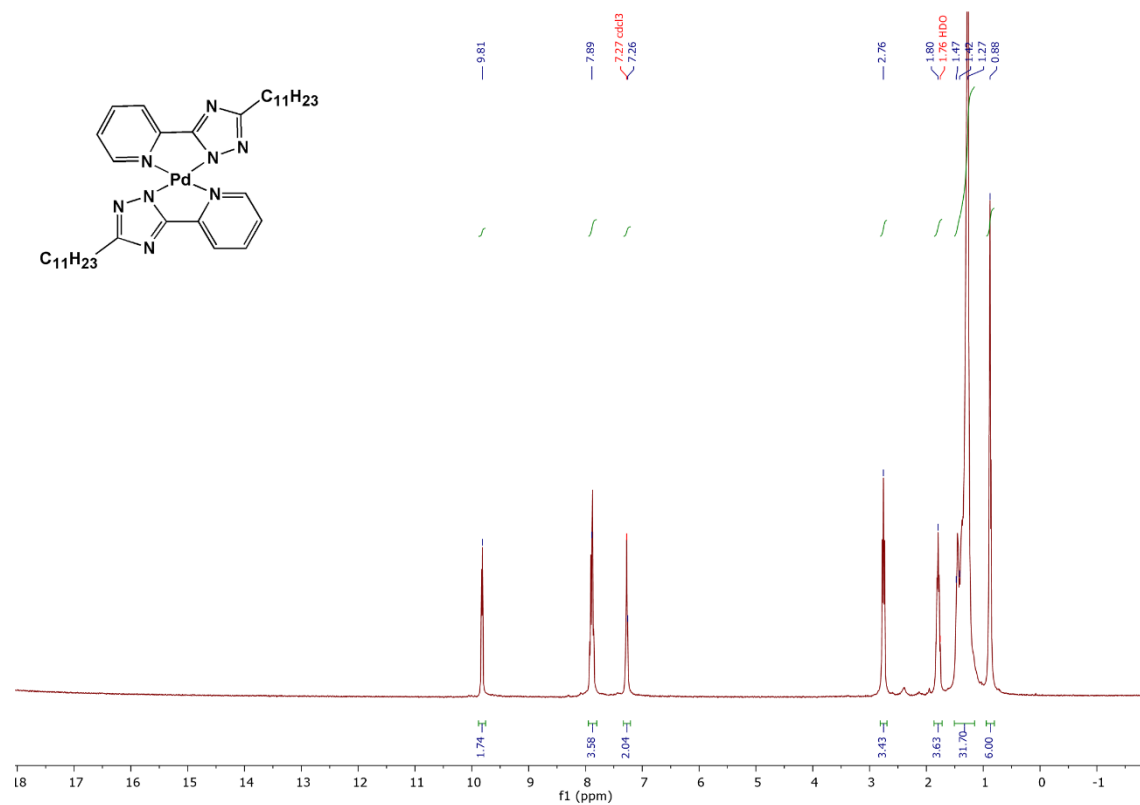
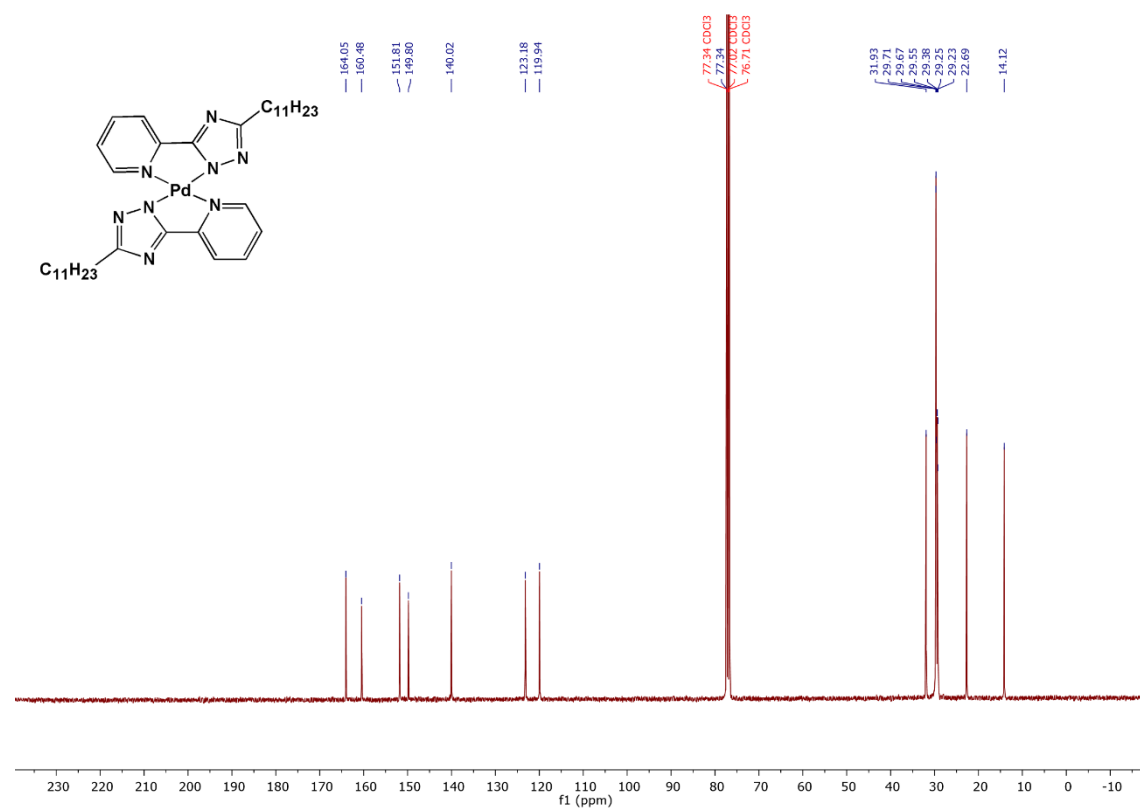


Рисунок Д151.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^{10})_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .



**Рисунок Д152.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^{\text{I}})_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .



**Рисунок Д153.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $\text{Pd}(\text{L}^{\text{I}})_2$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

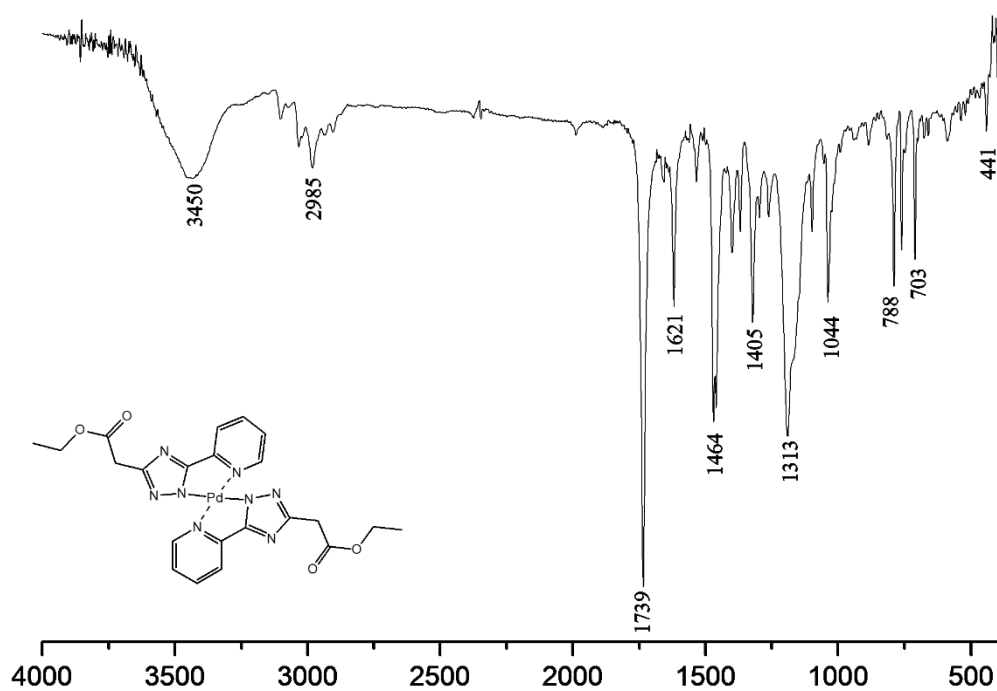


Рисунок Д154. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^1)_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

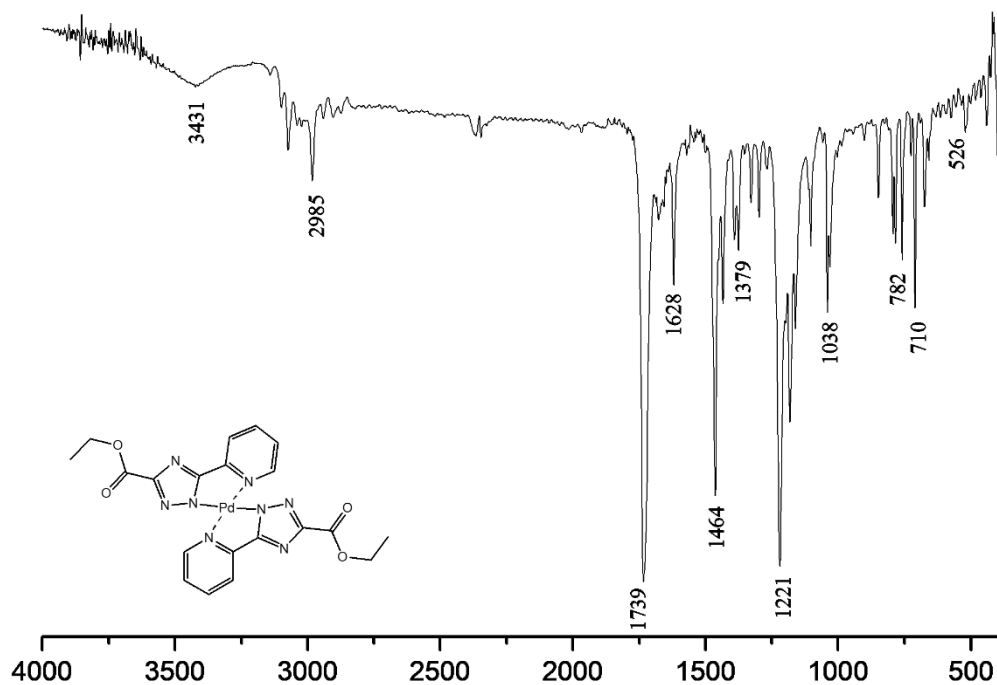


Рисунок Д155. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^2)_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

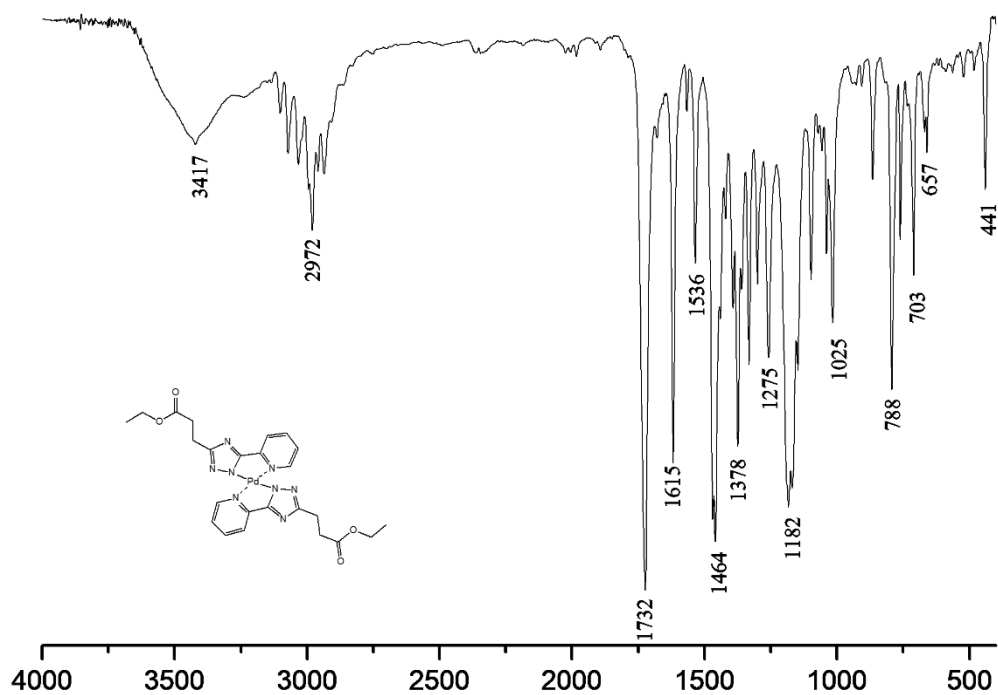


Рисунок Д156. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^3)_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

