

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) С 2-ЭТИЛ, - 6 МЕТИЛ - 3 - ГИДРОКСИПИРИДИНОМ

Х.И.Гасанов^{*1}, Г.И.Аджалова², Дж.И.Мирзай³, Ш.Г.Касумов²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан;

³Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

Synthesis and Structure Complex of Palladium (II) with 2 - Ethyl - 6 Methyl - 3 - Hydroxypyridine

Kh.I.Hasanov¹, G.I.Ajalova², C.I.Mirzai³, Sh.H.Kasumov²

¹«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;

²Azerbaijan Medical University, Baku, Azerbaijan; ³Baku State University, Baku, Azerbaijan;

Abstract

New complex compounds of palladium (II) with biologically active ligand 2-ethyl-6 methyl-3-hydroxy-pyridine-mexidol in acidic medium (pH=5.3) of the following composition have been synthesized – $(C_8H_{12}ON)_2[PdCl_4]$. In this case, the ligand is protonated and as a single-charged cation occupies an external coordination sphere. The structure of the complex is proved by X-ray structure analysis. It is shown that the structure is constructed of an isolated complex anion – $[PdCl_4]^{2-}$ and cation $C_8H_{12}ON^+$. The square planar coordination of the palladium atom is formed from three chlorine atoms and the formed tetraacidoanion ligand forms a hydrogen bond. The average length of Pd-Cl bond is 2.3030 Å, there are no deviations from 90° valence angles of Cl-Pd-Cl. The palladium atom is not shifted from the plane coordination polyhedron (square) and therefore trans angles of Cl-Pd-Cl are 180°. Two different lengths – 2.289 Å and 2.713 Å of hydrogen bonds are related to the geometric location of the ligand functional group. The obtained 2-ethyl-6-methyl-3-hydroxypyridinetetrachloro - palladium - mexidazole was tested for radioprotective properties. Toxicity of the preparation is LD50 - 240 mg/kg of animal weight. Toxicological studies of mexidazole in mice, rats and dogs did not reveal cardiotoxic, immunotoxic, embryonic, nephrotoxic, hematotoxic and other types of side effects. Mexidazole is removed from the body with urine 5-8 hours after intravenous injection. The carried out biological test showed that the compound, along with radioprotective properties, has some antitumor activity.

Keywords:

Palladium (II);
Mexidol;
Tetraacidoanion;
Hydrogen bond;
Coordination;
Ligand;
Dentation;
X-ray structure - analysis.

Введение

В последние годы получены убедительные данные, свидетельствующие о том, что нарушение систем регуляции свободно – радикальных процессов в организме может приводить к развитию различных патологических состояний (лучевое поражение, злокачественный рост, гипоксия, и т.д.).

В живом организме свободные радикалы образуются в результате естественного метаболизма кислорода, а также в процессах окислительно – восстановительных превращений различных эндогенных субстратов, лекарств, ксенобиотиков. Первичные ради-

калы, специально вырабатываемые организмом, выполняют важнейшие функции, а вторичные радикалы, оказывающие цитотоксическое действие, как правило, наносят организму большой вред [1,2].

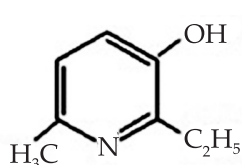
В силу высокой реакционной способности многих свободных радикалов их действие в организме контролируется эндогенными и экзогенными антиоксидантами, а также комплексными соединениями полученных на их основе с разными металлами [3-5].

Успехи химии координационных соединений открывают широкие перспективы поиска новых, более совершенных методов диагностики и лечения различных заболеваний с исследованием подобных соединений.

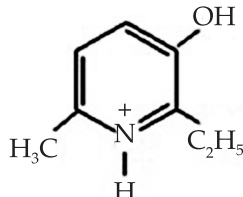
*E-mail: x.qasanov58@gmail.com

Комплексные соединения некоторых металлов, в том числе платины (II) и палладия (II) со многими биоактивными лигандами, а также с гетероциклическими аминами, обладают различными биологическими свойствами [6,7]. При этом немаловажную роль играют строение и функциональные группы, входящие в состав самого биологически активного лиганда.

