

На правах рукописи



САФИН ДАМИР АМИРОВИЧ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСОВ N-ТИОАЦИЛАМИДОФОСФАТОВ
С КАТИОНАМИ КОБАЛЬТА(II), ЦИНКА(II),
КАДМИЯ(II) И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2006

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А. М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Соколов Феликс Дмитриевич
Научный консультант:	доктор химических наук, профессор Забилов Наиль Галиевич
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Альфонсов Владимир Алексеевич доктор химических наук, профессор Чевела Владимир Всеволодович
Ведущая организация	Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится "21" июня 2006 года в 14 часов на заседании Диссертационного совета К 212.081.04 по химическим наукам при Казанском государственном университете им. В. И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И. Лобачевского Казанского государственного университета.
Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Казанский государственный университет, Научная часть.

Автореферат разослан "18" мая 2006 года.

Учёный секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Л. Г. Шайдарова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последнее время все больший интерес вызывают супрамолекулярные соединения, в состав которых входят строительные блоки, содержащие катионы металлов. Катион в этом случае не только является связующим звеном при образовании макромолекул, но и играет роль электрофильного центра в их составе.

Нами предпринята попытка использовать в качестве металлосодержащих строительных блоков комплексы N-(тио)фосфорилированных (тио)амидов и (тио)мочевин. Эти соединения объединяет наличие в их структуре N-(тио)ациламидо(тио)фосфатного фрагмента $-C(X)-NH-P(Y)(OR)_2$ (ААФ), который содержит донорные центры X, Y и атом амидного азота, способные принимать участие в комплексообразовании. Кроме того, безусловный интерес представляют ААФ, содержащие в молекуле дополнительные макроциклические группировки, такие как краун-эфиры, аза-макроциклы или их открытоцепные аналоги.

Соединения такого типа способны к образованию хелатов с помощью ААФ группы и комплексов типа "гость-хозяин" за счет макроциклического фрагмента. Наличие в составе этих молекул двух центров, принципиально различающихся по механизму комплексообразования, позволяет им образовывать координационные соединения, содержащие одновременно различные по природе катионы металлов.

Несомненный интерес могут представлять также комплексы, в которых катион одновременно связан с различными комплексообразующими фрагментами одной молекулы. В этом случае возможно проявление кооперативных эффектов, приводящих к увеличению эффективности и селективности связывания.

Цель работы. Настоящая диссертационная работа посвящена синтезу и изучению комплексообразующих свойств новых полифункциональных фосфорорганических лигандов, содержащих в молекуле хелатирующие N-тиоациламидо(тио)фосфатные группы в сочетании с макроциклическими фрагментами. В качестве объектов связывания исследовались катионы щелочных, щелочноземельных (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+}) и d-металлов - $[Zn(II)]$, $[Cd(II)]$, $[Co(II)]$.

Особое внимание уделено установлению неизвестных ранее закономерностей влияния природы донорных центров ААФ-фрагмента на строение образующихся комплексов и возможность расширения координационного окружения центрального атома за счет взаимодействия с дополнительными лигандами. Полученный материал может быть использован для направленного синтеза металлосодержащих супрамолекулярных и макроциклических структур, способных к избирательному связыванию катионов, анионов и органических молекул.

Научная новизна работы. Впервые выделены и исследованы комплексы ряда ААФ, содержащих фрагменты 4'-аминобензо-15-краун-5, 4'-бензо-15-краун-5 и 1,10-диаза-18-краун-6 с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} . Имеющиеся в литературе данные о комплексах ионов щелочных металлов с краун-эфирами

свидетельствуют о значительном увеличении растворимости солей щелочных металлов в органической фазе при добавлении краун-эфира. Однако, для производных 4'-аминобензо-15-краун-5, модифицированных внециклическими N-тиоациламидо(тио)фосфатными группами, нами впервые обнаружен обратный эффект. Натриевые соли этих соединений количественно выпадают в осадок при получении их в среде этанола и нерастворимы в большинстве органических растворителей. Для остальных исследованных комплексов изменения растворимости не наблюдается. Установлено, что наблюдаемый эффект позволяет разделять смеси катионов Na^+ и K^+ в среде 96% водного этанола. В литературе отсутствуют данные о случаях прямого неэкстракционного разделения смеси катионов щелочных металлов с использованием подобных соединений.

Присоединением циклама к изотиоцианату тиофосфорной кислоты при мольном соотношении реагентов 1:4 впервые синтезирована тиомочевина H_4L , содержащая в кристаллической фазе четыре ААФ фрагмента. Выделены соли данного тетрафункционального производного состава M_4L ($\text{M} = \text{Na}^+$ и K^+).

Впервые изучены комплексообразующие свойства ряда N-(тио)ациламидо(тио)фосфатных лигандов $\text{RC}(\text{S})\text{NHP}(\text{Y})(\text{OPr-}i)_2$ (HL , $\text{Y} = \text{O}$ или S), где $\text{R} = \text{Ph}$, PhNH , $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}$, $n\text{-Br C}_6\text{H}_4\text{NH}$, $i\text{-PrNH}$, $t\text{-BuNH}$, *цикло*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}$, Et_2N , *цикло*- $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}$, *цикло*- $\text{OC}_4\text{H}_8\text{N}$, 4'-аминобензо-15-краун-5, 4'-бензо-15-краун-5 по отношению к катионам ИВ $[\text{Zn}(\text{II})]$, $[\text{Cd}(\text{II})]$ и VIIIВ $[\text{Co}(\text{II})]$ подгрупп. Проведенные исследования позволили выявить неизвестные ранее закономерности влияния природы донорных центров N-тиоациламидофосфатных лигандов на характер взаимодействия с перечисленными катионами металлов.

Установлено, что при использовании лигандов $\text{RC}(\text{S})\text{NHP}(\text{O})(\text{OPr-}i)_2$ практически во всех случаях удается выделить в чистом виде устойчивые соединения состава $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2$ ($\text{Y} = \text{O}$), содержащие тетраэдрический узел MO_2S_2 . Исключение составляют соединения кадмия(II), которые либо разлагаются в процессе синтеза, либо стабилизируются за счет увеличения координационного числа центрального атома, образуя димеры, а также аддукты с основаниями Льюиса.