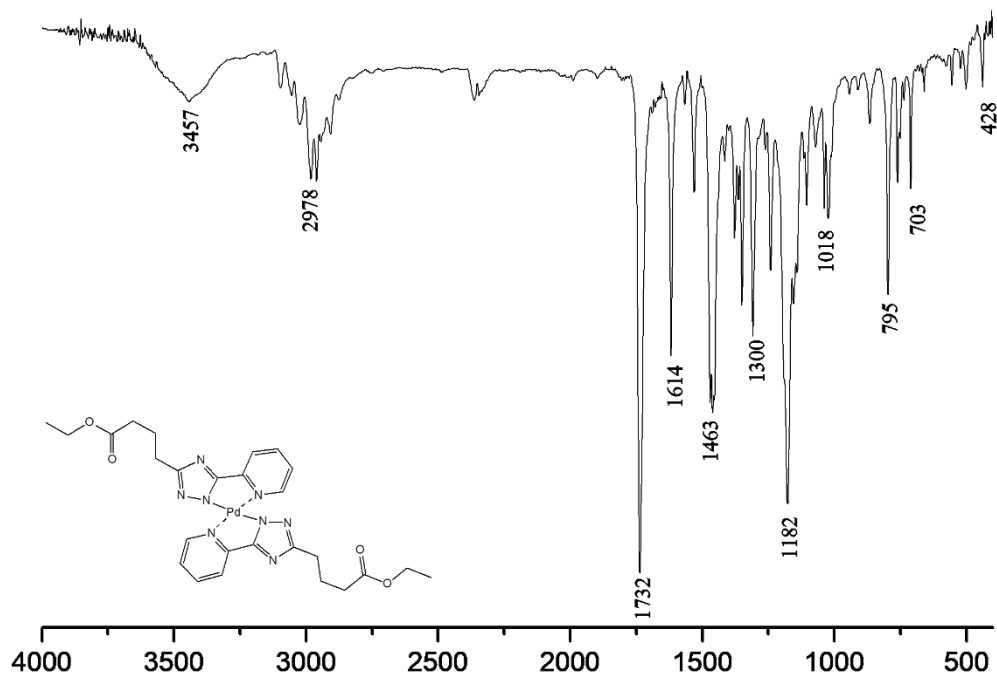


Рисунок Д157. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^4)_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

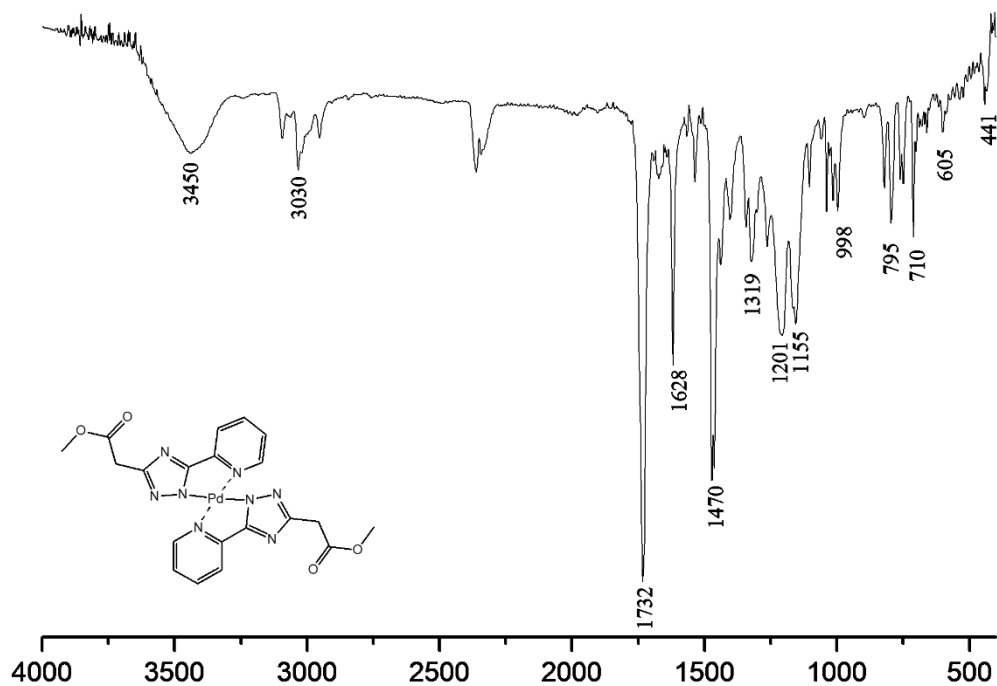


Рисунок Д158. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^5)_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

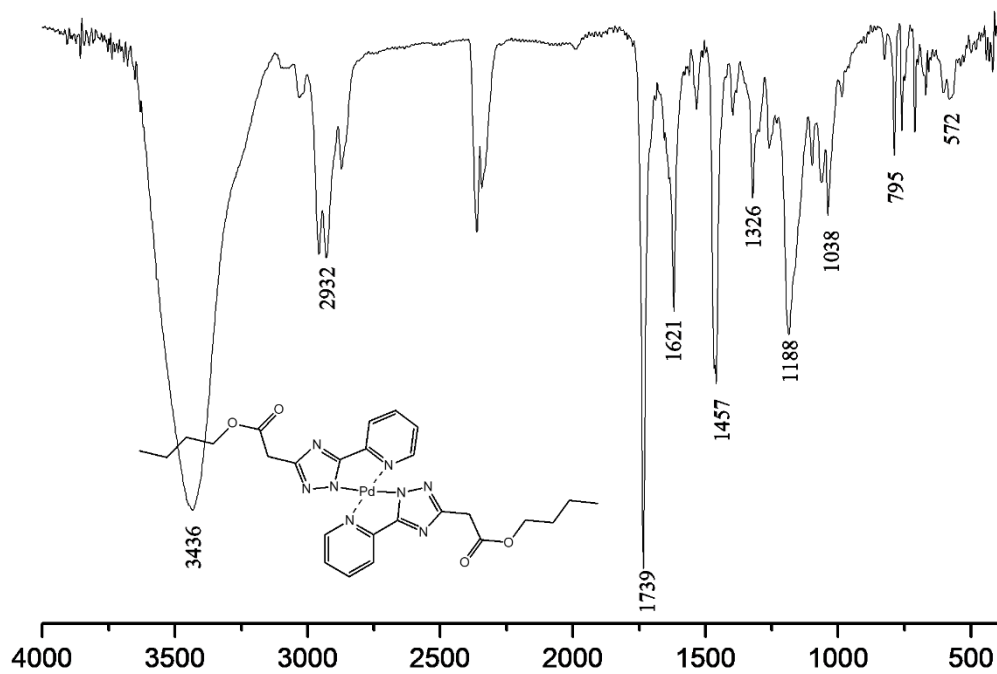


Рисунок Д159. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^6)_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

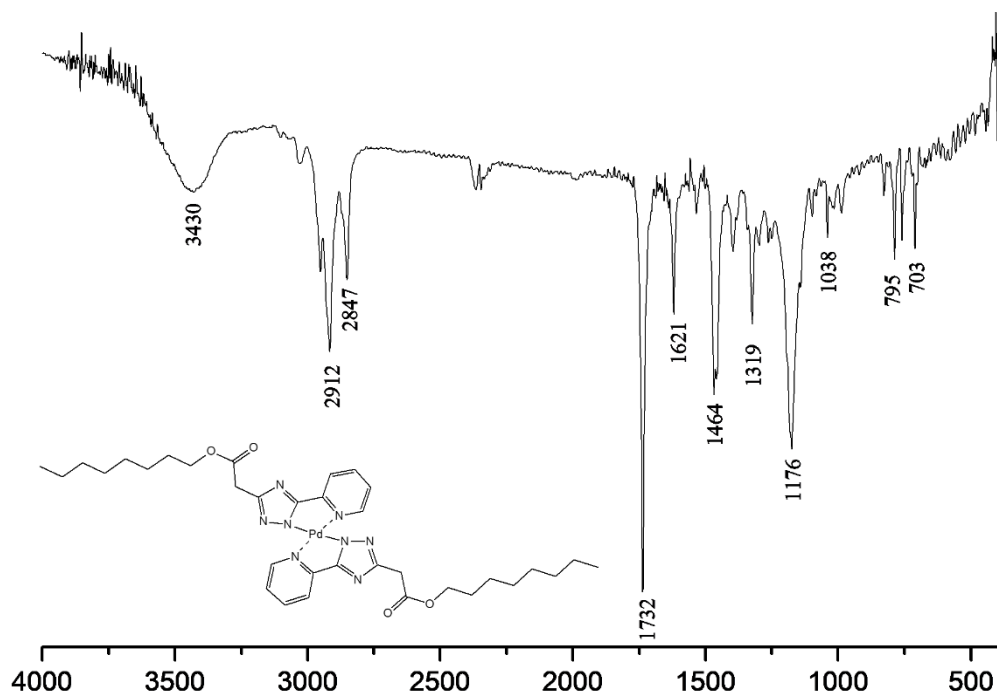


Рисунок Д160. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^7)_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

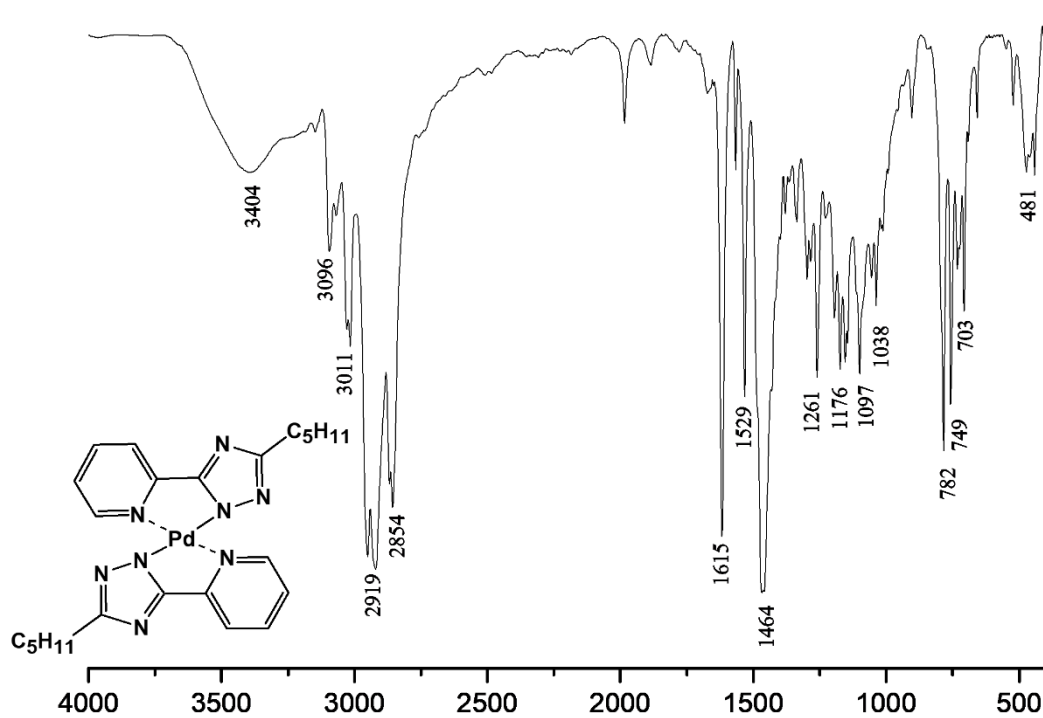


Рисунок Д161. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^8)_2$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