В данной работе в качестве комплексобразующего биологически активного лиганда был взят 2 – этил – 6 метил – 3 – гидроксипиридина – мексидол.



$C_8H_{11}ON - L$



$C_8H_{12}ON - HL$

Мексидол–ингибитор свободнорадикальных процессов является мембрано-протектором, который обладает также антигипоксическими и антиоксидантными свойствами [8-10].

В литературе имеются данные о том, что комплексы таких лигандов обладают синергическими свойствами [11,12].

В связи с этим актуальное значение имеет поиск новых биологически активных веществ среди солей палладия с 2–этил–6 метил–3– гидроксипиридином.

В литературе отсутствуют сведения о комплексных соединениях мексидола с металлами. Впервые нами в широком интервале pH – среды и различных соотношениях реагирующих веществ (M:L) синтезировано комплексное соединение палладия с мексидолом в составе $(HL)_2[PdCl_4]$.

Экспериментальная часть

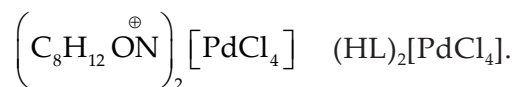
В качестве лиганда использованный мексидол подвергался дополнительной очистке от вспомогательных веществ.

ИК – спектры сняты на спектрометрах Thetmoscientific, Nicoletis 10 и Bruker IFS–113V в вазелиновом или в суспензии фторированных масел, а так же в виде таблеток

с KBr. Термическое поведение комплекса исследовано на дериватографе STA 449 F3 Jupiter NETZSCH при скорости нагрева 10 град/мин. до 800 °С. Электропроводность комплекса была измерена на кондуктометре КЭЛ–1М2 в водных растворах при 25 °С.

РСА проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 APEX, оснащенном двух координатным ССД – детектором, при 273(2)К с использованием молибденового излучения и графитового монохроматора по стандартной методике.

Синтез комплекса



$PdCl_2$ с массой 0.33 г (1.86ммоль) при перемешивании и нагревании до 60 °С растворяют в смеси 20 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Затем прозрачный раствор красного цвета отфильтровывают от частично восстановленного металлического палладия. При той же температуре к отфильтрованному раствору добавляют 0.51 г (3.71 ммоль) мексидола, растворенного в 15 мл воды и перемешивают.

Полученную реакционную смесь помещают на водяной бане с температурой 50 °С и pH раствора доводят до 5.3. Реакционную смесь упаривают на водяной бане при той же температуре до малого объема и охлаждают на ледяной (+2 °С) бане, в течение 40 минут из раствора выпадают игольчатые кристаллы светло-коричневого цвета. Кристаллы отфильтровывают, промывают холодным этанолом, затем серным эфиром. Вещество высушивают сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход: 0.81г (83%).

Результаты и их обсуждение

В результате взаимодействия мексидола с солью палладия (II) в кислой среде при соотношении металл–лиганд–1:2 синтезирован новый комплекс состава -

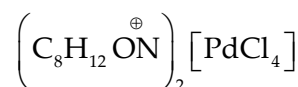


Таблица 1

Результаты элементного анализа комплекса - $\left(C_8H_{12}ON^{\oplus}\right)_2 \left[PdCl_4\right]$										
Комплекс	Pd		N		Cl		C		H	
	Най.	Выч.	Най.	Выч.	Най.	Выч.	Най.	Выч.	Най.	Выч.
$(HL)_2[PdCl_4]$	20.41	20.29	5.52	5.33	27.21	27.04	36.78	36.64	4.70	4.57

