

Є. А. Труш, О. В. Мороз, І. С. Коновалова, В. О. Труш,
В. М. Амірханов, академік НАН України **В. В. Скопенко**

Комплекси кальцію з фосфорильованими сульфонамідами

Синтезовано комплекси кальцію на основі лігандів сульфоніламідного типу: диметил(фенілсульфоніл)амідофосфату (HL^1) та N, N'-добензил-N, N'-диметил-N''-(фенілсульфоніл)фосфортриаміду (HL^2). Методом полядерної ЯМР спектроскопії доведено, що комплекси у розчинах ДМСО знаходяться у молекулярній формі $[\text{CaL}_2]$. Методом РСтА встановлено, що поліедр CaO_6 має форму викривленого октаедра (к. ч. = 6). Аксиальні позиції займають два атоми кисню фосфорильних груп, тоді як кисні сульфонільних груп розташовані в екваторіальній площині. Ліганди координовані бідентатно-хелатно, причому кожен ліганд додатково виступає в ролі містка, що пов'язує атоми кальцію сусідніх молекул.

Хімія координаційних сполук лужноземельних елементів інтенсивно розвивається останніми роками, що зумовлено потребами сучасної технології газофазового осадження тонких плівок складних оксидних матеріалів (MOCVD). Об'єктами досконалого вивчення виявилися β -дикетонати, зокрема, дипівалоїлметанати та різнолігандні комплекси на їх основі [1]. Це пов'язано з будовою цих лігандів та корелювальною з нею винятковою леткістю та термічною стійкістю комплексів лужноземельних металів. Цікаво, що серед сполук лужноземельних елементів із β -дикетонами лише комплекс кальцію може бути сублімований, а сполуки барію і стронцію є нелеткими [2].

Повне заміщення вуглецевих атомів у хелатному фрагменті β -дикетону на гетероатоми призводить до розширення області практичного застосування як лігандів, так і комплексів на їх основі. Привабливими об'єктами дослідження є $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{P}(\text{O})-$ заміщені структурні аналоги β -дикетонів. Зокрема, сульфонамідна група ($-\text{SO}_2-\text{NH}-$) є структурним фрагментом великої кількості біологічно активних сполук: антисептичних препаратів, інгібіторів ензимів, регуляторів дії гормонів речовин, які використовуються в хіміотерапевтичній практиці [3]. З іншого боку, наявність у складі таких лігандів фосфорильної групи з високим значенням негативного заряду на атомі кисню зумовлює їх велику спорідненість до іонів багатьох металів [4-6].

Мета даного повідомлення — синтез, встановлення будови та дослідження координаційних сполук кальцію на основі S-, N-, P-заміщених структурних аналогів β -дикетонів — лігандів фенілсульфонамідного типу загальної формули $\text{PhSO}_2\text{NHP}(\text{O})\text{R}_2$ (де $R = \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).

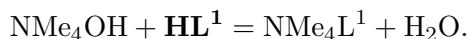
Експериментальна частина. Синтез комплексів $[\text{CaL}_2]$. Ліганди сульфоніламідного типу: диметил(фенілсульфоніл)амідофосфат (HL^1) та N, N'-добензил-N, N'-диметил-N''-(фенілсульфоніл)фосфортриамід (HL^2) синтезували та ідентифікували, згідно з методиками робіт [7, 8].

Комплексні сполуки отримували шляхом взаємодії етанольних розчинів металевого кальцію 0,04 г (1 ммоль) (~ 15 мл) та відповідного ліганду (2 ммоль) (~ 10 мл) при нагріванні. Результуючий прозорий розчин охолоджували та повільно випаровували майже

до сухого у вакуум-ексикаторі над зневодненим CaCl_2 . Безбарвні, прозорі, добре ограничені кристали відфільтровували, промивали холодним ізопропіловим спиртом та висушували на повітрі. Вихід комплексів становив близько 85%.

Отримані координаційні сполуки практично не розчинні в більшості органічних розчинників і холодній воді, не мають чіткої температури плавлення та розкладаються при > 200 °С.

Синтез солі $[\text{NMe}_4\text{L}]$. Сполуку синтезували за реакцією нейтралізації в ізопропіловому спирті (індикатор — фенолфталеїн):



Розчин випаровували досуха. Безбарвні кристали солі отримували шляхом кристалізації з мінімальної кількості розчинника.