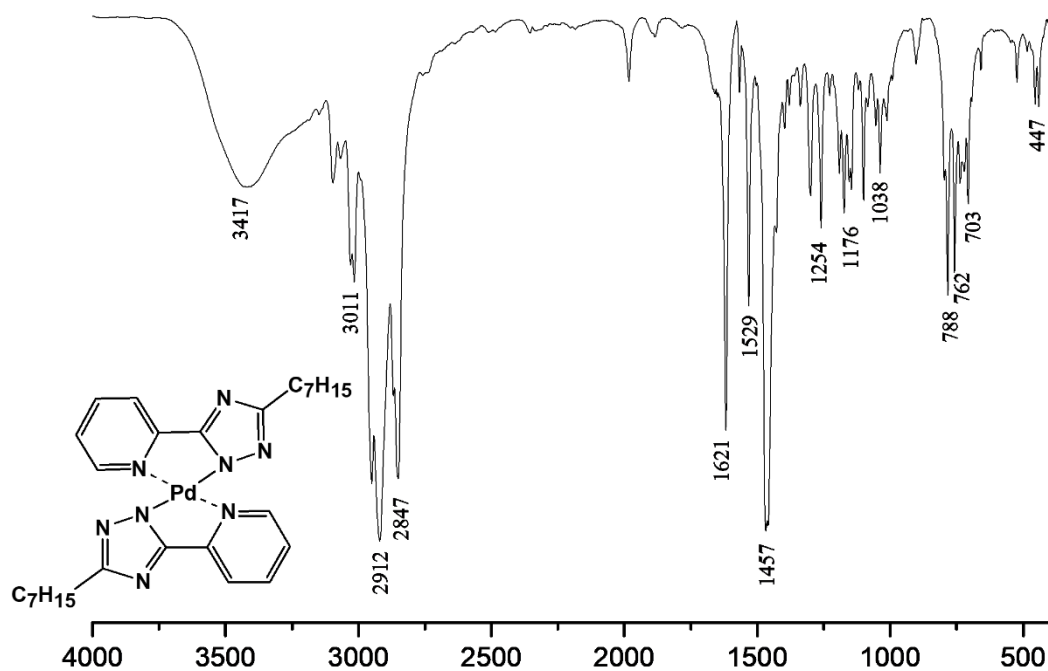


Рисунок Д162. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^9)_2$  записаний в таблетці KBr (cm<sup>-1</sup>).

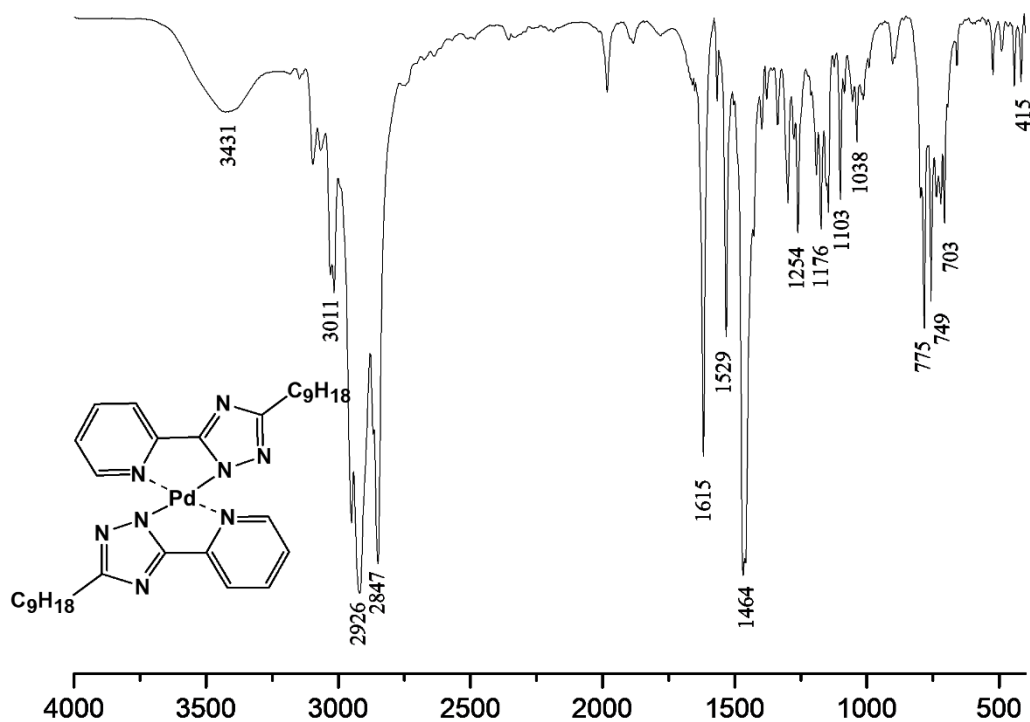


Рисунок Д163. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^{10})_2$  записаний в таблетці KBr (cm<sup>-1</sup>).

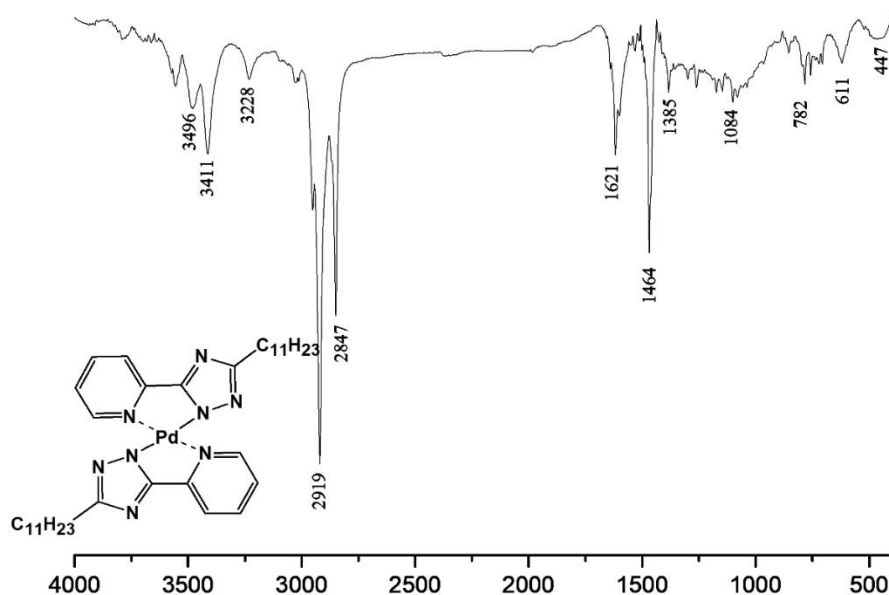


Рисунок Д164. ІЧ спектр  $\text{Pd}(\text{L}^{11})_2$  записаний в таблетці  $\text{KBr}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Таблиця Д165. Довжини зв'язків (Å) та кути між атомами ( $^\circ$ ) для  $\text{Pd}(\text{L}^8)_2$  та  $\text{Pd}(\text{L}^9)_2$ .

Довжини зв'язків					
	$\text{Pd}(\text{L}^8)_2$	$\text{Pd}(\text{L}^9)_2$		$\text{Pd}(\text{L}^8)_2$	$\text{Pd}(\text{L}^9)_2$
Pd1-N1	2.040	2.034	C1-C2	1.372(5)	1.379(5)
Pd1-N2	1.984	1.996	C2-C3	1.370(6)	1.372(7)
Pd1 N1	2.040	2.034	C3-C4	1.369(5)	1.369(6)
Pd1-N2	1.984	1.996	C4-C5	1.376(5)	1.377(5)
N1-C1	1.333(4)	1.327(4)	C5-C6	1.450(4)	1.458(4)
N1-C5	1.348(5)	1.357(5)	C7-C8	1.484(5)	1.487(5)
N2-N4	1.374(3)	1.353(4)	C8-C9	1.517(6)	1.512(6)
N2-C6	1.329(5)	1.330(5)	C10-C11	1.518(5)	1.516(5)
N3-C6	1.328(5)	1.331(5)	C11-C12	1.497(6)	1.510(6)
N3-C7	1.359(4)	1.354(4)	C12-C13	1.506(6)	1.516(6)
N4-C7	1.334(5)	1.333(5)	C13-C14	-	1.510(8)
Кут між атомами					
	$\text{Pd}(\text{L}^8)_2$	$\text{Pd}(\text{L}^9)_2$		$\text{Pd}(\text{L}^8)_2$	$\text{Pd}(\text{L}^9)_2$
N1-Pd1-N2	79.2	79.8	C2-C3-C4	119.1(4)	119.5(4)
N1-Pd1-N1	180.0	180.0	C3-C4-C5	119.3(4)	119.4(4)
N1-Pd1-N2	100.8	100.2	N1-C5-C4	121.2(3)	120.9(3)
N2-Pd1-N1	100.8	100.2	N1-C5-C6	113.5(3)	113.2(3)
N2-Pd1-N2	180.0	180.0	C4-C5-C6	125.3(3)	125.9(3)
N1-Pd1-N2	79.2	79.8	N2-C6-N3	113.0(3)	113.0(3)
Pd1-N1-C1	125.6	125.6	N2-C6-C5	115.8(3)	116.4(3)
Pd1-N1-C5	115.0	115.0	N3-C6-C5	131.1(3)	130.5(3)
C1-N1-C5	119.4	119.4(3)	N3-C7-N4	114.5(3)	114.6(3)
Pd1-N2-N4	136.0	136.8	N3-C7-C8	123.4(3)	123.1(3)
Pd1-N2-C6	116.4	115.6	N4-C7-C8	122.1(3)	122.2(3)
N4-N2-C6	107.6(3)	107.6(3)	C7-C8-C9	114.0(3)	111.9(3)
C6-N3-C7	101.6(3)	101.0(3)	C8-C9-C10	113.3(3)	115.4(3)



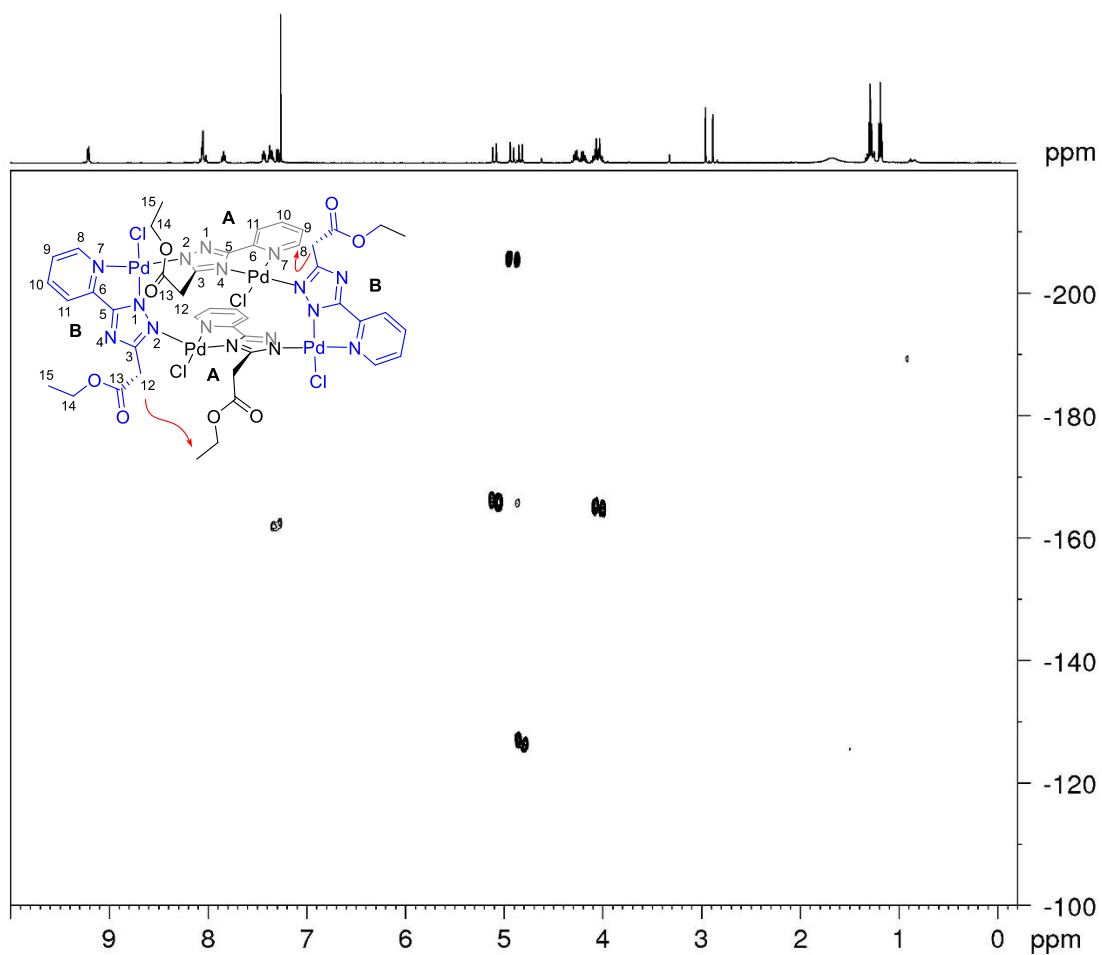


Рисунок Д168.  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMQC спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^1)_4\text{Cl}_4$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