Таблица 2

Координаты атомов				
Атом	x	y	z	U экв.
Pd(1)	5000	5000	5000	40(1)
Cl(1)	7558(3)	4742(1)	4213(3)	61(1)
Cl(2)	4347(3)	6083(1)	3330(3)	54(1)
N(1)	3994(8)	8575(3)	8660(8)	49(1)
O(1)	4133(12)	7627(4)	5022(7)	82(2)
C(1)	3903(10)	8014(4)	9718(10)	49(2)
C(2)	3875(12)	7276(4)	9160(11)	57(2)
C(3)	3945(12)	7121(4)	7574(11)	62(2)
C(4)	4063(11)	7724(4)	6571(10)	55(2)
C(5)	4104(9)	8474(4)	7114(10)	46(2)
C(6)	4209(12)	9182(4)	6127(11)	56(2)
C(7)	2315(14)	9407(6)	4962(13)	82(3)
C(8)	3841(15)	8264(6)	11356(12)	73(2)

Результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

Для точной идентификации полученных ИК-спектроскопических данных были сняты ИК-спектры исходных солей палладия, лиганда и синтезированного комплекса, затем сделано сравнительное соответствующее отнесение полосы поглощения на ИК-спектрах. Сравнение результатов ИК-спектров свободного лиганда и синтезированного комплекса (HL)₂[PdCl₄] позволяют однозначно определить строение и способ координации лигандов в них.

В ИК-спектре свободной молекулы лиганда наблюдается асимметричная полоса поглощения валентного колебания при 1236 см⁻¹, относящаяся к группе С-О. При комплексообразовании за счет водородных связей данная полоса понижается до 1615 см⁻¹, что сопровождается уменьшением интенсивности полосы. В комплексе существование водородных связей также доказано посредством РС анализа. Поглощение в области 1235 и 1290 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям свободной ОН – группы [8,13]. Эти факты свидетельствуют о неучастии спиртовой гидроксильной группы лиганда в координации с палладием.

В ИК-спектре некоординированного лиганда имеющаяся широкая полоса поглощения при 3440–3400 см⁻¹ отнесена к С-N связи ароматического кольца. При комплексообразовании в кислой среде пиридиновый атом азота лиганда протонируется и как однозарядный ион занимает внешнюю сферу. Об этом свидетельствуют полосы поглощения при 3250 см⁻¹ [13,14].

Для плоскоквадратного аниона [PdCl₄]²⁻ симметрии D_{4h} правила отбора требуют наличия в ИК-спектре трех полос: валентного колебания Pd–Cl

– класса симметрии E_u (ν^{ас}_{Pd-Cl}) и двух деформационных колебаний классов E_u и A_{2u} (δ^{ас}_{PdCl₂} и γ_{ClPdCl} соответственно).

В ИК-спектре комплекса (HL)₂[PdCl₄] наблюдаются полосы с частотами 338, 180 и 172 см⁻¹, относящиеся соответственно к колебаниям ν^{ас}_{Pd-Cl}, ν^{ас}_{PdCl₂} и ν_{ClPdCl} плоскоквадратного аниона [PdCl₄]²⁻, которые хорошо согласуются с литературными данными [15].

Кристаллографические данные a=7.5927 (2), b=17.3196 (5), c=8.5412 (3) °A, α=900, β=108.7580 (10)°, γ=900, пр.гр. P21/n, V=1063.53 (6) °A, Z=4, d_{выч.}=1.638 г/см³. Кристаллическая структура расшифрована стандартным прямым методом. Было установлено, что синтезированная

фаза имеет состав (C₈H₁₂ON)⁺₂[PdCl₄].

Окончательное уточнение проведено в полноматричном приближении по 2355 независимым отражениям CI≥2σ. Окончательное значение R=0.0671. Все расчеты выполнены по комплексу программ РС-SHELX. Координаты атомов приведены в таблице 2, а основные длины связей и валентные углы - в таблице 3.

Рентгенографическое исследование кристаллов, проведенное на дифрактометре ДРОН-3М показало, что синтезированный комплекс является однофазным.