Нами впервые было показано, что для $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2$ хелатов фосфатных производных общей формулы $\text{RC}(\text{S})\text{NHP}(\text{O})(\text{OPr-}i)_2$ характерна склонность к увеличению координационного числа центрального атома за счет образования устойчивых гетеролигандных соединений. В ходе исследований впервые синтезированы димеры состава Cd_2L_4 и гетеролигандные комплексы состава $\text{M}(\text{HL})_2\text{L}_2$ [$\text{M} = \text{Co}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$], $\text{Cd}(\text{DMFA})_2\text{L}_2$ и $\text{M}(\text{B})\text{L}_2$ [$\text{M} = \text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$; B : N,N -(1,10-фенантролин), N,N -(2,2'-бипиридил)]. Строение полученных соединений в кристаллической фазе и в растворах исследовано методами ИК и ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом (EI) и электрораспылением (ES), состав подтвержден элементным анализом. Строение 8 соединений изучено методом рентгеноструктурного анализа.

Практическая значимость работы. Полученные в ходе работы N-(тио)фосфорилированные тиоамиды и тиомочевины могут быть использованы в

качестве экстрагентов, комплексообразователей в аналитической химии, в частности при создании ион-селективных электродов, а также синтонов для получения макроциклических и супрамолекулярных структур.

Мы предполагаем, что продолжение исследования эффекта распознавания катионов щелочных металлов, обнаруженного нами на примере натриевых солей краун-содержащих ААФ, может представлять интерес для разработки новых принципов разделения и концентрирования ионов металлов.

Производные краун-эфиров и циклама, содержащие ААФ фрагменты, могут найти применения в качестве лекарственных препаратов и агентов для молекулярного распознавания и мембранного транспорта катионов, анионов и органических соединений.

Нами установлено, что катионы $Zn(II)$, $Cd(II)$ и $Co(II)$ образуют с ААФ лигандами общей формулы $RC(S)NHP(O)R'_2$ устойчивые комплексы состава M^+L_2 , содержащие тетраэдрическое ядро MO_2S_2 . Катион металла в этом окружении проявляет свойства кислоты Льюиса. Его координационное окружение может дополняться за счет взаимодействия как с "мягкими", так и с "жесткими" основаниями. Эти особенности комплексов с узлом MO_2S_2 могут быть использованы для создания новых типов строительных блоков для получения полиядерных металлсодержащих макроциклических соединений. Объединение в молекуле узла MO_2S_2 и краун-эфира позволит синтезировать соединения, способные связывать как катионы за счет краун-эфирного фрагмента, так и анионы и нейтральные молекулы за счет электрофильного фрагмента MO_2S_2 . Для катиона кобальта дополнительные возможности связывания анионов могут быть обусловлены склонностью к изменению валентного состояния центрального атома.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации изложены в 5 статьях, опубликованных в зарубежных и центральных российских изданиях, а также в тезисах 17 докладов на следующих конференциях: IV Всероссийская конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2003); III и IV Научные конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2003-04); Международный симпозиум "Современные тенденции в металлорганической и каталитической химии" (Москва, 2003); XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 2003); XXI Международная чугаевская конференция по координационной химии (Киев, Украина, 2003); Международная конференция, посвященная 50-ти летию Института Элементоорганических Соединений им. А. Н. Несмеянова (INEOS) "Современные тенденции в элементоорганической и полимерной химии" (Москва, 2004); III Международный симпозиум "Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных соединений" (Казань, 2004); Итоговая конференция республиканского конкурса научных работ среди студентов на соискание премии им. Н. И. Лобачевского (Казань, 2004); VII Молодежная научная школа-конференция по органической химии (Екатеринбург, 2004); XVI Международная конференция по химии фосфора (Бирмингем, Великобритания,

2004); VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии (Казань, 2005); I Международный симпозиум "Научные достижения в создании лекарственных препаратов" (Москва-Киж-Валаам-С.-Петербург, 2005). Материалы исследований докладывались на семинаре кафедры биохимии химического факультета университета г. Вроцлав (Вроцлав, Польша, 2006).

Работа выполнена на кафедре элементоорганических соединений Химического института им. А. М. Бутлерова Казанского государственного университета и является частью исследований по основному научному направлению "Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и координационных соединений" и проведена в соответствии с госбюджетной темой Минобразования РФ "Теоретическое и экспериментальное исследование взаимосвязи структуры и реакционной способности органических соединений фосфора различной координации, а также производных других непереходных элементов и разработка на его основе эффективных методов синтеза новых типов веществ (рег. № 01200106137)". Исследования проводились при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 03-03-32372-а, 03-03-96225-г2003 Татарстан а), гранта поддержки научно-исследовательской работы аспирантов государственных образовательных учреждений высшего профессионального образования, находящихся в ведении Федерального агентства по образованию (№ А04-2.11-778), совместной программы CRDF и Российского Министерства Образования "Фундаментальные исследования и высшее образование" (грант REC-007), программы грантов для молодых ученых BRNE 2004 (№ Y2-C-07-02) и стипендии университета г. Вроцлава (Польша).

Структура работы. Работа изложена на 195 страницах, содержит 14 таблиц, 20 рисунков, 41 схему и 145 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения.

В первой главе рассмотрены литературные данные о методах синтеза, строении и свойствах N-ациламидофосфатов и их комплексов с катионами металлов.

Вторая глава посвящена обсуждению собственных результатов исследования комплексобразующих свойств N-(тио)фосфорилтиомочевин и тиоамидов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+}) и катионами Zn(II) , Cd(II) и Co(II) . Обсуждаются данные, полученные с помощью методов ИК, ЯМР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА), масс-спектрометрии электронного удара и ES. Особенности строения и свойств полученных комплексов сравниваются с имеющимися в литературе сведениями.

Третья глава содержит описание проведенных экспериментов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Из литературы известно, что комплексы ААФ с катионами Zn(II) , Cd(II) и Co(II) представлены, в основном, соединениями, содержащими в своем составе только "мягкие" донорные атомы серы или только "жесткие" атомы кислорода

(X = Y = S или X = Y = O). В литературе отмечены лишь единичные примеры исследований комплексообразующих свойств ААФ, содержащих в своем составе разные по природе донорные атомы (X = S, Y = O или X = O, Y = S). Вместе с тем очевидно, что изменение природы связывающих центров в подобных "несимметричных" лигандах может существенно влиять на их комплексообразующие свойства.

Это побудило нас исследовать комплексообразующие свойства ААФ, содержащих донорные атомы серы тиокарбонильной и кислорода фосфорильной групп (X = S, Y = O).