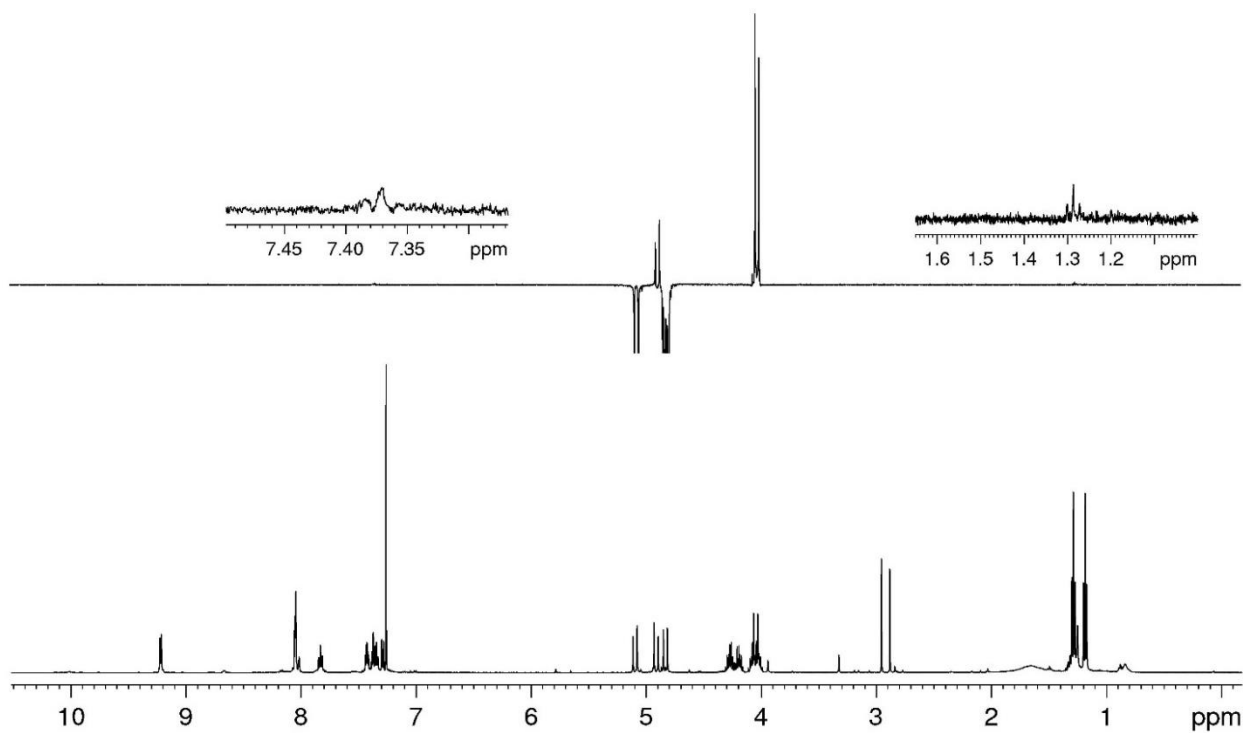


Рисунок Д169.  $^1\text{H}$ - та 1D ROESY спектри  $\text{Pd}_4(\text{L}^1)_4\text{Cl}_4$  записані в  $\text{CDCl}_3$ .

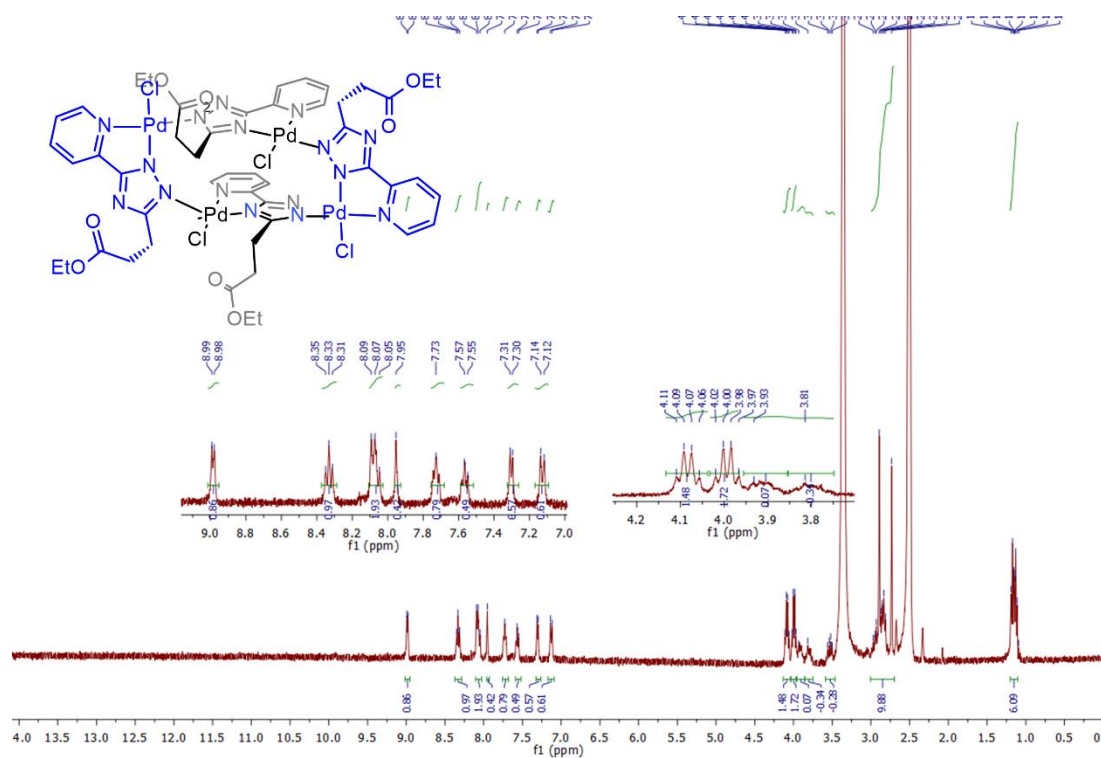
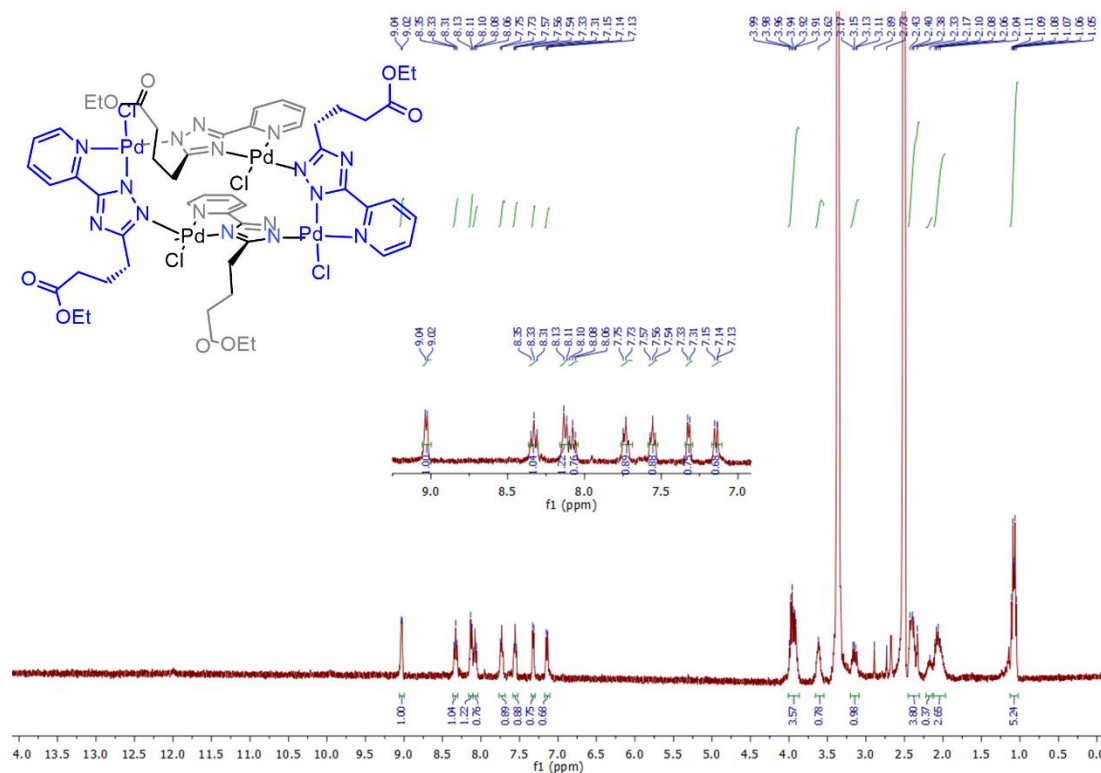


Рисунок Д170.  $^1\text{H}$  спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^3)_4\text{Cl}_4$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .



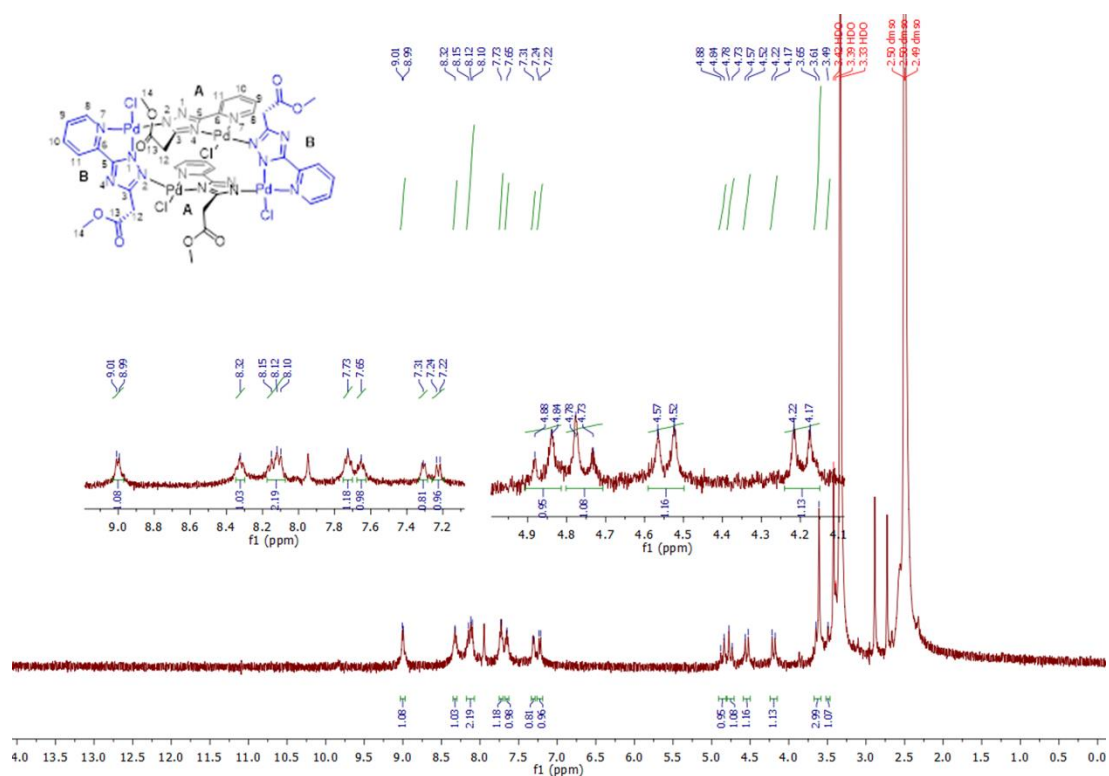


Рисунок Д172.  $^1\text{H}$  спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^5)_4\text{Cl}_4$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