Структура комплекса построена из изолированных комплексных анионов [PdCl₄]²⁻ и катиона мексидола. Строение комплекса показано на рисунке 1. Атом палладия координирует четыре атома хлора с образованием тетраацидоаниона. Средняя длина связей Pd–Cl составляет 2.3030 °A, отклонения валентных углов Cl–Pd–Cl от 900 не происходит. Атом палладия не смещен из плоскости координа-

Таблица 3

Длины связей d , $^{\circ}\text{A}$ и валентные углы ω , град. в комплексе $\left(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^{\oplus}\right)_2[\text{PdCl}_4]$.

Связь	d	Связь	d	Водородная связь	d
Pd(1) – Cl(1)	2.2949(19)	O(1) – C(4)	1.352(10)	H(3A) – Cl(1)	2.713
Pd(1) – Cl(1) ¹	2.2949(19)	O(1) – H(101)	0.8498	H(101) – Cl(2)	2.289
Pd(1) – Cl(2)	2.3110(17)	C(1) – C(2)	1.362(10)		
Pd(1) – Cl(2) ¹	2.3110(17)	C(1) – C(8)	1.479(12)		
N(1) – H(1N1)	0.8997	C(2) – C(3)	1.398(12)		
N(1) – C(1)	1.344(9)	C(2) – H(2A)	0.9300		
N(1) – C(5)	1.361(9)	C(3) – C(4)	1.371(12)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
Cl(1) ¹ -Pd-Cl(1)	180.0	C(1)-N(1)-C(5)	126.2(6)	N(1)-C(5)-C(6)	118.0(7)
Cl(1) ¹ -Pd-Cl(2) ¹	90.64(7)	C(1)-N(1)-N(1N1)	142.5	O(1)-C(4)-C(3)	123.2(7)
Cl(1)-Pd-Cl(2) ¹	89.36(7)	C(5)-N(1)-H(1N1)	91.1	O(1)-C(4)-C(5)	116.3(7)
Cl(1) ¹ -Pd-Cl(2)	89.36(7)	C(4)-O(1)-N(11)	112.1	C(3)-C(4)-C(5)	120.4(8)
Cl(1)-Pd-Cl(2)	90.64(7)	N(1)-C(1)-C(2)	116.2(7)	C(4)-C(5)-C(6)	125.5(7)
Cl(2) ¹ -Pd-Cl(2)	180.0	N(1)-C(1)-C(8)	116.6(7)	C(5)-C(6)-C(7)	111.5(7)

ционного полиэдра (квадрата) и поэтому транс – углы Cl–Pd–Cl составляют 1800 [14,5].

Также имеются факты о водородной связи между атомами водорода внешнесферной гидроксильной группы и одного из атомов водорода пиридинового кольца с атомом хлора формированного тетраацидоаниона. Две разные длины (2.289 $^{\circ}\text{A}$ и 2.713 $^{\circ}\text{A}$) водородных связей связаны с геометрическим расположением функциональной группы лиганда [15].

Строение комплекса показано на рисунке 1.

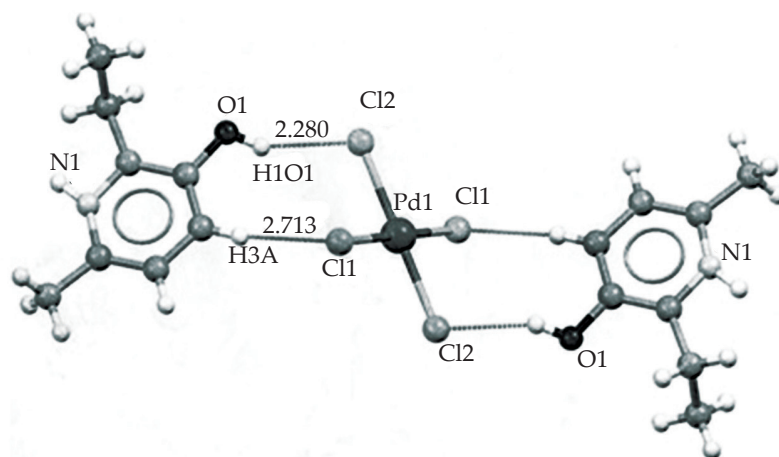
Термическое разложение комплекса происходит более сложно (рис.2). На первом этапе потеря массы начинается при 140 $^{\circ}\text{C}$.