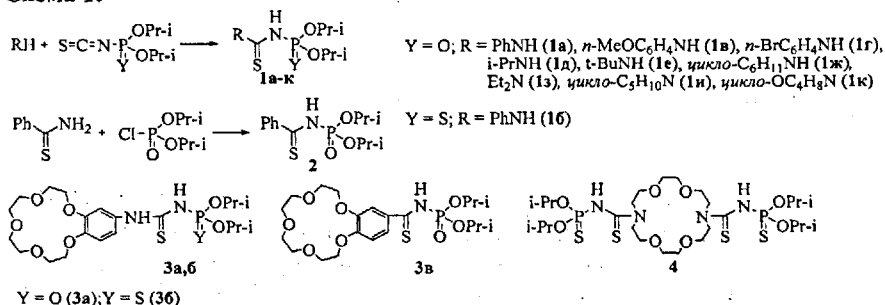
Полученные нами результаты представляют интерес при исследовании комплексообразующих свойств краун-эфиров, модифицированных одним или несколькими хелатообразующими ААФ фрагментами. Лиганды такого типа способны одновременно связывать ионы как за счет хелатирующих групп, так и по механизму "гость-хозяин" с участием макроцикла (или его открытоцепного аналога). Это открывает широкие возможности для синтеза полиядерных комплексов, содержащих одновременно разные по природе ионы.

Известно, что внутримолекулярное взаимодействие различных по природе ионов приводит к проявлению уникальных магнитных, окислительно-восстановительных, каталитических и оптических свойств [Chem. Rev. - 1994. - V. 94, N. 2. - P. 279-299.]. Краун-содержащие ААФ и их комплексы могут найти применение в качестве новых типов экстрагентов, аналитических реагентов, катализаторов и магнитных материалов.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ N-ТИОАЦИЛАМИДОФОСФАТОВ

Тиомочевины 1а-к синтезированы присоединением соответствующего амина к изотиоцианатам диизопропилтиофосфорной, в случае тиомочевины 1б, и диизопропилфосфорной кислот, соответственно (Схема 1). N-Фосфорилтиобензамид 2 был получен реакцией O,O'-диизопропилхлорфосфата с тиобензамидом в суперосновной среде (Схема 1). Строение полученных соединений 1а-к и 2 подтверждено методами ИК, ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии.

Схема 1.



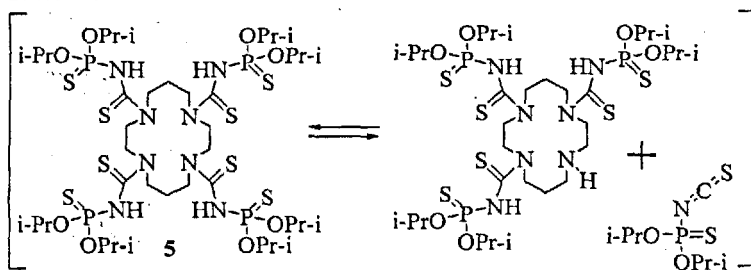
Соединения, содержащие в своем составе две принципиально разные комплексообразующие группировки - хелатирующий фрагмент и макроцикл, -

привлекают внимание исследователей в качестве потенциальных биметаллических катализаторов, моделей при изучении внутрикомплексных редокс процессов и реагентов для синтеза супрамолекулярных соединений. В работе были впервые получены тимочевины **3a,b** и тиаамид **3в**, содержащие фрагменты 4'-бензо-15-краун-5 (Схема 1). Эти соединения являются краун-содержащими аналогами тиомочевин **1a,b** и тиаамида **2**, соответственно. Результаты их исследования методами ИК, ЯМР ^1H , ^{31}P -спектроскопии и элементного анализа подтверждают структуру полученных соединений. Бистиомочевина **4**, содержащая фрагмент 1,10-диаза-18-краун-6, была синтезирована в соответствии с известной методикой [Ж. общ. химии. - 1990. - Т. 60, № 6. - С. 1247-1251].

Свойства полиазамакроциклов, таких как 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан (циклам) наиболее интенсивно начали исследоваться в последние полтора десятка лет. Эти соединения способны образовывать устойчивые комплексы с катионами d-металлов. Их четвертичные аммонийные соли являются рецепторами для связывания анионов. Недавно установлено, что циклам и его производные проявляют активность против ВИЧ [J. Med. Chem. - 1995. V. 38. - P. 366-378; Acta Biomed. Lovaniensia. - 1999. - V. - 190. P. 1-9].

Тиомочевина **5** впервые получена нами реакцией циклама с изотиоцианатом диизопропилтиофосфорной кислоты в среде толуола. Данные элементного анализа и ИК спектроскопии подтверждают строение продукта **5** в твердой фазе. Методами ИК и ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии установлено, что в растворах CCl_4 и CDCl_3 тиомочевина **5** находится в равновесии с продуктом отщепления одной молекулы изотиоцианата (Схема 2). Дополнительные доказательства строения и состава продукта **5** получены в результате изучения строения его солей с катионами щелочных металлов (см. далее).

Схема 2.



СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТИОМОЧЕВИН С КАТИОНАМИ Li^+ , Na^+ , K^+ И Ba^{2+}

Известно, что краун-эфиры и аза-макроциклы, модифицированные экзоциклическими группами находят широкое применение в качестве комплексообразователей, селективных по отношению к определенным катионам щелочных, щелочноземельных и d-металлов, лантаноидов и

актиноидов. Однако в литературе отсутствуют сведения о случаях прямого высокоэффективного неэкстракционного разделения смеси катионов щелочных металлов с использованием подобных соединений.

В диссертационной работе представлены новые данные о строении и свойствах солей ААФ 1а,б, 3а,б, 4 и 5 с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} . Для комплексов с участием лигандов 1а,б и 3а,б установлен состав ML ($\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+) и BaL_2 . Для бисмочевины 4 выделены продукты состава M_2L и $[\text{BaL}]$. Строение полученных соединений доказано методами ИК, ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии, ЕС масс-спектрометрии, состав подтвержден данными элементного анализа.

Перекристаллизацией соединения $\text{K}[\text{PhNHC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2]$ (KL) из смеси гексана с ацетоном получен кристаллический сольватокмплес $[\text{K}(\text{Me}_2\text{CO})\text{L}]$, строение которого исследовано методом РСА. В кристалле молекулы L образуют бесконечные цепочки, за счет μ^2 -связей с участием атомов серы S2 тиофосфорильных групп и атомов кислорода молекул ацетона (Рисунок 1).

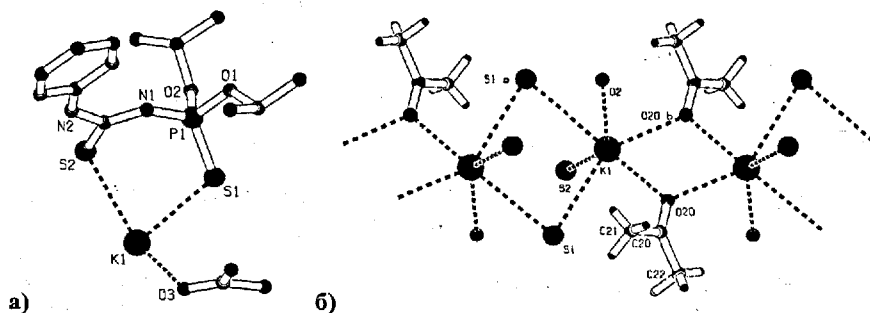


Рисунок 1. Строение аниона лиганда L (а) и полимерной цепочки (б) в составе сольвата $[\text{K}(\text{Me}_2\text{CO})\text{L}]$.