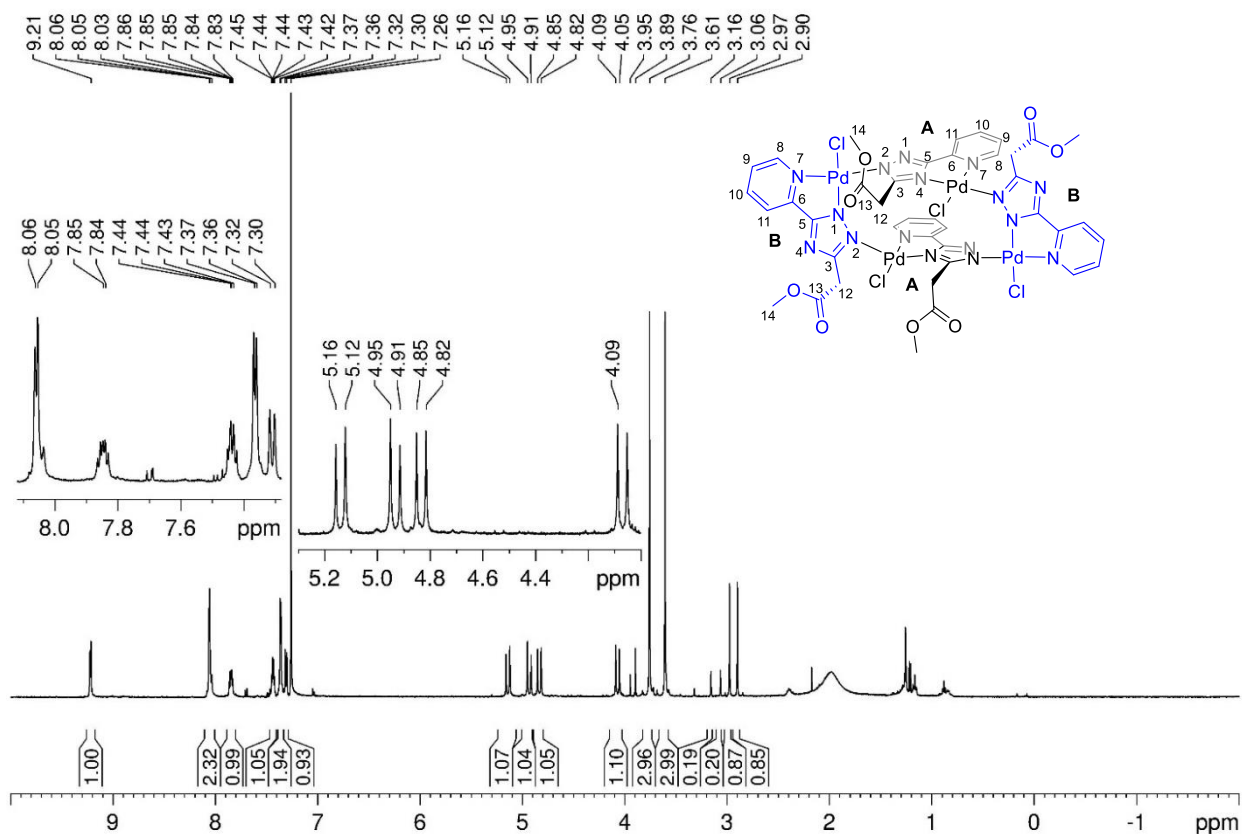


Рисунок Д173.  $^1\text{H}$  спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^5)_4\text{Cl}_4$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .



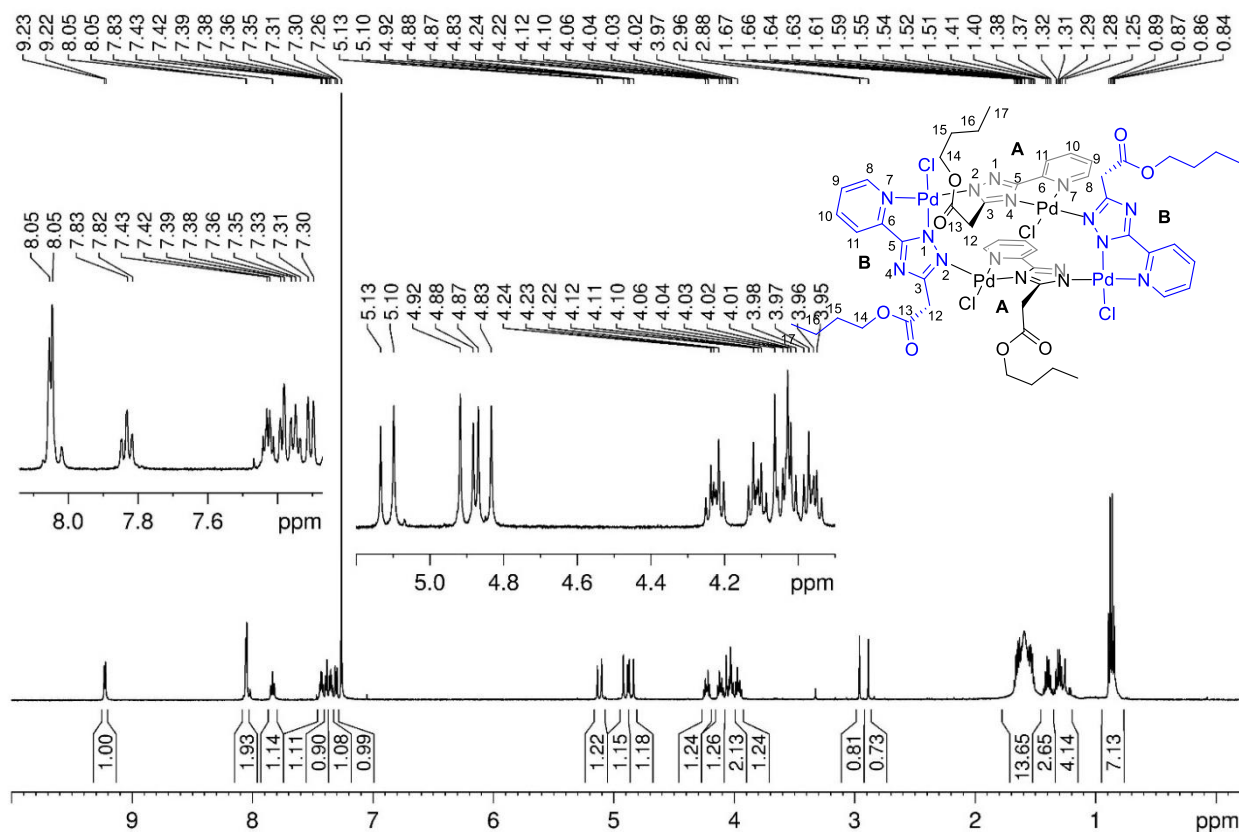


Рисунок Д176. <sup>1</sup>H спектр Pd<sub>4</sub>(L<sup>6</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> записаний в CDCl<sub>3</sub>.

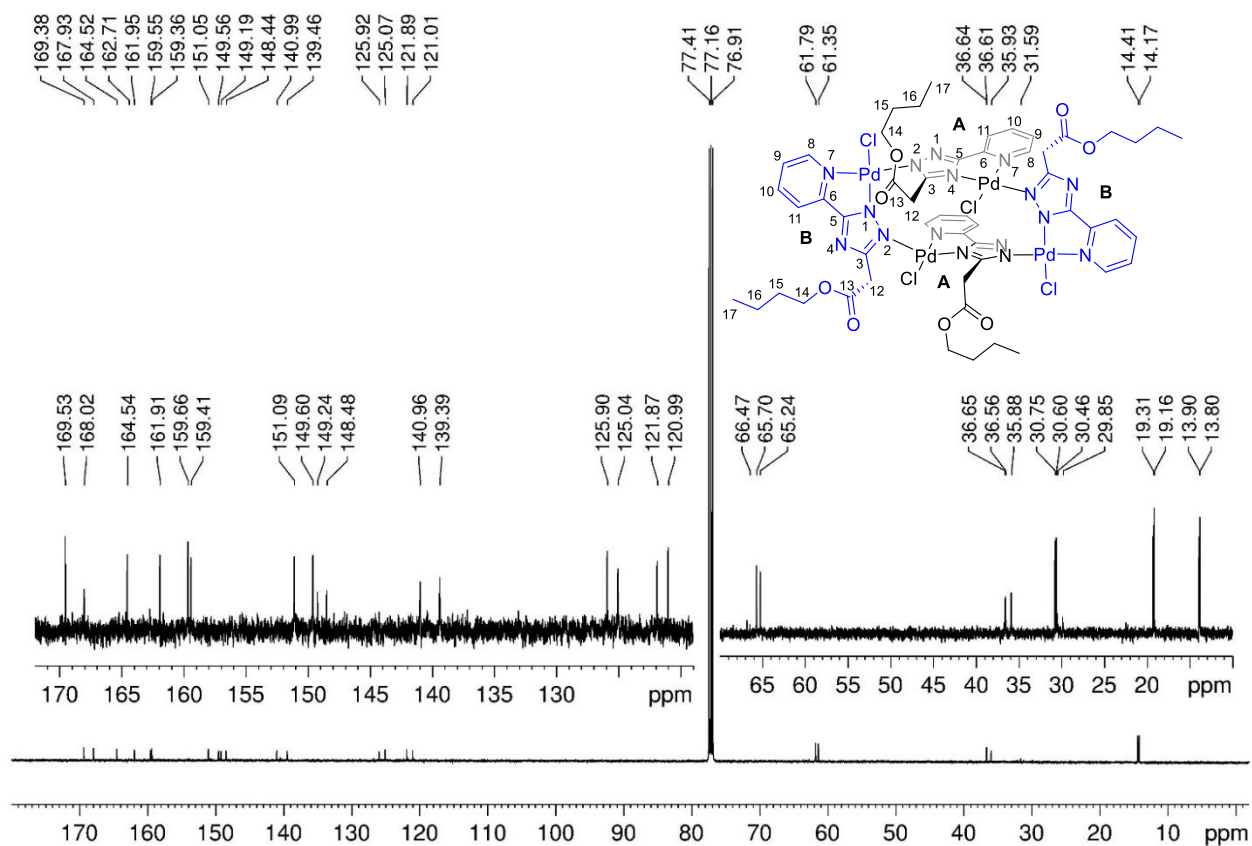


Рисунок Д177. <sup>13</sup>C спектр Pd<sub>4</sub>(L<sup>6</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> записаний в CDCl<sub>3</sub>.