Отщепление двух молекул лиганда

завершается при 315 $^{\circ}\text{C}$. Разложение комплекса и лиганда начинается при 355 $^{\circ}\text{C}$ и завершается при 410 $^{\circ}\text{C}$ без плавления [12]. При этой температуре не происходит дегидрогалогенирование с миграцией во внутреннюю сферу лиганда.

Таким образом, результаты ИК–спектроскопического, РСА, элементного анализа и молярной электропроводности (μ) $\cdot 10^{-3}$ М водного раствора комплекса (224.7 Ом $^{-1}$ см 2 моль $^{-1}$) показывают, что формируется тетраацидоанион - $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. При этом пиридиновый атом азота мексидола в кислой среде протонируется и как однозарядный катион занимает внешнюю координационную сферу.

Полученный 2–этил–6–метил–3–гидроксипиридин тетрахлоропалладиево-кислый-мексидазол был подвергнут испы-

Рис.1. Строение комплекса $\left(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^{\oplus}\right)_2[\text{PdCl}_4]$

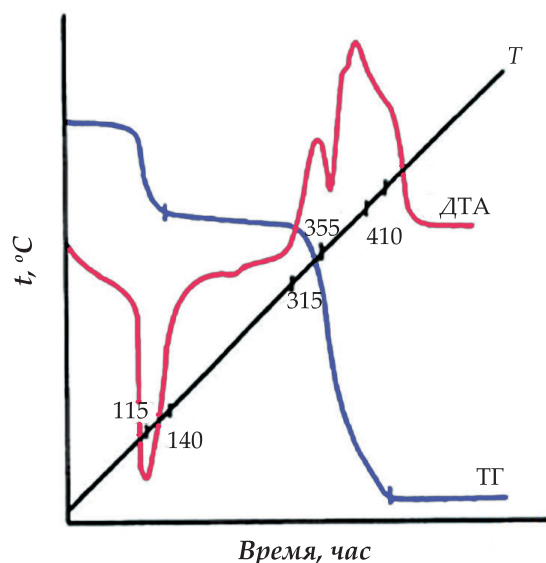
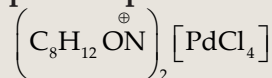


Рис.2. Дериватограмма комплекса



танию на радиопротекторные свойства. Изучение радиопротекторных свойств проводили на белых мышах. Токсичность препарата составляет ЛД50 – 240 мг/кг

массы животного.

Широкие токсикологические исследования мексидазола на мышах, крысах и собаках не выявили кардиотоксического, иммунотоксического, эмбриотоксического, нефротоксического, гематоксического и других видов побочного действия. Из организма мексидазол выводится с мочой через 5 – 8 часов после внутривенного введения.

Установлено, что мексидазол наряду с радиопротекторными свойствами обладает и некоторой противоопухолевой активностью, что очень важно при лучевой терапии. Сочетание выраженных радиопротекторных свойств и противоопухолевой активности характеризует мексидазол с лучшей стороны.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности использования мексидазола в качестве радиопротектора, а также при лечении злокачественных новообразований. Исходя из вышесказанного мексидазол может быть рассмотрен и рекомендован как перспективное соединение в качестве химиотерапевтического агента.

