

# A new surfactant-copper(ii) complex based on 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane amphiphile. Crystal structure determination, self-assembly and functional activity

Kataeva O., Kutyreva M., Zakharova L.  
Kazan Federal University, 420008, Kremlevskaya 18, Kazan, Russia

---

## Abstract

© the Owner Societies 2018. A new surfactant-copper(ii) complex [Cu(L)Br<sub>3</sub>] (where LBr is 1-cetyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromide) containing a transition metal in the head group has been synthesized and characterized. Physicochemical properties, thermal stability and 3D structure were determined using X-ray diffractometry, UV-vis spectroscopy, simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry combined with mass spectrometry of evolved vapors. The study of the self-assembly and morphological features of associated structures was performed by potentiometry using a bromide ion selective electrode and fluorescence of pyrene and 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene. The influence of the metal ion embedded into the surfactant structure on critical micelle concentration, degree of counterion binding, aggregation numbers and morphology of the associates was elucidated. High solubilizing capacity and complexation ability of the metal containing micelles with respect to Orange-OT hydrophobic dye and oligonucleotide were determined. Importantly, the functional properties of this metallosurfactant complex are much better compared to those of classical cationic surfactants bearing cyclic and acyclic head groups, LBr and the LBr-CuBr<sub>2</sub> mixture. The new cationic metallosurfactant could be recommended for investigation in gene therapy.

<http://dx.doi.org/10.1039/c8cp01954a>

---

## References

- [1] X. Xue K. Liu E. P. Furlani J. Phys. Chem. C 2017 121 9489 9496
- [2] Y. Matsumura S. Hiraoka H. Sato Phys. Chem. Chem. Phys. 2017 19 20338 20342
- [3] A. R. Mukhametshina S. V. Fedorenko I. V. Zueva K. A. Petrov P. Masson I. R. Nizameev A. R. Mustafina O. G. Sinyashin Biosens. Bioelectron. 2016 77 871 878
- [4] D. R. Gabdrakhamanov D. A. Samarkina V. E. Semenov L. F. Saifina F. G. Valeeva V. S. Reznik L. Y. Zakharova Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2016 191 1673 1675
- [5] T. N. Pashirova A. V. Bogdanov L. I. Musin J. K. Voronina I. R. Nizameev M. K. Kadirov V. F. Mironov L. Y. Zakharova S. K. Latypov O. G. Sinyashin Beilstein J. Nanotechnol. 2017 8 313 324
- [6] S. Polarz J. A. Odendal S. Hermann A. Klaiber Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2015 20 151 160
- [7] M. S. Johnson L. Wickramasinghe C. Verani R. M. Metzger J. Phys. Chem. C 2016 120 10578 10583
- [8] R. Kaur S. K. Mehta Coord. Chem. Rev. 2014 262 37 54
- [9] P. Brown A. Bushmelev C. P. Butts J. Cheng J. Eastoe I. Grillo R. K. Heenan A. M. Schmidt Angew. Chem., Int. Ed. 2012 51 2414 2416
- [10] P. Brown A. M. Khan J. P. Armstrong A. W. Perriman C. P. Butts J. Eastoe Adv. Mater. 2012 24 6244 6247

- [11] P. Brown L. Bromberg M. I. Rial-Hermida M. Wasbrough T. A. Hatton C. Alvarez-Lorenzo Langmuir 2016 32 699 705
- [12] E. Parera M. Marín-García R. Pons F. Comelles J. Suades R. Barnadas-Rodríguez Organometallics 2016 35 484 493
- [13] P. C. Griffiths I. A. Fallis T. Tatchell L. Bushby A. Beeby Adv. Colloid Interface Sci. 2008 144 1 23
- [14] S. Mehta K. R. Kaur G. R. Chaudhary Colloids Surf., A 2012 403 103 109
- [15] F. Mancin L. J. Prins P. Pengo L. Pasquato P. Tecilla P. Scrimin Molecules 2016 21 E1014
- [16] G. La Sorella G. Strukul A. Scarso Green Chem. 2015 17 644 683
- [17] W. Jiang B. Xu F. Liu Z. Xiang Colloid Polym. Sci. 2015 293 2663 2670
- [18] Y. Liu X. Ma J. Xie P. Liu B. Dai R. He Appl. Organomet. Chem. 2013 27 494 498
- [19] X.-H. Li X.-G. Meng Q.-H. Pang S.-D. Liu J.-M. Li J. Du C.-W. Hu J. Mol. Catal. A: Chem. 2010 328 88 92
- [20] M. Schwarze T. Pogrzeba K. Seifert T. Hamerla R. Schomäcker Catal. Today 2015 247 55 63
- [21] S. Kim C. Bellouard A. Pasc E. Lamouroux J.-L. Blin C. Carteret Y. Fort M. Emo P. Durande M.-J. Stébé J. Mater. Chem. C 2013 42 6930 6934
- [22] N. S. S. Kumar M. Z. Shafikov A. C. Whitwood B. Donnio P. B. Karadakov V. N. Kozhevnikov D. W. Bruce Chem.-Eur. J. 2016 22 8215 8233
- [23] H. Sato M. Ochi M. Kato K. Tamura A. Yamagishi New J. Chem. 2014 38 5715 5720
- [24] A. Mechler B. D. Stringer M. S. Mubin E. H. Doeven N. W. Phillips J. Rudd-Schmidt C. F. Hogan Biochim. Biophys. Acta 2014 1838 2939 2946
- [25] K. Nagaraj S. Ambika S. Rajasri S. Sakthinathan S. Arunachalam Colloids Surf., B 2014 122 151 157
- [26] T. Jany A. Moreth C. Gruschka A. Sischka A. Spiering M. Dieding Y. Wang S. H. Samo A. Stammeler H. Bögge G. Fischer von Mollard D. Anselmetti T. Glaser Inorg. Chem. 2015 54 2679 2690
- [27] N. Mitchell T. L. Kalber M. S. Cooper K. Sunassee S. L. Chalker K. P. Shaw K. L. Ordidge A. Badar S. M. Janes P. J. Blower M. F. Lythgoe H. C. Hailes A. B. Tabor Biomaterials 2013 34 1179 1192
- [28] G. R. Chaudhary P. Singh G. Kaur S. K. Mehta S. Kumar N. Dilbaghi Inorg. Chem. 2015 54 9002 9012
- [29] R. Kaur S. Gupta S. K. Mehta Y. Imai T. Takiue H. Matsubara M. Aratono New J. Chem. 2014 38 3925 3932
- [30] L. Y. Zakharova R. R. Kashapov T. N. Pashirova A. B. Mirgorodskaya O. G. Sinyashin Mendeleev Commun. 2016 26 457 468
- [31] E. P. Zhiltsova S. S. Lukashenko T. N. Pashirova F. G. Valeeva L. Y. Zakharova J. Mol. Liq. 2015 210 136 142
- [32] E. P. Zhiltsova T. N. Pashirova R. R. Kashapov N. K. Gaisin O. I. Gnezdilov S. S. Lukashenko A. D. Voloshina N. V. Kulik V. V. Zobov L. Y. Zakharova A. I. Konovalov Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2012 61 113 120
- [33] L. Zakharova, T. Pashirova, R. Kashapov, D. Gabdrakhmanov and O. Sinyashin, in Nanostructure for drug delivery, ed., E. Andronescu, and, A. Grumezescu, Elsevier, Academic Press, 2017, 750-806
- [34] A. Vecchi B. Melai A. Marra C. Chiappe A. Dondoni J. Org. Chem. 2008 73 6437 6440
- [35] N. V. Tamkovich A. V. Malyshev D. A. Konevets V. N. Sil'nikov M. A. Zenkova V. V. Vlassov Russ. J. Bioorg. Chem. 2007 33 233 242
- [36] S. V. Kharlamov R. R. Kashapov T. N. Pashirova E. P. Zhiltsova S. S. Lukashenko A. Yu. Ziganshina A. T. Gubaidullin L. Y. Zakharova M. Gruner W. D. Habicher A. I. Konovalov J. Phys. Chem. C 2013 117 20280 20288
- [37] T. N. Pashirova E. P. Zhil'tsova S. S. Lukashenko L. Y. Zakharova A. I. Konovalov Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2015 64 2879 2884
- [38] N. K. Gaisin O. I. Gnezdilov T. N. Pashirova E. P. Zhil'tsova S. S. Lukashenko L. Y. Zakharova V. V. Osipova V. I. Dzhabarov Y. G. Galyametdinov Colloid J. 2010 72 764 770
- [39] T. N. Pashirova S. S. Lukashenko S. V. Zakharov A. D. Voloshina E. P. Zhiltsova V. V. Zobov E. B. Souto L. Y. Zakharova Colloids Surf., B 2015 127 266 273
- [40] E. P. Zhiltsova M. R. Ibatullina S. S. Lukashenko T. N. Pashirova M. P. Kutyreva L. Y. Zakharova Liq. Cryst. Their Appl. 2015 15 48 55
- [41] E. P. Zhiltsova S. S. Lukashenko M. R. Ibatullina M. P. Kutyreva L. Y. Zakharova Russ. J. Phys. Chem. A 2016 90 1374 1378
- [42] E. P. Zhiltsova M. R. Ibatullina S. S. Lukashenko F. G. Valeeva T. N. Pashirova M. P. Kutyreva L. Y. Zakharova Colloid J. 2017 79 621 629
- [43] E. P. Zhiltsova M. R. Ibatullina S. S. Lukashenko M. P. Kutyreva L. Y. Zakharova J. Mol. Liq. 2018 249 716 722
- [44] P. Szymański T. Fraczek M. Markowicz E. Mikiciuk-Olasik Biometals 2012 25 1089 1112
- [45] R. P. Sharma S. Kumar P. Venugopalan V. Ferretti A. Tarushi G. Psomas M. Witwicki RSC Adv. 2016 6 88546 88558
- [46] B. D. Glišić I. Aleksic P. Comba H. Wadepohl T. Ilic-Tomic J. Nikodinovic-Runic M. I. Djuran RSC Adv. 2016 6 86695 86709

- [47] C. Slator N. Barron O. Howe A. Kellett ACS Chem. Biol. 2016 11 159 171
- [48] L. J. Borges É. S. Bull C. Fernandes A. Jr. Horn N. F. Azeredo J. A. Resende W. R. Freitas E. C. Carvalho L. S. Lemos H. Jerdy M. M. Kanashiro Eur. J. Med. Chem. 2016 123 128 140
- [49] J. Lakshmipraba S. Arunachalam A. Riyasdeen R. Dhivya M. A. Akbarsha J. Photochem. Photobiol., B 2015 142 59 67
- [50] M. Cakic Z. Mitic G. Nikolic I. Savic I. M. Savic Expert Opin. Drug Discovery 2013 8 1253 1263
- [51] P. B. Silva P. C. Souza G. M. Calixto E. O. Lopes R. C. Frem A. V. Netto A. E. Mauro F. R. Pavan M. Chorilli Int. J. Mol. Sci. 2016 17 745
- [52] M. Wehbe M. Anantha I. Backstrom A. Leung K. Chen A. Malhotra K. Edwards M. B. Bally PLoS One 2016 11 e0153416
- [53] J. Wu Y. Wang Y. Wang M. Zhao X. Zhang L. Gui S. Zhao H. Zhu J. Zhao S. Peng Int. J. Nanomed. 2015 10 2925 2938
- [54] C.-L. Kao Y.-H. Tang Y. C. Lin L.-T. Chiu H.-T. Chen S. C. N. Hsu K.-C. Hsieh C.-Y. Lu Y.-L. Chen Nanomedicine 2011 7 273 276
- [55] R. R. Kashapov T. N. Pashirova S. V. Kharlamov A. Yu. Ziganshina E. P. Zhiltsova S. S. Lukashenko L. Y. Zakharova W. D. Habicher S. K. Latypov A. I. Konovalov Phys. Chem. Chem. Phys. 2011 13 15891 15898
- [56] E. P. Zhil'tsova M. R. Ibatullina S. S. Lukashenko T. N. Pashirova A. D. Voloshina V. V. Zobov S. A. Ziganshina M. P. Kutyreva L. Y. Zakharova Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2016 5 1365 1371
- [57] T. N. Pashirova E. P. Zhil'tsova R. R. Kashapov S. S. Lukashenko A. I. Litvinov M. K. Kadirov L. Y. Zakharova A. I. Konovalov Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2010 59 1745 1752
- [58] Bruker. APEX2 Software Suite for Crystallographic Programs, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, 2009
- [59] Bruker. Area Detector Control and Integration Software. Version 5.x. In: SMART and SAINT. Madison, Wisconsin (USA): Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., 1996
- [60] G. M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1997
- [61] G. M. Sheldrick Acta Crystallogr. 2007 64 112 122
- [62] C. F. Macrae P. R. Edgington P. McCabe E. Pidcock G. P. Shields R. Taylor M. Towler J. Van De Streek J. Appl. Crystallogr. 2006 39 453 457
- [63] J. Aguiar P. Carpena J. A. Molina-Bolivar C. Carnero Ruiz J. Colloid Interface Sci. 2003 258 116 122
- [64] N. J. Turro A. Yekta J. Am. Chem. Soc. 1978 100 5951 5952
- [65] D. Santhiya R. S. Dias A. Shome P. K. Das M. G. Miguel B. Lindman S. Maiti Langmuir 2009 25 13770 13775
- [66] J. R. McElhanon T. Zifer S. R. Kline D. R. Wheeler D. A. Loy G. M. Jamison T. M. Long K. Rahimian B. A. Simmons Langmuir 2005 21 3259 3266
- [67] H. Schott J. Phys. Chem. 1967 71 3611 3617
- [68] B. H. Chen H. H. Yao W. T. Huang P. Chattopadhyay J. M. Lo T. H. Lu Solid State Sci. 1999 1 119 131
- [69] J. C. Barnes D. N. Hume Inorg. Chem. 1963 2 444 448
- [70] A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2nd edn, 1984
- [71] M. Hazra T. Dolai A. Pandey S. K. Dey A. Patra Bioinorg. Chem. Appl. 2014 1-13 104046 10.1155/2014/104046
- [72] L. Y. Zakharova N. K. Gaysin O. I. Gnezdilov F. I. Bashirov R. R. Kashapov E. P. Zhiltsova T. N. Pashirova S. S. Lukashenko J. Mol. Liq. 2012 167 89 93
- [73] A. Callaghan R. Doyle E. Alexander R. Palepu Langmuir 1993 9 3422 3426
- [74] J. Mata D. Varade P. Bahadur Thermochim. Acta 2005 428 147 155
- [75] S. P. Moulik M. E. Haque P. K. Jana A. R. Das J. Phys. Chem. 1996 100 701 708
- [76] S. Ghosh J. Colloid Interface Sci. 2001 244 128 138
- [77] K. Kalyanasundaran J. K. Thomas J. Am. Chem. Soc. 1977 99 2039 2044
- [78] A. Ghosh S. Shrivastava J. Dey Chem. Phys. Lipids 2010 163 561 568
- [79] M. A. Bahri M. Hoebeke A. Grammenos L. Delanaye N. Vandewalle A. Seret Colloids Surf., A 2006 290 206 212
- [80] N. N. Barashkov T. V. Sakhno R. N. Nurmukhametov O. A. Khakhel Russ. Chem. Rev. 1993 62 539 552
- [81] I. I. Faingol'd D. A. Poletaeva R. A. Kotelnikova A. B. Kornev P. A. Troshin I. E. Kareev V. P. Bubnov V. S. Romanova A. I. Kotelnikov Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2014 63 1107 1112
- [82] G. E. Dobretsov Ukr. Biokhim. Zh. 1984 56 211 222
- [83] I. Pritula O. Bezkravnaya A. Lopin M. Kolybaeva Y. Gurkalenko V. Puzikov V. Maslov A. Plaksy J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012 63 389 394
- [84] S. Ghosh J. Dey J. Colloid Interface Sci. 2011 358 208 216
- [85] J. W. Larson G. L. Bertrand L. G. Hepler J. Chem. Eng. Data 1966 11 595 596

- [86] P. Paoletti J. H. Stern A. Vacca J. Phys. Chem. 1965 69 3759 3762
- [87] C. Rappe H. Bergander Acta Chem. Scand. 1969 23 214 220
- [88] G. A. Gainanova G. I. Vagapova V. V. Syakaev A. R. Ibragimova F. G. Valeeva E. V. Tudriy I. V. Galkina O. N. Kataeva L. Y. Zakharova S. K. Latypov A. I. Konovalov J. Colloid Interface Sci. 2012 367 327 336
- [89] D. R. Gabdrakhmanov M. A. Voronin L. Y. Zakharova A. I. Konovalov R. N. Khaybullin I. Y. Strobykina V. E. Kataev D. A. Faizullin N. E. Gogoleva T. A. Konnova V. V. Salnikov Y. F. Zuev Phys. Chem. Chem. Phys. 2013 15 16725 16735
- [90] P. C. A. Barreleiro B. Lindman J. Phys. Chem. B 2003 107 6208 6213
- [91] V. Jadhav S. Maiti A. Dasgupta P. K. Das R. S. Dias M. G. Miguel B. Lindman Biomacromolecules 2008 9 1852 1859
- [92] E. Grueso C. Cerrillos J. Hidalgo P. Lopez-Cornejo Langmuir 2012 28 10968 10979
- [93] L. Y. Zakharova R. R. Kashapov G. I. Vagapova D. R. Gabdrakhmanov E. A. Vasilieva Chem. Lett. 2012 41 1226 1228