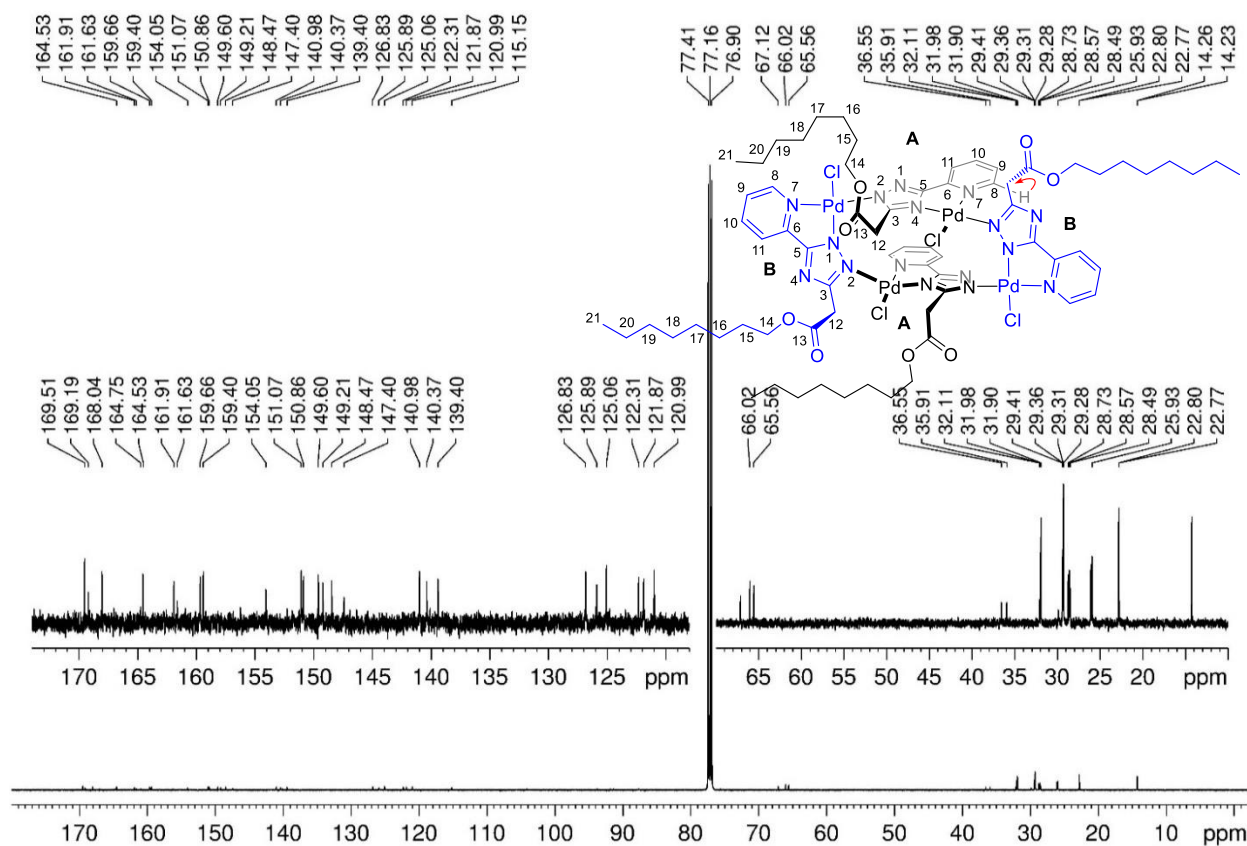


Рисунок Д180.  $^{13}\text{C}$  спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^7)_4\text{Cl}_4$  записаний в  $\text{CDCl}_3$ .

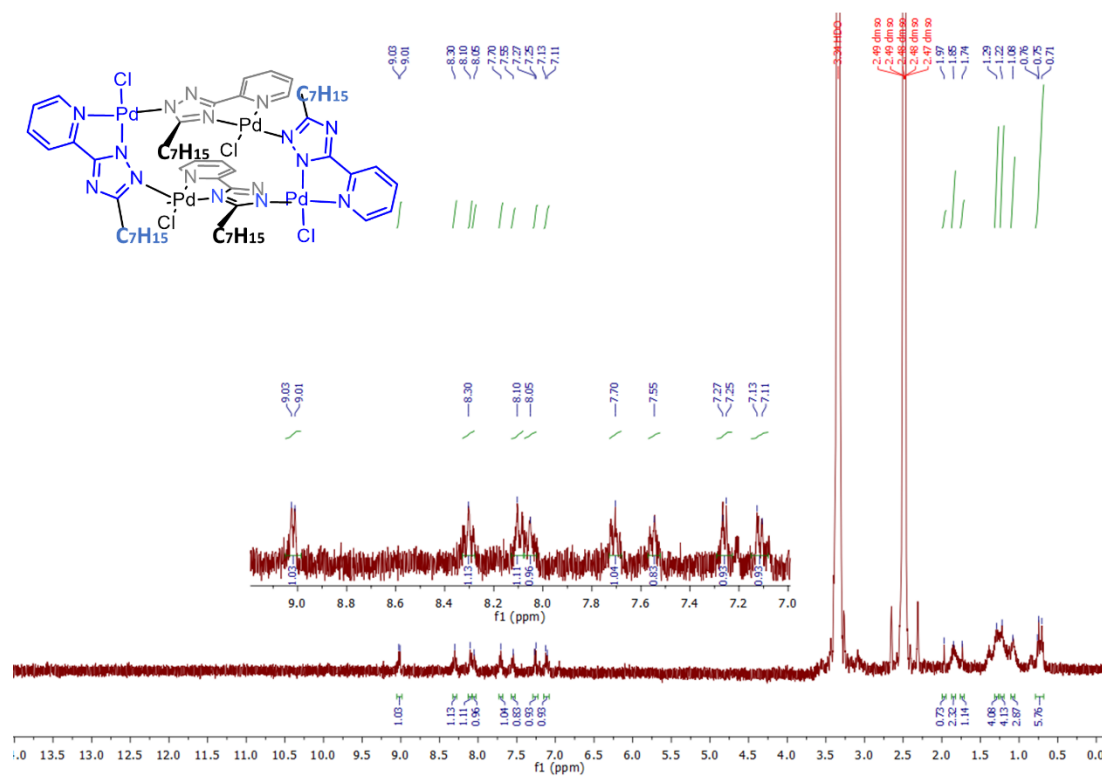


Рисунок Д181.  $^1\text{H}$  спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

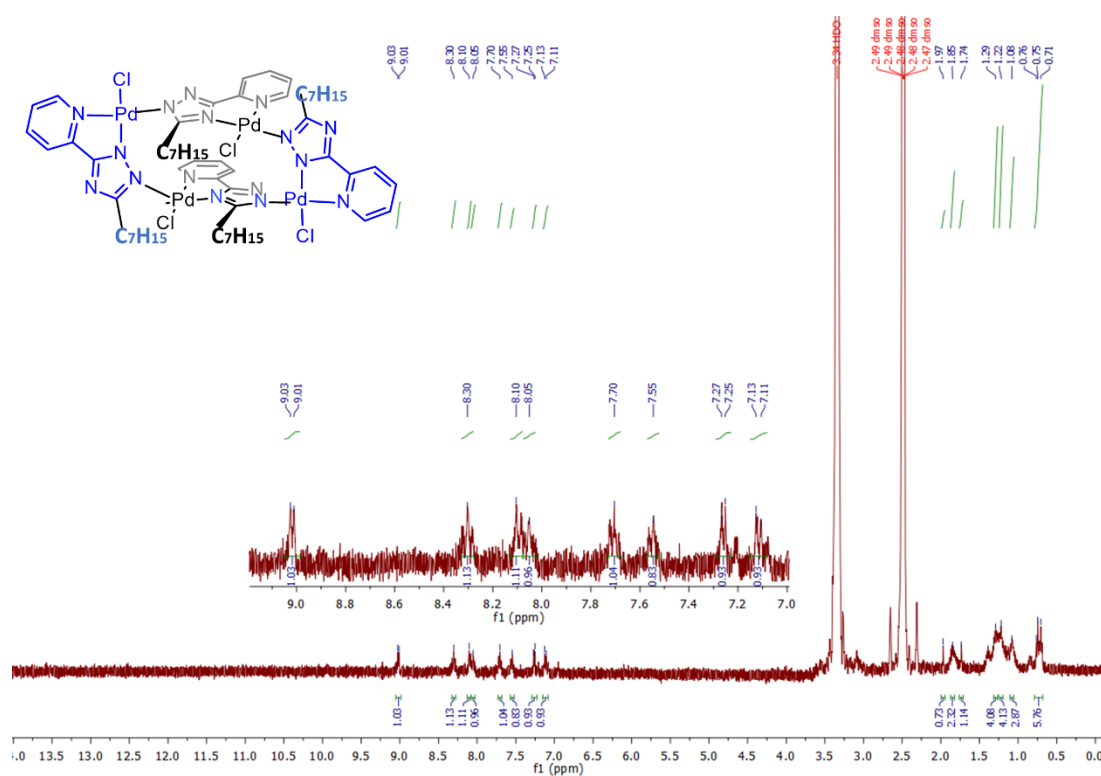


Рисунок Д182.  $^1\text{H}$  спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^9)_4\text{Cl}_4$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

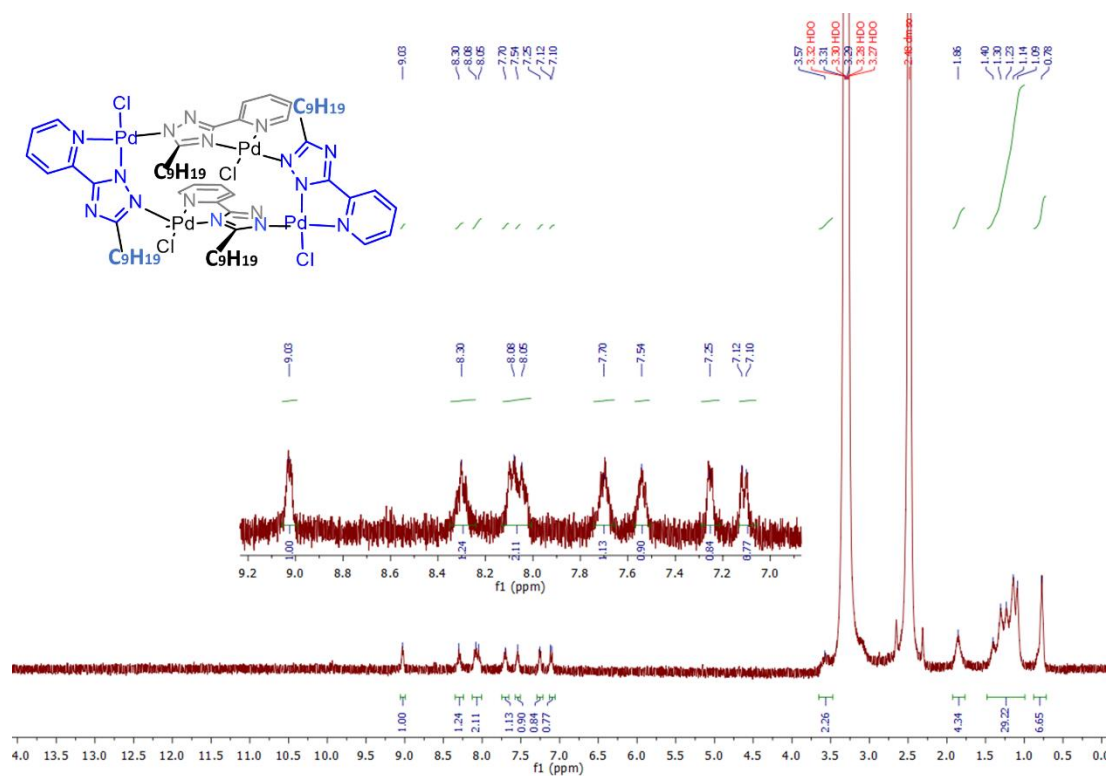


Рисунок Д183.  $^1\text{H}$  спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^{10})_4\text{Cl}_4$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

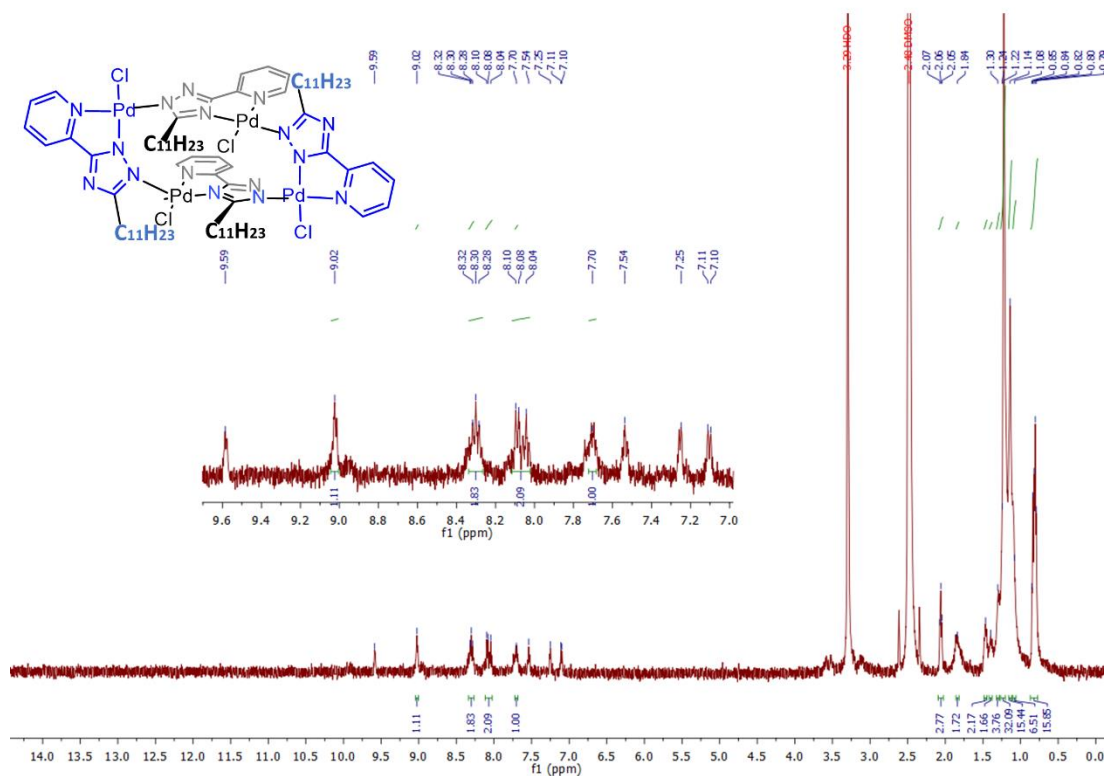


Рисунок Д184.  $^1\text{H}$  спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^{11})_4\text{Cl}_4$  записаний в  $\text{DMSO-d}_6$ .