Заключение

Результаты ИК-спектроскопического, РСА, элементного анализа и молярной электропроводности показали, что формируется тетраацидоанион - $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и пиридиновый атом азота мексидола в кислой среде протонируется и как однозарядный катион занимает внешнюю координационную сферу. Полученный 2-этил-6-метил-3-гидрокси-пиридин тетрахлолопалладиевокислый-мексидазол наряду с радиопротекторными свойствами обладает и некоторой противоопухолевой активностью.

Литература

1. Власов А.П., Бунятов Н.Д., Быханова О.Н. (2013). Восстановление детоксикационной способности организма при эндотоксикозе на основе антиоксидантной терапии. *Клин. фармакол. и терапия*. 1, 51 – 54.
2. Левченкова О.С., Новиков В.Е., Пожилова Е.В. (2012) Фармакодинамика и клиническое применение антигипоксантов. *Обзоры по Клин. фармакол. и лек. терапии*. 10 (3), 3 – 12.

References

1. Vlasov A.P., Bunyatov N.D., Bixanova O.N. (2013). Vosstanovleniye detoksikatsionnoy sposobnosti organizma pri endotoksikoze na osnove antioksidantnoy terapii. *Klin. farmokol. i terapiya*. 1, 51 – 54.
2. Levchenkova O.S., Novikov B.E., Pojilova E.V. (2012). Farmakodinamika i klinicheskoye primeneniye antiqipoksantov. *Obzori po Klin. farmokol. i terapii*. 10 (3), 3 – 12.