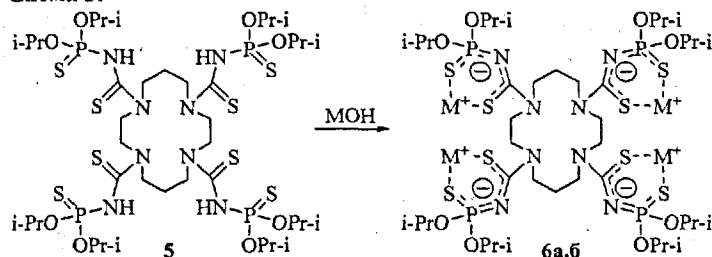
Нами обнаружено, что натриевые соли тиомочевин 3а,б количественно выпадают в осадок при получении их в среде этанола и нерастворимы в большинстве органических растворителей. Для остальных исследованных соединений подобный эффект не проявляется. На примере тиомочевины 3б показано, что различие в растворимости позволяет разделять с ее помощью смеси катионов Na^+ и K^+ . Для определения концентрации ионов был использован метод фотометрии пламени. Проведенные исследования показали, что осаждение соли $[\text{NaL}]$ при взаимодействии растворов лиганда 3б и NaOH в среде 96% водного этанола приводит к падению концентрации катиона натрия в растворе как минимум в 75750 раз до предела обнаружения прибора, составляющего 0.00044 ммоль/л (0.01 мг/л). Исследование смеси катионов калия и натрия в спиртовом растворе также показало возможность осаждения катионов натрия до предела обнаружения, в то время как концентрация

катионов калия в растворе остается постоянной в пределах ошибки эксперимента.

По нашему мнению, эффект уменьшения растворимости, наблюдаемый для натриевых солей тиомочевин **3а,б**, может быть связан с различием в характере межмолекулярной ассоциации этих соединений в твердой фазе.

Соли тиомочевин **5** с катионами Na^+ и K^+ (**6а,б**) были получены взаимодействием со спиртовым раствором гидроксида соответствующего металла в среде водного этанола (Схема 3). Их состав и строение установлены методами ИК, ЯМР ^{31}P , ^1H спектроскопии, ES масс-спектрометрии и элементного анализа.

Схема 3.



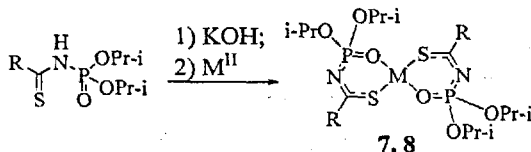
КОМПЛЕКСЫ ААФ С КАТИОНАМИ КОБАЛЬТА(II), ЦИНКА(II) И КАДМИЯ(II)

Из литературы известно, что для дитиопроизводных ААФ $\text{RC(S)NHP(S)R}'_2$ при взаимодействии с катионами Co(II) , Zn(II) и Cd(II) характерно образование хелатных комплексов состава $[\text{M}(\text{RC(S)NP(S)R}'_2)_2]$. Лиганды в этих соединениях координируются бидентатно, через атомы серы тиокарбонильной и тиофосфорильной групп. Строение координационных соединений ААФ $\text{RC(S)NHP(O)R}'_2$, содержащих одновременно донорные атомы серы и кислорода, до наших исследований оставалось неизученным.

В ходе проведенных исследований нами показано, что эти лиганды обладают существенными отличиями в комплексообразующих свойствах в сравнении с дитиоаналогами. С одной стороны, преобладание S-енольной формы в процессе делокализации отрицательного заряда в анионе $[\text{RC(S)NP(O)R}'_2]^-$ и способность образовывать устойчивые хелаты состава $\text{M}[\text{RC(S)NP(O)R}'_2]_2$ сближает их с дитиопроизводными. С другой - наличие в координационной сфере центрального иона "жестких" донорных атомов кислорода фосфорильной группы делает его координационно-ненасыщенным, что, в свою очередь, может привести к образованию гетеролигандных и полиядерных комплексов, в которых центральный ион имеет координационное число 5 и 6.

Взаимодействие калиевых солей тиомочевин **1a,в-к** (HL) с катионами Co(II), Zn(II) в водно-спиртовой среде приводит к образованию комплексов состава $M[RC(S)NP(O)(OPr-i)_2-O,S]_2$ (**7**, **8**) (Схема 4), которые представляют собой бесцветные **7** или ярко синие **8** кристаллические вещества, устойчивые на воздухе.

Схема 4.



$M^{II} = Zn$; $R = PhNH$ (**7a**), $n-MeOC_6H_4NH$ (**7б**), $n-BrC_6H_4NH$ (**7в**), $i-PrNH$ (**7г**), $t-BuNH$ (**7д**),

цикло- $C_6H_{11}NH$ (**7е**), Et_2N (**7ж**), *цикло*- $C_5H_{10}N$ (**7з**), *цикло*- OC_4H_8N (**7и**)

$M^{II} = Co$; $R = PhNH$ (**8a**), $n-MeOPhNH$ (**8б**), $n-BrPhNH$ (**8в**), $i-PrNH$ (**8г**), $t-BuNH$ (**8д**),

цикло- $C_6H_{11}NH$ (**8е**), Et_2N (**8ж**), *цикло*- $C_5H_{10}N$ (**8з**), *цикло*- OC_4H_8N (**8и**)

В ЯМР 1H спектрах комплексов **7a-е** сигнал группы NH фрагмента R представляет собой дублет в результате взаимодействия между протоном группы NH и атомом фосфора с КССВ $^4J_{HNCNP} = 6.7-8.6$ Гц. Для комплексов **7г,е** в спектре присутствует уширенный дублет дублетов группы NH, вырожденный до триплета ($^4J_{HNCNP} \approx ^3J_{H,N}$). Высокое значение дальней КССВ в хелатах Zn(II) и Cd(II) с ААФ было обнаружено ранее в комплексах тиомочевины **1б**. Причиной увеличения константы является устойчивость плоской *W*-образной конформации фрагмента $H^1N^2C^1N^1P^1$.

Свойства комплексов "мягкого", легко поляризуемого катиона Cd(II) заметно отличаются от хелатов Zn(II) с теми же лигандами. Так, попытка синтеза комплексов тиомочевин **1a,в-к** с катионом Cd(II) в водно-спиртовой среде окончилась неудачей. Из реакционной смеси выделены исходные тиомочевины, неизменность строения которых подтверждена методами масс-спектрометрии электронного удара, ИК, ЯМР ^{31}P и 1H спектроскопии. По нашему мнению, причиной распада комплексов является гидролиз, протекающий в водно-спиртовой среде.

Проведение реакции калиевой соли тиомочевин **1a,в** с $Cd(OAc)_2$ в абсолютном ДМФА исключает гидролиз образующегося хелата, однако координационная ненасыщенность катиона Cd(II) проявляется в образовании устойчивых сольваток комплексов состава $Cd(ДМФА)_2L_2$ (**9a,б**). На основании данных ИК и ЯМР спектроскопии им приписано тетрагонально-бипирамидальное строение. Аксиальные позиции у катиона Cd(II) занимают атомы кислорода карбонильной групп двух молекул ДМФА (Схема 5).

Интересные результаты получены нами в ходе изучения взаимодействия катионов Co(II), Zn(II) и Cd(II) с тиобензамидом $PhC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ **2** (HQ).

Взаимодействие катиона Co(II) с этим лигандом приводит к образованию комплексов состава CoQ_2 (**10a**), $\text{Co(HQ)}_2\text{Q}_2$ (**10б**), и $\text{Co}^{\text{III}}\text{Q}_3$ (**10в**) (Схема 6). Все они были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы. По-видимому, возникновение комплексов **10б,в** вызвано гидролизом и окислением соединения **10a** в условиях синтеза.

Схема 5.

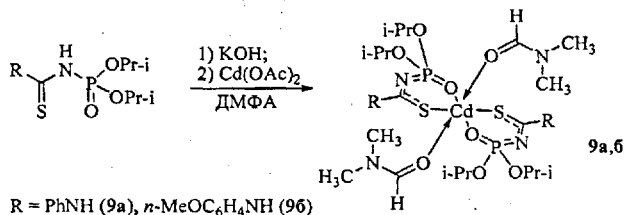
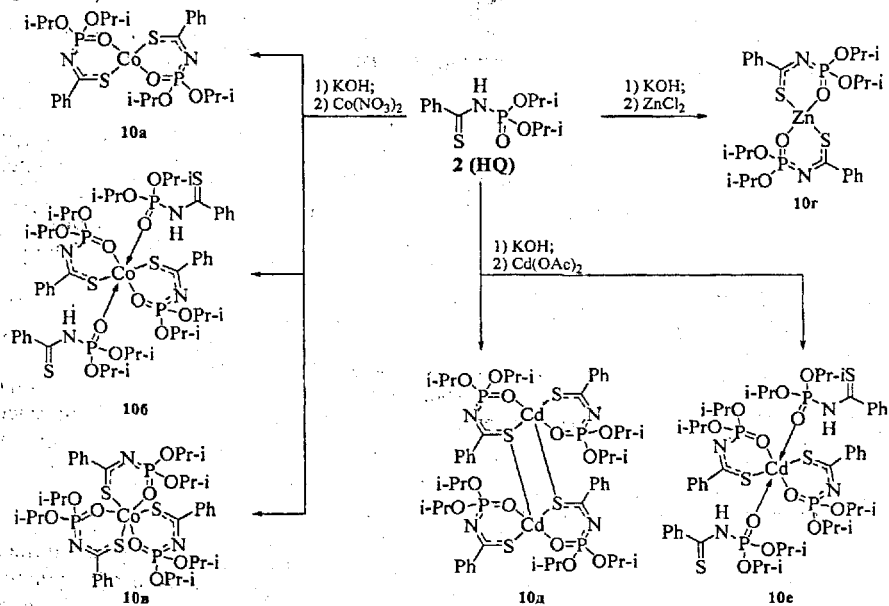


Схема 6.



Интересно, что тенденция к частичному гидролизу и увеличению координационного числа центрального иона сохраняется и для комплексов катионов ШВ группы. Если взаимодействие калиевой соли тиобензамида **2** с ZnCl_2 в среде водного этанола приводит к образованию единственного продукта состава ZnQ_2 (**10г**), то реакция с Cd(OAc)_2 в аналогичных условиях сопровождается образованием двух комплексных соединений: Cd_2Q_4 (**10д**) и

$\text{Cd}(\text{HQ})_2\text{Q}_2$ (**10e**) (Схема 6), которые удалось количественно разделить экстракцией комплекса **10e** *n*-гексаном. Данные ИК и ЯМР спектроскопии свидетельствуют о том, что в растворах CDCl_3 и CCl_4 во всех трех случаях доминирующими формами являются MQ_2 хелаты с тетраэдрическим ядром MO_2S_2 .

Кристаллическая структура комплексов **10a-e** исследована методом РСА. Молекулы CoQ_2 **10a** и ZnQ_2 **10г** изоструктурны и представляют собой спироциклические хелаты с искаженным тетраэдрическим ядром MO_2S_2 (Рисунок 2). Координационное окружение центрального атома в комплексе **10б** (Рисунок 3) можно описать как тетрагональную бипирамиду (симметрия D_{2h}).

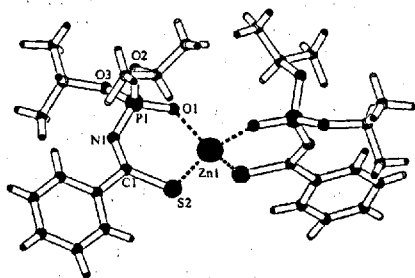


Рисунок 2. Молекулярная структура комплекса **10г**.

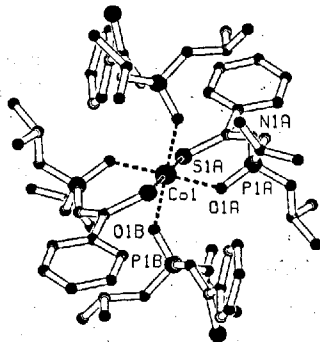


Рисунок 3. Молекулярная структура комплекса **10б**.

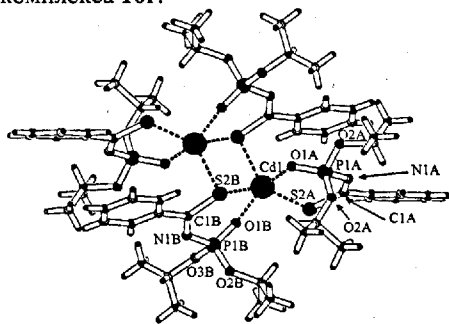


Рисунок 4. Молекулярная структура комплекса **10д**.

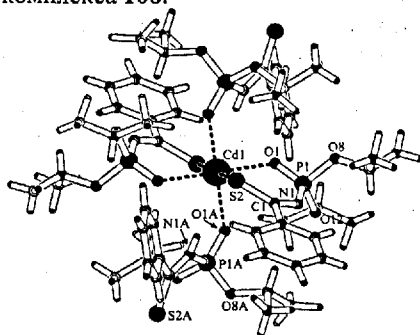


Рисунок 5. Молекулярная структура комплекса **10е**.

Рентгеноструктурное исследование комплекса **10д** показало, что в кристалле имеет место образование centrosymmetric димера. Ассоциация фрагментов CdQ_2 происходит с участием атомов серы тиокарбонильных групп депротонированных лигандов **2**. (Рисунок 4).

Согласно данным PCA (Рисунок 5) окружение центрального атома в комплексе **10e**, представляет собой искаженную тетрагональную бипирамиду (приближенная симметрия D_{2h}). Поиск в Кембриджской базе структурных данных показал, что в литературе отсутствуют данные о структурных аналогах комплекса **10e**, где в качестве лигандов выступают ААФ или их аналоги такие, как имидодифосфинаты и β -дикарбонильные соединения.

Координационный узел комплекса **10v** представляет собой тригональную антипризму (Рисунок 6). Атомы серы и кислорода расположены, на противоположных гранях (*fac*-изомер). В элементарной ячейке кристалла присутствуют две энантиомерные молекулы.

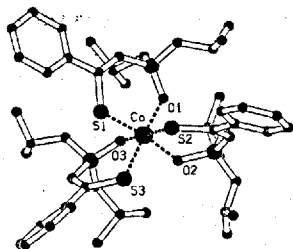
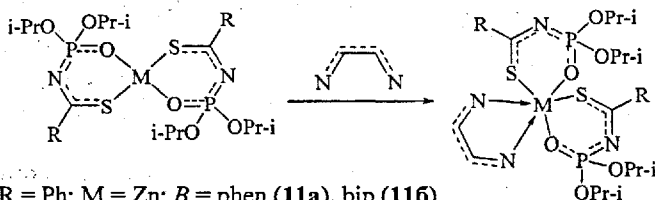


Рисунок 6. Молекулярная структура комплекса **10v**.

Координационная ненасыщенность катиона металла в окружении MO_2S_2 открывает возможности для синтеза широкого ряда гетеролигандных комплексов путем взаимодействия с различными донорными агентами. В качестве доноров могут выступать как хелатирующие агенты, так и монодентатные лиганды (молекулы ДМФА в комплексах **9a,6** и нейтральные молекулы тиобензамида **2** в комплексах **10b** и **10e**).

Нам представлялось интересным исследовать поведение бидентатных 1,4-доноров, таких как 1,10-фенантролин (**phen**) и 2,2'-бипиридил (**bip**) в реакциях с хелатами $Zn(II)$ (**7a** и **10g**), $Cd(II)$ (**10d**) и $Co(II)$ (**8a** и **10a**) (Схема 7). Проведение реакции комплексов $Zn(II)$ (**7a** и **10g**), $Cd(II)$ (**10d**) и $Co(II)$ (**8a** и **10a**) с **phen** и **bip** в среде абсолютного бензола приводит к образованию устойчивых комплексов $M(B)L_2$ **11a-к**, которые были выделены из реакционной смеси и очищены многократным переосаждением гексаном из хлористого метилена. Их строение исследовано методами ИК, ЯМР ^{31}P , 1H и УФ спектроскопии и масс-спектрометрии EI и ES. Состав комплексов подтвержден элементным анализом.



- R = Ph; M = Zn; B = phen (**11a**), bip (**11b**)
 M = Cd; B = phen (**11d**), bip (**11e**)
 M = Co; B = phen (**11ж**), bip (**11з**)
 R = PhNH; M = Zn; B = phen (**11в**), bip (**11г**)
 M = Co; B = phen (**11и**), bip (**11к**)

Схема 7.

Строение хелатного узла в комплексах **8а-и** и **10а** в растворах установлено методом УФ спектроскопии. Так, во всех комплексах присутствует полоса поглощения с пиками при длинах волн в диапазонах 558-562, 610-614 и 657-666 нм и с коэффициентами молярной экстинкции (ϵ) 246-394, 279-386 и 154-187, соответственно. На рисунке 7 (кривая А) приведен спектр поглощения комплекса **10а** в видимой области (спектры комплексов **8а-и** аналогичны).

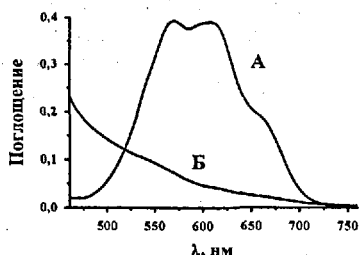


Рисунок 7. УФ спектр видимой области комплексов **10а** (кривая А) и **11ж** (кривая Б).

Данные УФ спектроскопии свидетельствуют об изменении геометрического окружения катиона Co(II) в комплексах **8а** и **10а** при реакции с **phen** и **bip** с образованием соединений **11ж-к**. В их УФ спектрах присутствует малоинтенсивная (ϵ в диапазоне 56-62) полоса поглощения с максимумом в области 546-560 нм. Спектр поглощения комплекса **11ж** (кривая Б) видимой части спектра приведен на рисунке 2 (спектры комплексов **11з-к** аналогичны).

КОМПЛЕКСЫ КРАУН-СОДЕРЖАЩИХ ТИОМОЧЕВИН **3а,б** И ТИОАМИДА **3в** С КАТИОНАМИ Zn(II) И Co(II)

Взаимодействием калиевых солей краун-содержащих тиомочевин **3а,б** с ZnCl_2 или $\text{Co(NO}_3)_2$ в среде водного этанола были синтезированы комплексы состава ML_2 (**12а-в**) (Схема 8). Реакция соли тиоамида **3в** с катионом Zn(II) приводит к образованию комплекса состава $\text{Zn(HL)}\text{L}_2$ **12г** (Схема 8).

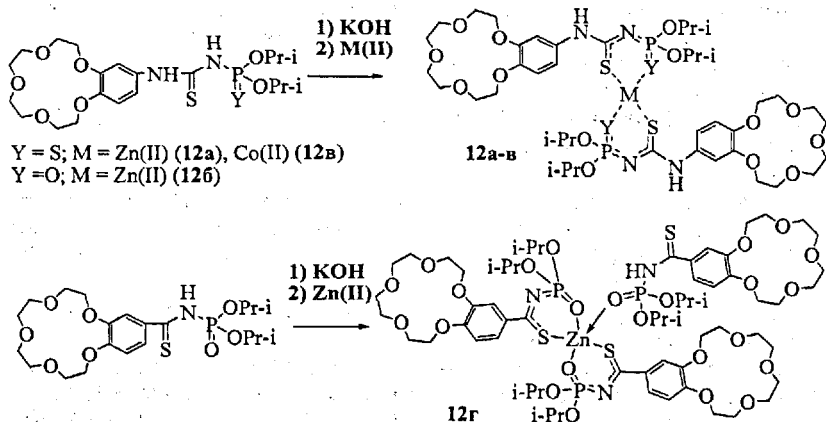


Схема 8.

Способность хелатов ААФ с ядром MO_2S_2 к образованию гетеролигандных координационных соединений представляет несомненный интерес для создания на их основе новых типов супрамолекулярных комплексообразователей. Подобные фрагменты могут быть использованы в качестве электрофильных центров в составе координационно-связанных макроциклов или краун-содержащих металлокомплексов. Мы предполагаем, что объединение в молекуле координационного узла MO_2S_2 и краун-эфирной группы позволит синтезированным соединениям связывать как катионы, за счет макроциклического фрагмента молекулы, так и анионы либо нейтральные молекулы, за счет электрофильного хелатного узла. Такие полифункциональные комплексообразователи могут найти применение в качестве агентов для молекулярного распознавания и мембранного транспорта.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Краун-содержащие N-тиоацетидами(тио)фосфаты $\text{RC(S)NHP(X)(OPr-i)}_2$ (HL), R = 4'-аминобензо-15-краун-5, 4'-бензо-15-краун-5 (X = O, S) образуют с катионами M = Li^+ , Na^+ , K^+ и Ba^{2+} устойчивые комплексы состава ML и BaL_2 . Бисмочевина 1,10-Диаза-18-краун-6[$\text{C(S)NHP(S)(OPr-i)}_2$] $_2$ в аналогичных условиях образует соединения состава M_2L и BaL .
2. В случае комплексов натрия с производными 4'-аминобензо-15-краун-5, модифицированными внециклическими N-тиоацетидами(тио)фосфатными группами, обнаружено существенное снижение растворимости в органических растворителях, вызванное изменением характера межмолекулярной ассоциации в твердой фазе за счет соответствия размера катиона Na^+ полости бензо-15-краун-5. Для остальных исследованных нами комплексов щелочных и щелочноземельных металлов с краун-содержащими N-тиоацетидами(тио)фосфатами и модельными тиомочевинами общей формулы $\text{PhNHC(S)NHP(X)(OPr-i)}_2$ (X = O, S) уменьшения растворимости в органической фазе не обнаружено.
3. Различие в растворимости натриевых и калиевых солей лиганда (4'-аминобензо-15-краун-5) $\text{C(S)NHP(S)(OPr-i)}_2$ позволяет эффективно разделять с его помощью смеси катионов Na^+ и K^+ в среде 96% водного этанола.
4. Присоединение циклама к изотиоцианату тиофосфорной кислоты при мольном соотношении реагентов 1:4 позволяет синтезировать лиганд H_4L , содержащий в кристаллической фазе четыре N-тиофосфорилтиомочевинных фрагмента. Синтезированы и исследованы соли этого тетрафункционального комплексообразователя с катионами щелочных металлов (Na^+ , K^+) состава M_4L .
5. Впервые синтезированы и изучены комплексообразующие свойства ряда N-тиоацетидами(тио)фосфатных лигандов $\text{RC(S)NHP(Y)(OPr-i)}_2$ (HL, Y = O или S), где R = Ph, PhNH , *n*- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}$, *n*- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}$, *i*- PrNH , *t*- BuNH , *цикло*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}$, Et_2N , *цикло*- $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, *цикло*- $\text{OC}_4\text{H}_8\text{N}$, 4'-аминобензо-15-краун-5, 4'-бензо-15-краун-5 по отношению к катионам IIВ [Zn(II) , Cd(II)]

и VIIIВ [Co(II), Co(III)] групп. Практически во всех случаях удается выделить в чистом виде устойчивые соединения состава M^IL_2 , содержащие тетраэдрическое ядро MO_2S_2 . Исключение составляют соединения кадмия(II), которые либо разлагаются в процессе синтеза, либо стабилизируются за счет увеличения координационного числа центрального атома, образуя димеры, либо аддукты с основаниями Льюиса.

6. В отличие от лигандов с донорными атомами серы $RC(S)NHP(S)R'_2$, для M^IL_2 хелатов фосфатных производных общей формулы $RC(S)NHP(O)R'_2$ характерна склонность к увеличению координационного числа центрального атома за счет образования устойчивых гетеролигандных соединений. На примере комплекса Zn(II) показано, что тенденция к аддуктообразованию сохраняется при переходе к краун-содержащим ААФ-лигандам формулы (4'-бензо-15-краун-5)C(S)NHP(O)(OPri)₂.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Sokolov F. D., Safin D. A., Zabirow N. G., Yamalieva L. N., Krivolapov D. B., Litvinov I. A. Reaction of N-diisopropoxyphosphorylthiobenzamide (HL) with the Co^{II} cation: the crystal structure of CoL₂ and CoL₂*2HL complexes // *Mendeleev Commun.* - 2004. - N. 1. - P. 51-52.
2. Кутырева М. П., Старикова М. С., Улахович Н. А., Соколов Ф. Д., Сафин Д. А., Забиrow Н. Г., Губина Е. Е., Амирханов В. М. О степени окисления кобальта в координационных соединениях с N-(тио) ациламидофосфинатами в растворах // *Ж. общ. химии.* - 2005. - Т. 75, № 3. - С. 516-517.
3. Соколов Ф. Д., Сафин Д. А., Забиrow Н. Г., Зотов П. В., Черкасов Р. А. Особенности строения хелатных комплексов N-тиокарбамоиламидофосфатов с катионами Zn(II) и Cd(II) // *Ж. общ. химии.* - 2005. - Т. 75, № 12. - С. 2009-2017.
4. Sokolov F. D., Safin D. A., Zabirow N. G., Brusko V. V., Khairutdinov B. I., Krivolapov D. B., Litvinov I. A. Coordination Mode of the Zinc(II) and Cadmium(II) Cations with N-(Diisopropoxyphosphoryl)thiobenzamide // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2006. - N. 10. - P. 2027-2034.
5. Safin D. A., Sokolov F. D., Zabirow N. G., Brusko V. V., Krivolapov D. B., Litvinov I. A., Cherkasov R. A. Studies on cobalt(II) complexes with N-thioacylamido(thio)phosphates: X-ray crystal structure of the Co[PhC(S)NP(S)(OPri)₂]₂ // *Polyhedron*. Принято к печати. N. POLY-D-06-00029R1.
6. Баранов С. В., Соколов Ф. Д., Сафин Д. А., Вэрат А. Ю., Криволапов Д. Б. Синтез и комплексообразующие свойства N-тиоациламидофосфатов $RC(S)NHP(O)(OPri)_2$ // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". - Саратов, 2003. - С. 56.
7. Сафин Д. А., Соколов Ф. Д., Баранов С. В., Вэрат А. Ю., Кутырева М. П., Криволапов Д. Б. Синтез и редокс свойства комплексов N-тиоациламидофосфатов $RC(S)NHP(O)(OPri)_2$ с катионом Co(II) // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные

проблемы теоретической и экспериментальной химии". - Саратов, 2003. - С. 107.