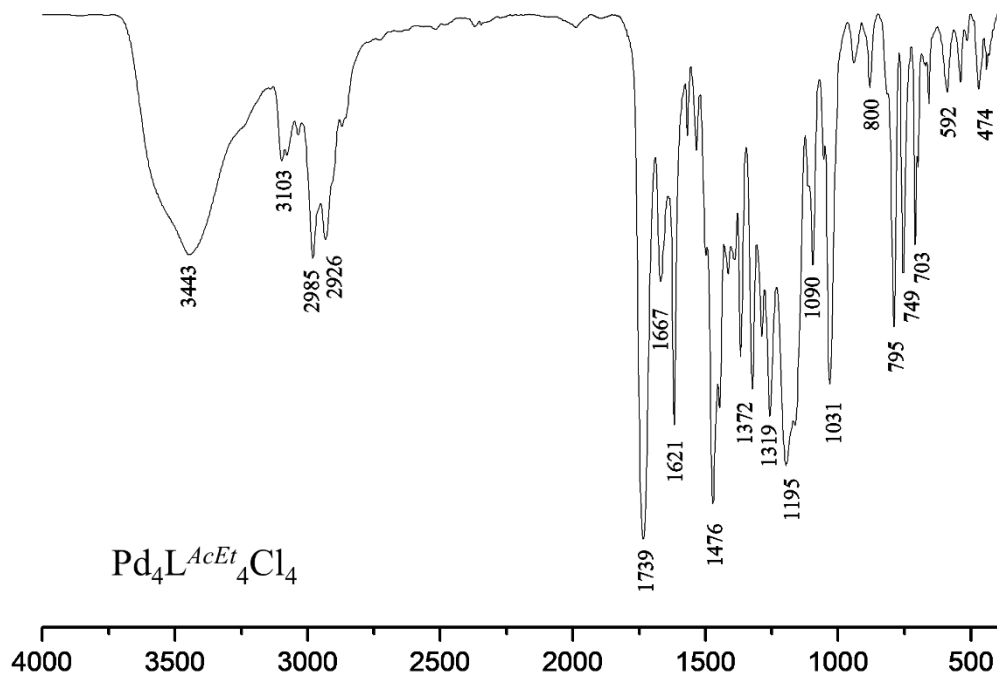


Рисунок Д185. ІЧ спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^1)_4\text{Cl}_4$  записаний в таблетці  $\text{KBr}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

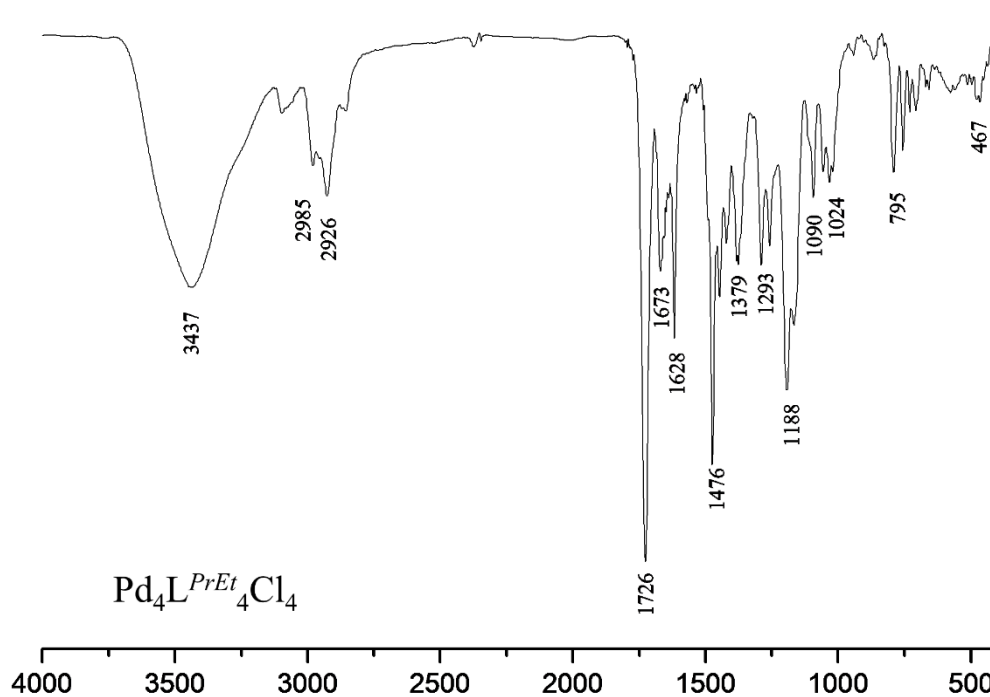


Рисунок Д186. ІЧ спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^3)_4\text{Cl}_4$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

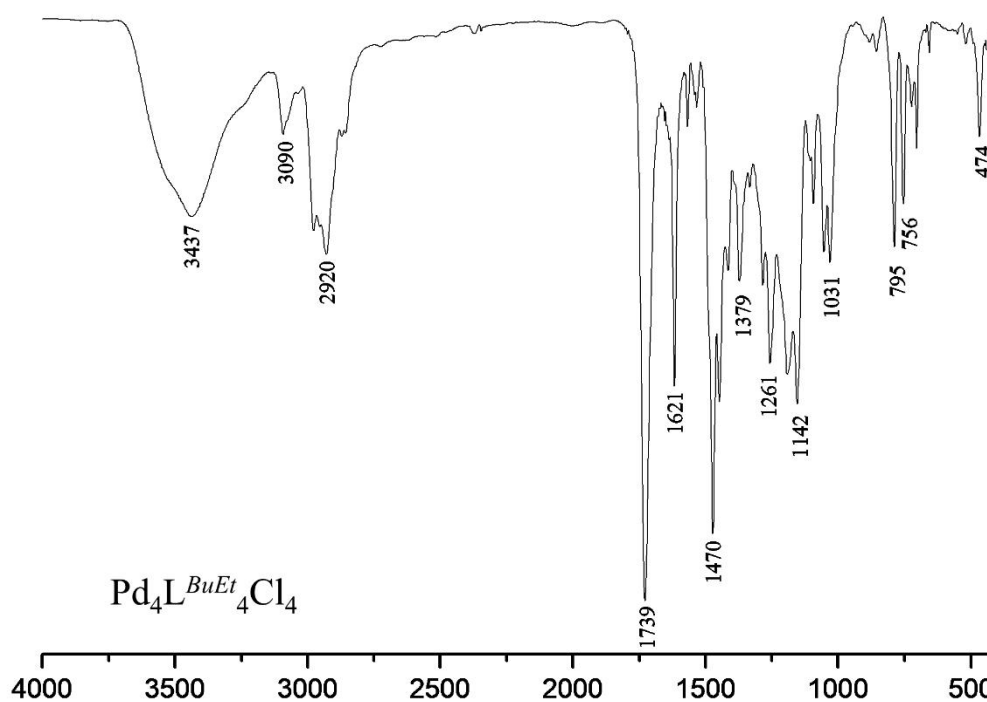


Рисунок Д187. ІЧ спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^4)_4\text{Cl}_4$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

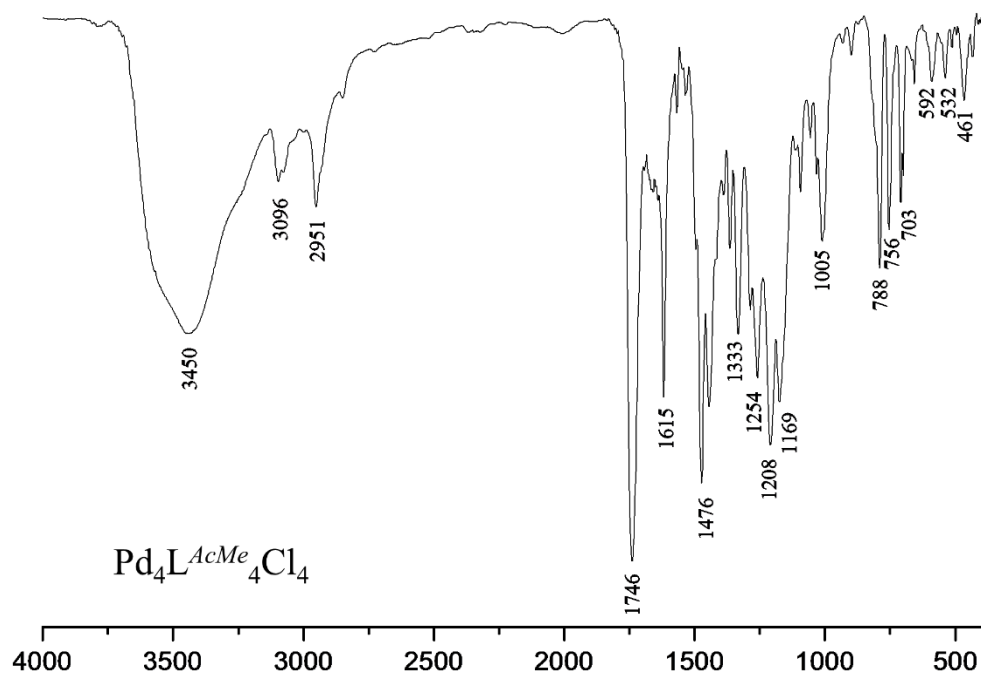


Рисунок Д188. ІЧ спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^5)_4\text{Cl}_4$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

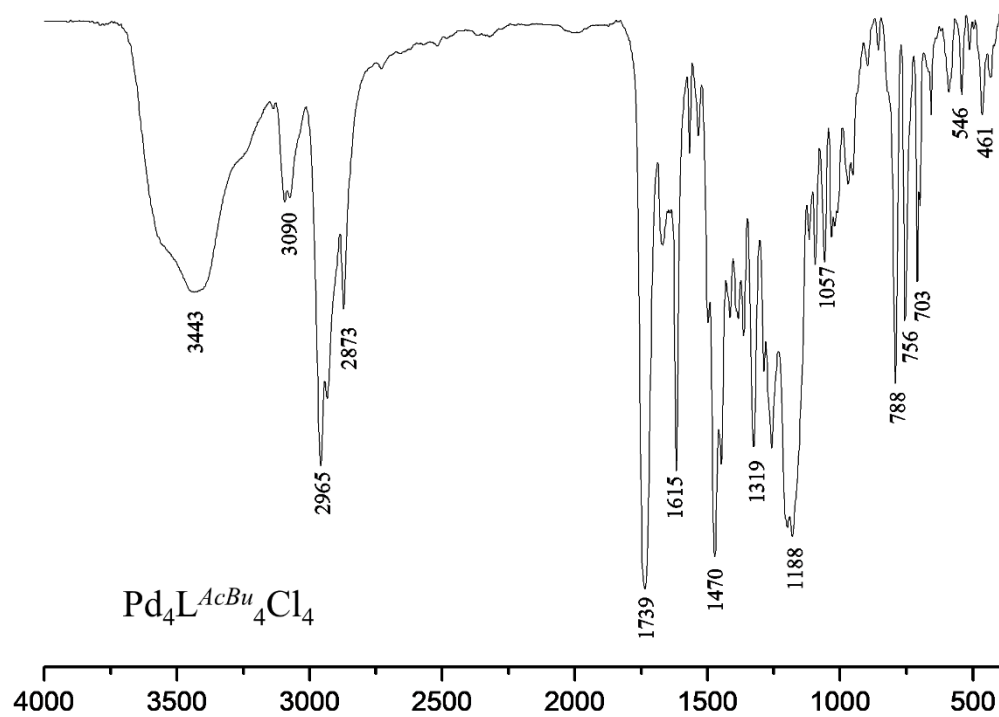


Рисунок Д189. ІЧ спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^6)_4\text{Cl}_4$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