3. Ефименко И.А., Иванова Н.А. (2008). Координационные соединения палладия и способ его получения. Евроазиатский патент № 010431 от 29.08.2008.
4. El – Sherif A.A. (2011). Synthesis and characterization of some potential antitumor palladium (II) complexes of – 2 – aminomethylbenzimidazole and amino acids. *Journal of Coordination Chemistry*. 64 (12). 2035 – 2055.
5. S.B. Deepthi, P. Ramech, R.Trivedi (2015). Carbohydrate triazole tethered 2 – pyridil – benzimidazole ligands: Synthesis of their palladium (II) complexes and antimicrobial activities. *Inorganica Chimica Acta*. 435. 200 – 205.
6. M.Z. Ghdhayeb, R.A. Haque, S.Budagumoi. (2017). Mono- and bis – N – heterocyclic carbene silver (I) and palladium (II) complexes: Synthesis, characterization, crystal structure and in vitro anticancer studies. *Polyhedron*. 121. 222 – 230
7. Новиков В.Е., Левченкова О.С. (2013) Новые направления поиска лекарственных средств – антигипоксической активностью и ишемии головного мозга. *Эксперим. клин. фармакология*. 76(5), 37 – 47
8. Столярова В.В. (2001) Исследование кардиопротекторного действия препаратов с антиоксидантной активностью при острой ишемии головного мозга. *Эксперим. клин. фармакология*. 64(6), 3 – 6.
9. Синров А.В., Ингинс В.И., Кинзирский А.С., Кинзирская Ю.А. (2007). Изучение влияния мексидола на гемотоксичность, противоопухолевую и антиметастатическую эффективность циклофосфана. *Вопросы онкологии*, 53(6), 711 – 714.
10. Winterbourn C.C., Kettle A.J. (2003) Radical – radical reactions of superoxide; a potential route to toxicity. *Biochem Biophys Res Commun*. 305(3), 729 – 736.
11. S.Tetteh, D.K.Dodgo, R. Appiah – Opong, I. Tuffour. (2014) Cytotoxicity, antioxidant and glutathione S – transferase inhibitory activity of palladium(II) chloride complexes bearing nucleobase ligands. *Transition Met. Chem*. 39, 667 – 674.
12. I.Mitr, S.Mukherjee. (2018). Synthesis, biological evaluation, substitution behaviour and DFT study of Pd (II) complexes incorporating benzimidazole derivative. *New J.chem*. 42, 2574 – 2589.
13. Касьяненко Н.А., Левыкина Е.В., Ерофеева О.С., Иванова Н.А., Ефименко И.А. (2009) Изучение влияния асидокомплексов палладия (Ln)m [PdX₄] на конформацию ДНК in vitro. *Журнал Структурной химии*. 50 (5), 1034 – 1044.
14. С.Л.Храненко, И.А.Байдина, Н.В.Курачьева, С.А.Громилов. (2009). Рентгеноструктурное исследование KCs[Pd(NO₃)₄]·0.5H₂O //Журнал структурной химии. 51 (1). 173 – 176.
15. C. Biswas, M. Zhu, L.Lu. (2013) A palladium(II) complex: Synthesis, structure, characterization, electrochemical behavior, thermal aspects, BVS calculation and antimicrobial activity. *Polyhedron*. 56, 211 – 220.
3. Yefimenko I.A., Ivanova N.A. (2008). Koordinatsionniye soyedineniye palladiya I sposob ego polucheniya. Evraziyskiy patent № 010431 ot 29.08.2008.
4. El – Sherif A.A. (2011). Synthesis and characterization of some potential antitumor palladium (II) complexes of – 2 – aminomethylbenzimidazole and amino acids. *Journal of Coordination Chemistry*. 64 (12). 2035 – 2055.
5. S.B. Deepthi, P. Ramech, R.Trivedi (2015). Carbohydrate triazole tethered 2 – pyridil – benzimidazole ligands: Synthesis of their palladium (II) complexes and antimicrobial activities. *Inorganica Chimica Acta*. 435. 200 – 205.
6. M.Z. Ghdhayeb, R.A. Haque, S.Budagumoi. (2017). Mono- and bis – N – heterocyclic carbene silver (I) and palladium (II) complexes: Synthesis, characterization, crystal structure and in vitro anticancer studies. *Polyhedron*. 121. 222 – 230.
7. Novikov V.E., Levchenkova O.S. (2013). Noviye napravleniya poiska lekarstvennix sredstv – antiqipsicheskoy aktivnostyu i ishemii qolovnoq mozga. *Eksperiment. i klinicheskaya farmokol*. 76(5), 37 – 47.
8. Stolyarova V.V. (2001). Issledovaniye kardioprotektornogo deystviya preparatov s antioksidantnoy aktivnostyu pri ostroy ishemii qolovnoq mozga. *Eksperiment. i klinicheskaya farmokol*. 64(6), 3 – 6.
9. Sinrov A.V., Ingins V.I., Kinzirskiy A.S., Kinzirskaya Y.A. (2007). Izucheniye vliyaniya meksidola na qematotiksichnost protivopuxolevuyu i antimetasticheskuyu effektivnost tsiklofosfana. *Voprosi onkologii*, 53(6), 711 – 714.
10. Winterbourn C.C., Kettle A.J. (2003) Radical – radical reactions of superoxide; a potential route to toxicity. *Biochem Biophys Res Commun*. 305(3), 729 – 736.
11. S.Tetteh, D.K.Dodgo, R. Appiah – Opong, I. Tuffour. (2014) Cytotoxicity, antioxidant and glutathione S – transferase inhibitory activity of palladium(II) chloride complexes bearing nucleobase ligands. *Transition Met. Chem*. 39, 667 – 674.
12. I.Mitr, S.Mukherjee (2018). Synthesis, biological evaluation, substitution behaviour and DFT study of Pd (II) complexes incorporating benzimidazole derivative. *New J.chem*. 42, 2574 – 2589.
13. Kasyanenko N.A., Levikina E.V., Yerofeyeva O.S., ivanova N.A., Efimenko I.A. (2009) Izucheniye vliyaniya asidokompleksov palladiya (Ln)m [PdX₄] na konformasiyu DNK in vitro. *Jurnal strukturnoy ximii*. 50 (5), 1034 – 1044.
14. Xranenko S.L., Baydina I.A., kuratyeva N.V., Qromilov S.A. (2009). Rentgenostrukturnoye issledovaniye KCs[Pd(NO₃)₄]·0.5H₂O. *Jurnal strukturnoy ximii*. 51 (1). 173 – 176.
15. C. Biswas, M. Zhu, L.Lu. (2013) A palladium(II) complex: Synthesis, structure, characterization, electrochemical behavior, thermal aspects, BVS calculation and antimicrobial activity. *Polyhedron*. 56, 211 – 220.

Синтез и структура комплекса палладия (ii) с 2-этил-, 6 метил – 3 -гидроксипиридином

Х.И.Гасанов¹, Г.И.Аджалова², Дж.И.Мирзай³, Ш.Г.Касумов²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан;

³Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

Реферат

Синтезированы новые комплексные соединения палладия (II) с биологически активным лигандом 2 – этил – 6 метил – 3 – гидроксипиридином – мексидолом

в кислой среде (pH = 5.3) следующего состава – $\left(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^{\oplus} \right)_2 \left[\text{PdCl}_4 \right]$. В данном

случае лиганд протонируется и как однозарядный катион занимает внешнюю координационную сферу. Строение комплекса доказано рентгеноструктурным анализом. Показано, что структура построена из изолированного комплексного аниона – $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и катиона $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^{\oplus}$. Плоскоквадратная координация атома палладия образована из четырех атомов хлора и формированным тетраацидоанионом лиганд образует водородную связь. Две разные длины – 2.289 °А и 2.713 °А водородных связей связаны с геометрическим расположением функциональной группы лиганда. Полученный 2–этил–6–метил–3–гидроксипиридин тетрахлоропалладиевокислый-мексидазол был подвергнут испытанию на радиопротекторные свойства. Токсичность препарата составляет LD_{50} – 240 мг/кг массы животного. Проведенное биологическое испытание показало, что соединение наряду с радиопротекторными свойствами обладает и некоторой противоопухолевой активностью.

Ключевые слова: палладий (II); мексидол; тетраацидоанион; водородная связь; координация; лиганд, дентатность; РС – анализ.

Palladiumun(II) 2-etil-6metil-3-hidroksipiridinlə kompleksinin sintezi və quruluşu

Х.İ.Нәсәнов¹, Г.İ.Асәлова², С.İ.Мірзәй³, Ş.Н.Қасымов²

¹«Neftqazelnitədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan;

²Azərbaycan Tibb Universiteti, Bakı, Azərbaycan;

³Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Palladiumun (II) 2-etil-6-metil-3-hidroksipiridinlə-meksidolla turş mühitdə

(pH=5.3) - tərkibli $\left(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^{\oplus} \right)_2 \left[\text{PdCl}_4 \right]$ yeni kompleks birləşməsi alınmışdır.

Alınmış kompleksdə liqand protonlaşaraq biryüklü kation kimi xarici sferanı təşkil edir. Kompleksin quruluşu rentgen quruluş analizi üsulu ilə sübut olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, kompleks izolə olunmuş $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ anionundan və $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^{\oplus}$ kationundan təşkil olunmuşdur. Palladium atomunun yastıkvadrat koordinasiyası dörd xlor atomundan təşkil olunmuşdur və liqandla hidrogen rabitəsi yaratmışdır. Hidrogen rabitəsinin iki müxtəlif uzunluqda – 2.289 °А və 2.713 °А olması funksional qrupların geometrik yerləşməsi ilə bağlıdır. Alınmış palladium 2-etil-6-metil-3-hidroksipiridinammonium–meksidazolun radioprotektor xassəsi sınaqdan keçirilmişdir. Preparatın toksikliyi LD_{50} -240 mq/kg təşkil edir. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, kompleks radioprotektor xassəsilə yanaşı yaman şişlərə qarşı müalicəvi xassəyədə malikdir.

Açar sözlər: palladium(II); meksidol; tetraasidoanion; hydrogen rabitəsi; koordinasiya liqand; dentatlılıq; RQ-analiz.