8. Сафин Д. А., Соколов Ф. Д., Ямалиева Л. Н., Кутырева М. П., Вэрат А. Ю., Бруско В. В., Криволапов Д. Б., Литвинов И. А., Черкасов Р. А., Забиров Н. Г. Структура и редокс свойства комплексов кобальта с N-тиоациламидофосфатами $RC(S)NHP(O)R'_2$ // Тезисы докладов III Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века". - Казань, 2003. - С. 76.

9. Sokolov F. D., Safin D. A., Zabirov N. G., Yamalieva L. N., Verat A. Yu., Brusko V. V., Baranov S. V., Krivolapov D. B., Litvinov I. A. Ambidental properties of N-thioacylamidophosphates $RC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ in complexes with VIIIb group cations // Abstracts of the Mark Volpin Memorial International Symposium "Modern trends in organometallic and catalytic chemistry". - Moscow, 2003. - P. 177.

10. Сафин Д. А., Соколов Ф. Д., Ямалиева Л. Н., Криволапов Д. Б., Синяшина Ю. К., Литвинов И. А., Черкасов Р. А., Забиров Н. Г. Особенности комплексообразования N-фосфоритиобензамида с катионами $Zn(II)$ и $Cd(II)$ // Тезисы докладов IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века". - Казань, 2004. - С. 71.

11. Старикова М. С., Низамутдинова Г. А., Кутырева М. П., Сафин Д. А., Соколов Ф. Д. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства N-ациламидофосфатов и их аналогов в растворе // Тезисы докладов IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века". - Казань, 2004. - С. 76.

12. Соколов Ф. Д., Сафин Д. А., Забиров Н. Г., Ямалиева Л. Н., Вэрат А. Ю., Бруско В. В., Баранов С. В., Криволапов Д. Б., Литвинов И. А., Черкасов Р. А. Конкурентная координация в комплексах N-тиоациламидофосфатов // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Казань, 2003. - С. 271.

13. Kutyreva M. P., Ulakhovich N. A., Starikova M. S., Kutyrev G. A., Sokolov F. D., Safin D. A., Brusko V. V., Zabirov N. G. N-Acyamidophosphates and their thioanalogous: complexing and acid-base properties in solution // Abstracts of the International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) "Modern trends in organoelement and polymer chemistry". - Moscow, 2004. - P. 120.

14. Safin D. A., Sokolov F. D., Zabirov N. G., Yamalieva L. N., Krivolapov D. B., Sinyashina J. K., Litvinov I. A., Cherkasov R. A. New types of N-thioacylamidophosphate complexes with $Cd(II)$ cation // Abstracts of the Third International Symposium "Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures". - Kazan, 2004. - P. 138.

15. Сафин Д. А., Бабашкина М. Г., Баранов С. В. Синтез и редокс свойства N-тиоациламидофосфатов $RC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ с катионом $Co(II)$ // Сборник тезисов итоговой конференции Республиканского конкурса научных работ среди студентов на соискание премии имени Н. И. Лобачевского. - Казань,

2004. - С. 39.

16. Sokolov F. D., Safin D. A., Zabiroy N. G., Yamalieva L. N., Verat A. Yu., Brusko V. V., Baranov S. V., Krivolapov D. B., Litvinov I. A. Competing coordination of ambidental N-thioacylamidophosphates $RC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ in complexes with VIIIb group cations // Сборник тезисов XXI международной чугаевской конференции по координационной химии. - Киев, 2003. - С. 176.

17. Кутырева М. П., Улахович Н. А., Старикова М. С., Сафин Д. А., Соколов Ф. Д., Забиров Н. Г. Электрохимическое восстановление комплексов кобальта с N-(тио)фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами // Сборник тезисов XXI международной чугаевской конференции по координационной химии. - Киев, 2003. - С. 290.

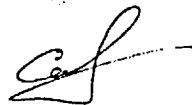
18. Сафин Д. А., Соколов Ф. Д., Ямалиева Л. Н., Криволапов Д. Б., Синяшина Ю. К., Литвинов И. А., Черкасов Р. А., Забиров Н. Г. Комплексы N-тиоациламинофосфатов с катионами Zn(II) и Cd(II) // Тезисы докладов VII Молодежной научной школы-конференции по органической химии. - Екатеринбург, 2004. - С. 229.

19. Сафин Д. А., Соколов Ф. Д., Ямалиева Л. Н., Криволапов Д. Б., Синяшина Ю. К., Литвинов И. А., Черкасов Р. А., Забиров Н. Г. Синтез, строение и свойства комплексов Co(II) с N-тиоациламинофосфатами $RC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ // Тезисы докладов VII Молодежной научной школы-конференции по органической химии. - Екатеринбург, 2004. - С. 326.

20. Zabiroy N. G., Sokolov F. D., Brusko V. V., Yamalieva L. N., Safin D. A., Babashkina M. G., Khairutdinov B. I., Verat A. Yu., Krivolapov D. B., Litvinov I. A., Cherkasov R. A. Complexes of crown-containing N-thioacylamidophosphates with d-metal cations as a basis for the preorganized complexing agents creation // Abstracts of the 16th International Conference on Phosphorus Chemistry. - Birmingham (UK), 2004. - P. 148.

21. Сафин Д. А., Соколов Ф. Д., Бруско В. В., Ямалиева Л. Н., Хайрутдинов Б. И., Забиров Н. Г., Черкасов Р. А. Краун-хелатирующие агенты // Тезисы докладов VIII Молодежной научной школы-конференции по органической химии. - Казань, 2005. - С. 117.

22. Safin D. A., Sokolov F. D., Zabiroy N. G., Brusko V. V., Khairutdinov B. I., Tashmukhamedova A. K., Saifullina N. J., Cherkasov R. A. Heteroligand complexes of IIb-group cations with N-thioacylamidophosphates // Abstracts of the First International Symposium "Advances in Science for Drug Discovery". - Moscow-Kiji-Valaam-St.Petersburg, 2005. - P. 47.



*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 15.05.2006 г. Усл. п.л 1,19.
Заказ № К-4696. Тираж 100 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*