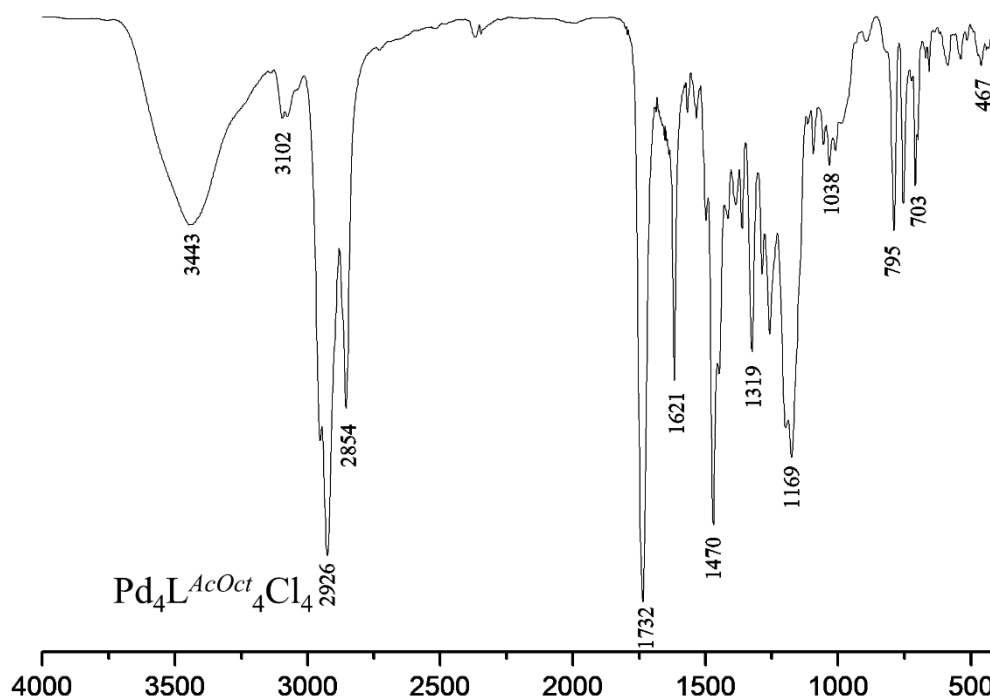


Рисунок Д190. ІЧ спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^7)_4\text{Cl}_4$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

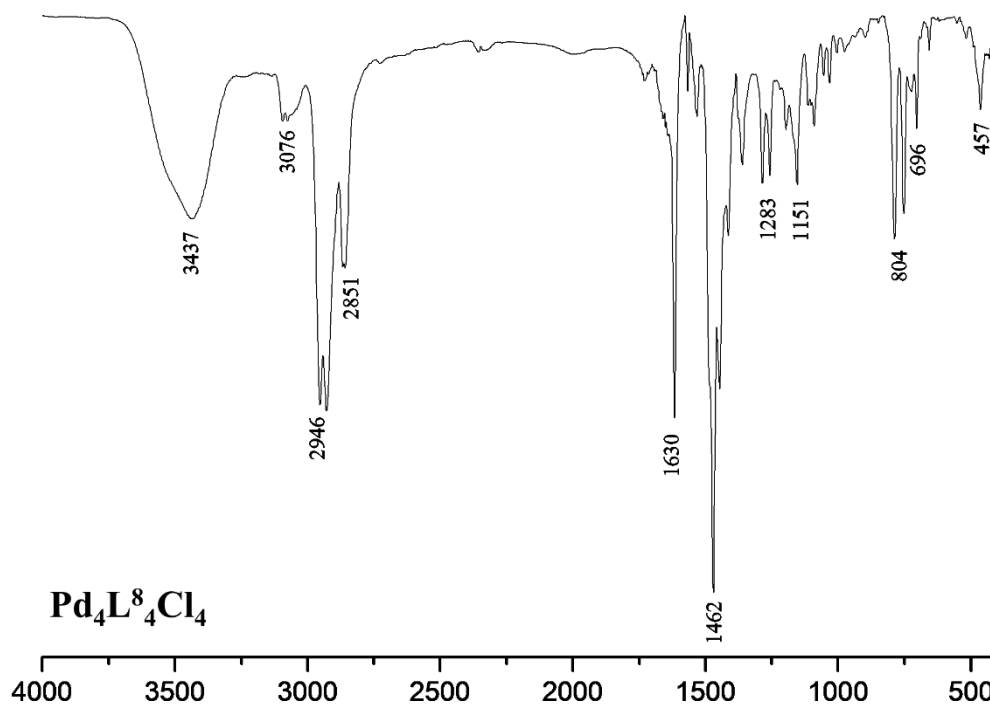


Рисунок Д191. ІЧ спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^8)_4\text{Cl}_4$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).

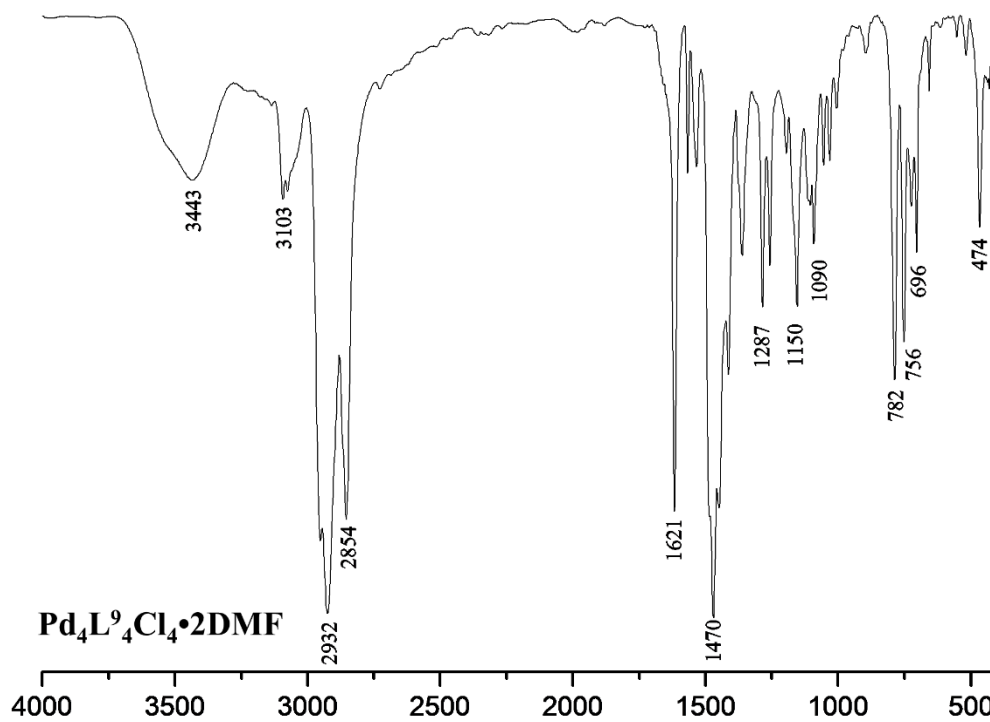


Рисунок Д192. ІЧ спектр Pd<sub>4</sub>(L<sup>9</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> записаний в таблетці KBr (см<sup>-1</sup>).

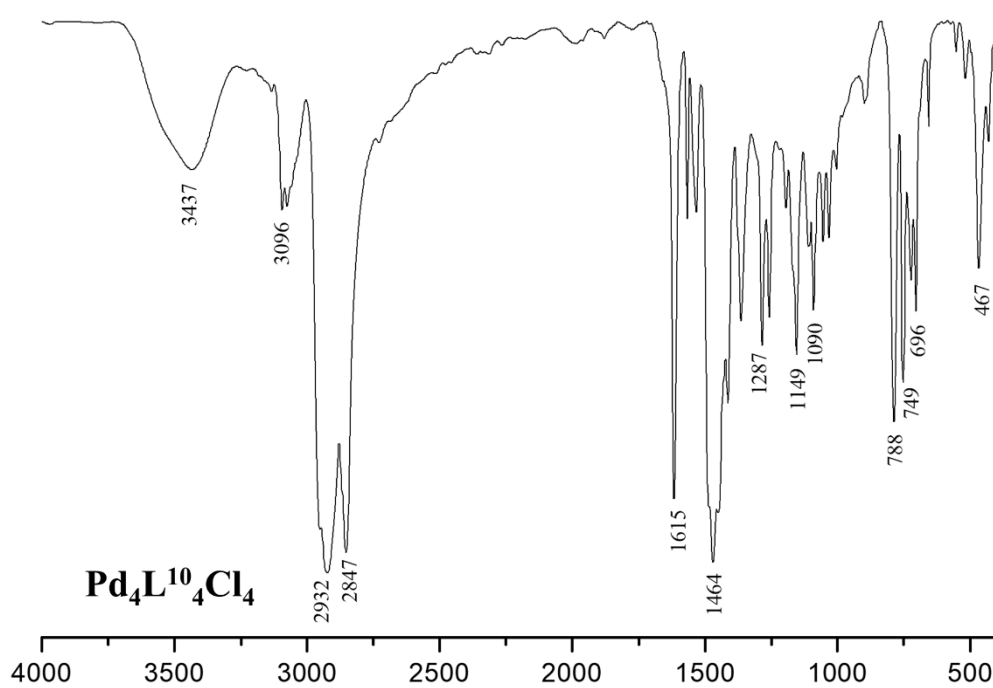


Рисунок Д193. ІЧ спектр Pd<sub>4</sub>(L<sup>10</sup>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> записаний в таблетці KBr (см<sup>-1</sup>).

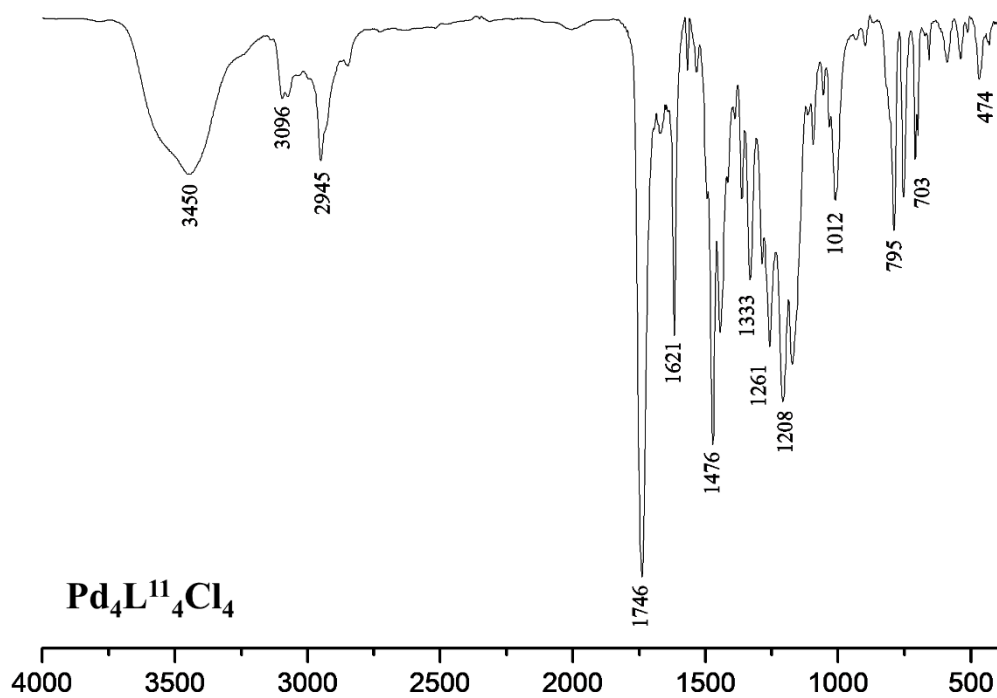


Рисунок Д194. ІЧ спектр  $\text{Pd}_4(\text{L}^{11})_4\text{Cl}_4$  записаний в таблетці KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ).