

КОМПЛЕКС ПАЛЛАДИЯ(II) С N,N,N',N'',N''' -ПЕНТАМЕТИЛДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ

© 2020 г. Н. А. Анисимова^{a,b}, А. М. Вахрушева^c, Е. В. Стукань^{a,d}, М. В. Пузык^{a,*}

^a Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,
наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург, 191186 Россия

^c Гимназия 271 имени П. И. Федулова, Санкт-Петербург, 198328 Россия

^d ООО Эластокам – совместное предприятия ПАО Нижнекамскнефтехим и BASF Polyurethanes GmbH,
Всеволожск, 188640 Россия
*e-mail: puzyk@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 мая 2020 г.

После доработки 11 мая 2020 г.

Принято к печати 20 мая 2020 г.

Разработана методика синтеза нового комплекса палладия(II) с N,N,N',N'',N''' -пентаметилдиэтилентриамином. Изучены его строение, электрохимические и оптические свойства.

Ключевые слова: комплекс Pd(II), N,N,N',N'',N''' -пентаметилдиэтилентриамин, тридентантный лиганд

DOI: 10.31857/S0044460X20080065

Особенности электронного строения лабильных координационных соединений палладия(II) привлекают повышенное внимание исследователей [1]. Это связано с важной ролью таких комплексов в механизме металлоорганического катализа [2, 3] и с их применением при получении противоопухолевых препаратов при резистентности к цисплатину [4–6]. Широко используемый при получении полимеров N,N,N',N'',N''' -пентаметилдиэтилентриамин **1** до сих пор обделен вниманием в синтезе комплексов платиновых металлов [7], хотя данное соединение имеет в своем составе три атома азота и относится к аминным полидентантным лигандам.

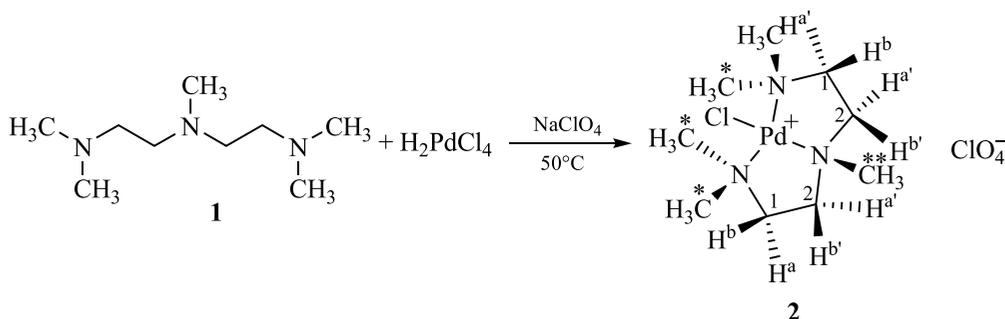
Нами исследованы спектроскопические и электрохимические характеристики нового комплекса $[\text{PdLCl}]\text{ClO}_4$ **2**, полученного при взаимодействии H_2PdCl_4 с триамином **1** (L) при нагревании (схема 1).

Структура комплекса **2** установлена методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии и гетероядерных экспериментов ^1H - ^{13}C НМҚС, ^1H - ^{13}C НМВС, ^1H - ^1H COSY. В спектре ЯМР ^1H комплекса **2** при-

сутствуют сигналы протонов всех структурных фрагментов молекулы. Образование циклической системы приводит к ограниченной гибкости молекулы и к неэквивалентности протонов метиленовых и метильных групп [8]. В спектре ЯМР ^1H протоны метильных групп проявляются тремя сигналами при 2.58, 2.85 и 2.90 м. д. Протоны метиленовых групп диастереотопны и закономерно проявляются четырьмя сигналами при 2.58, 2.65, 3.35 и 3.70 м. д. с геминальными ($^2J = 13.7$ – 14.2 Гц) и вицинальными ($^3J = 3.9$ – 4.2 Гц) константами спин-спинового взаимодействия.

Согласно данным ^1H - ^{13}C НМҚС, сигналы метиленовых протонов при 2.58 и 3.70 м. д. коррелируют с более сильнополюсным атомом углерода C^1 (60.76 м. д.), а сигналы протонов при 2.65 и 3.35 м. д. – с более слабополюсным атомом C^2 (65.76 м. д.). В спектре ^1H - ^{13}C НМВС наблюдается корреляционная зависимость между сигналами метиленовых протонов с соседними атомами углерода: $^1\text{CH}_2$ (3.70 м. д.)/ $^2\text{CH}_2$ (65.76 м. д.), $^2\text{CH}_2$ (3.35 м. д.)/ $^1\text{CH}_2$ (60.76 м. д.). Внедиагональные кросс-пики

Схема 1.



с координатами [2.58 и 3.70 м. д.; 3.70 и 2.58 м. д.], [2.65 и 3.35 м. д.; 3.35 и 2.65 м. д.] и [3.35 и 3.70 м. д.; 3.70 и 3.35 м. д.] в спектре $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY свидетельствуют о взаимосвязи геминальных и вицинальных протонов групп CH_2 между собой.

Состав комплекса **2** подтвержден данными масс-спектрометрии. Существование пяти изотопов палладия [^{104}Pd (11%), ^{105}Pd (22%), ^{106}Pd (27%), ^{108}Pd (26.5%), ^{110}Pd (11.7%)] и двух изотопов хлора [^{35}Cl (76%), (^{37}Cl) (24%)] обуславливает появление в масс-спектрах серии пиков в диапазоне 312–318 Да (для катиона $[\text{PdLCl}]^+$) и двух интенсивных пиков при 98.95 и 100.94 (для аниона ClO_4^-).

Природа высшей заполненной (ВЗМО) и низшей свободной молекулярных орбиталей (НСМО) определена из совокупности данных циклической вольтамперометрии и абсорбционной спектроскопии. Циклические вольтамперограммы окисления и восстановления полученного комплекса характеризуются необратимыми одноэлектронными волнами (значения потенциалов пика 1.3 и -1.1 В соответственно). В рамках модели локализованных молекулярных орбиталей это указывает на то, что ВЗМО и НСМО локализованы на атоме палладия и относятся к d - и d^* -орбиталям соответственно. Данные спектров поглощения находятся в согласии с электрохимическими экспериментами. Самый низший по энергии (~ 350 нм) и по интенсивности ($\epsilon \sim 700$ л/моль·см) переход в спектрах поглощения комплекса **2** относится к полю лигандов ($d-d^*$). В более коротковолновой области (~ 225 нм) зафиксирована высокоинтенсивная ($\epsilon \sim 25000$ л/моль·см) полоса переноса заряда с хлорид-иона на металл.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в новом комплексе Pd(II) **2** присутствуют тридентатный триамин и лабильный хлорид-ион, палладий-центрированные ВЗМО и

НСМО – необходимые элементы для проявления каталитических и цитотоксических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ НМРС, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ НМВС регистрировали на спектрометре Jeol ECX400A с рабочими частотами 100.52 (^{13}C) и 399.78 МГц (^1H) в дейтерохлороформе- d с использованием остаточного сигнала недеутерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры получали на Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в KBr. Спектральные исследования выполняли в Центре коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. Электронные спектры поглощения снимали в этаноле на спектрофотометре СФ-2000. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре MaXis. Вольтамперограммы получали на установке ПИ-50-PRO-3 в ячейке с разделенными пространствами рабочего (стеклоуглеродного), вспомогательного (Pt) и электрода сравнения (Ag) в присутствии 0.1 М. раствора $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{ClO}_4$ в диметилформамиде. Потенциалы пиков приведены при скорости 100 мВ/с по отношению к ферроцений/ферроцен редокс-системе.

Перхлорат (*N,N,N',N'',N'''*-пентаметилдиэтилентриамин)хлоропалладия(II) $[\text{Pd}(\text{me}_5\text{deta})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ (2**).** К раствору 33 мг (0.183 ммоль) PdCl_2 в 2 мл конц. HCl при 50°C добавляли 96 мг (0.55 ммоль) триамина **1**, затем нейтрализовали смесь, прибавляя по каплям раствор NaOH. После изменения окраски раствора с коричневой на желтую в реакционную смесь добавляли 110 мг (0.9 ммоль) NaClO_4 . При охлаждении раствора наблюдалось образование лимонно-желтых кристаллов, которые собирали на фильтре. Выход 57.3 мг (76%). ИК спектр ν , cm^{-1} : 2900–3000 уш.

с (CH₃/CH₂), 1469 с (C–N), 1099 и 625 (ClO₄). УФ спектр (C₂H₅OH), λ_{max}, нм (ε×10⁻³, л/моль·см) 225 (20.5), 350 (0.7). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.56, 2.86 (12H, *CH₃), 2.89 (3H, **CH₃), 2.55 д. д., 2.63 д. д., 3.31 д. д. и 3.70 д. д. (8H, H^a, H^b, H^{a'}, H^{b'}, ²J_{ab} = 14.2, ³J_{aa' = 4.2 и ³J_{ab' = 3.9–4.2, ²J_{ab' = 13.7–4.2). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_C, м. д.: 43.95 (*CH₃), 50.65 и 52.32 (**CH₃), 60.76 (¹CH₂), 65.76 (²CH₂).}}}

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. // Рос. хим. ж. 2006. Т. 50. № 4. С. 81.
2. Гурьева Я.А., Алексеев И.Н., Залевская О.А., Слепухин П.А., Кучин А.В. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 6. С. 796; Gur'eva Ya.A., Alekseev I.N., Zalevskaya O.A., Slepukhin P.A., Kuchin A.V. // Russ. J. Org. Chem. Vol. 52. N 6. P.781. doi 10.1134/S107042801606004X
3. Bulushev D.A., Zacharska M., Shlyakhova E., Chuvinlin A.L., Guo Y., Beloshapkin S., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. // ACS Catal. 2016. Vol. 6. P. 681. doi 10.1021/acscatal.5b02381
4. Muggia F., Farrel N. // Crit. Rev. Oncology/Hematology. 2005. Vol. 53. N 1. P.1 doi 10.1016/j.critrevonc.2004.11.007
5. Ndagi U., Mhlongo N., Soliman M.E. // Dove Med. Press. 2017. Vol. 2017. N 11. P. 599. doi 10.2147/DDDT.S119488
6. Tanaka M., Kataoka H., Yano S., Ohi H., Kawamoto K., Shibahara T., Mizoshita T., Mori Y., Tanida S., Kamiya T., Joh T. // BMC Cancer. 2013. Vol. 13. P. 237. doi 10.1186/1471-2407-13-237
7. Никушев П.А., Пискун Ю.А., Василенко И.В., Гапоник Л.В., Тимашев П.С., Акованцева А.А., Костюк С.В. // Высокомолекул. соедин. (Б). 2017. Т. 59. № 6. С. 413; Nikishev P.A., Piskun Yu.A., Vasilenko I.V., Gaponik L.V., Timashev P.S., Akovantseva A.A., Kostjuk S.V. // Polymer Sci. (B). 2017. Vol. 59. N 6. P. 655. doi 10.1134/S1560090417060070
8. Сильверстейн Р.Б., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 592 с.

Palladium(II) Complex with *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylenetriamine

N. A. Anisimova^{a,b}, A. M. Vakhrusheva^c, E. V. Stukan^{a,d}, and M. V. Puzyk^{a,*}

^a Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

^b St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design, St. Petersburg, 191186 Russia

^c Gymnasium No. 271, St. Petersburg, 190000 Russia

^d ООО Elastokam – Joint Venture between PAO Nizhnekamskneftekhim and BASF Polyurethanes GmbH, Vsevolozhsk, 188640 Russia

*e-mail: puzyk@mail.ru

Received May 11, 2020; revised May 11, 2020; accepted May 20, 2020

A method was developed for the synthesis of a new palladium(II) complex with *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylene triamine. Its structure, electrochemical and optical properties were studied.

Keywords: Pd(II) complex, *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylene triamine, tridentant ligand