ІЧ-спектри сполук в діапазоні від 400 до 4000 cm^{-1} записували на приладі UR20 (зразки у вигляді таблеток у KBr). Визначено, cm^{-1} : **1** $[\text{CaL}_2^1]$ — 1245(ν), 1220(ν_s), 1190(ν_s), 1060(ν_s), 1040(δ); **2** $[\text{CaL}_2^2]$ — 1250(ν), 1220(ν_s), 1170(ν_s), 1085(ν_s), 1025(δ).

Спектри ЯМР у ДМСО- d_6 на ядрах ^1H (TMS — внутрішній стандарт) та ^{31}P (H_3PO_4 у D_2O — зовнішній стандарт) при кімнатній температурі реєстрували на імпульсному спектрометрі Varian 400 з робочою частотою 400 МГц для ^1H та 162,1 МГц для ^{31}P . Зафіксовано для сполуки **1** — ^1H : δ 7,78 м. ч. (d, 2H- α CH); 7,4 м. ч. (m, 3H- β + γ CH); δ 3,41 м. ч. (d, 6H, $J_{\text{P-H}}^3 = 11,2$ Гц); ^{31}P : δ -0,53 м. ч. (гептет, $J_{\text{H-P}}^3 = 11,2$ Гц); для сполуки **2** — ^1H : δ 7,91 м. ч. (d, 2H- α CH); 7,3 м. ч. (d-d, 1H- γ CH); 7,25 м. ч. (m, 10H-Ph); 7,2 м. ч. (d-d, 2H- β CH); 4,01 м. ч. (dddd, 4H- CH_2); 2,26 м. ч. (d, 6H, $J_{\text{P-H}}^3 = 10,4$ Гц); ^{31}P : δ 12,42 м. ч.

Кристаліграфічні виміри здійснено при використанні автоматичного дифрактометра *Xcalibur-3*, CCD методом Ψ -сканування на MoK_α -випромінюванні. Дані зібрано та оброблено за допомогою програмного пакета *CrysAlis 1.171.31.7*. Структури розшифровано прямим методом з використанням програми SHELXL [9]. Атоми водню N—H-груп було локалізовано об'єктивно з диференційних синтезів Фур'є, їх позиційні та ізотропні термальні параметри включалися в подальші стадії уточнення. Координати C—H протонів розраховано з ідеалізованої геометрії відповідних груп, до яких входили ці протони.

Результати та їх обговорення. При інтерпретації ІЧ-спектрів сульфоніламідфосфатів та комплексів на їх основі особливу увагу було приділено смугам поглинання сульфонільної та фосфорильної груп [10]. Нажаль, у нашому випадку ці смуги поглинання накладаються на смуги поглинань, що відповідають коливанням інших атомних угруповань. Тому певних висновків відносно способу координації лігандів у досліджуваних сполуках на підставі ІЧ спектроскопії зробити не вдалося. Можна лише стверджувати, що відсутність смуг поглинання в спектрах комплексів в області N—H коливань свідчить про входження ліганду до складу отриманих сполук у депротонованій формі.

У спектрах ПМР для сполуки **1** в області 3,41 м. ч. (центр ваги сигналу) спостерігається дублет від метоксигруп з константою щеплення на ядрі атома фосфору 11,2 Гц. У порівнянні з сигналом ПМР вільного ліганду даний сигнал зміщений у сильне поле на 0,17 м. ч. за рахунок дезекранування при депротонуванні ліганду. Це значення не істотно відрізняється від аналогічного, отриманого для відповідної натрієвої солі [8].

У спектрах ЯМР ^{31}P комплексу кальцію **1** з лігандом естерного типу спостерігається гептет у сильному полі (-0,53 м. ч.) з $J_{\text{H-P}}^3 = 11,2$ Гц (рис. 1). При порівнянні його положення з аналогічним для спектрів натрієвої солі (гептет, $J_{\text{H-P}}^3 = 11,2$ Гц, 1,04 м. ч.), *тетракіс*-комплексу лантану [11] (гептет, $J_{\text{H-P}}^3 = 11,3$ Гц, -0,45 м. ч.), вільного ліганду (гептет,

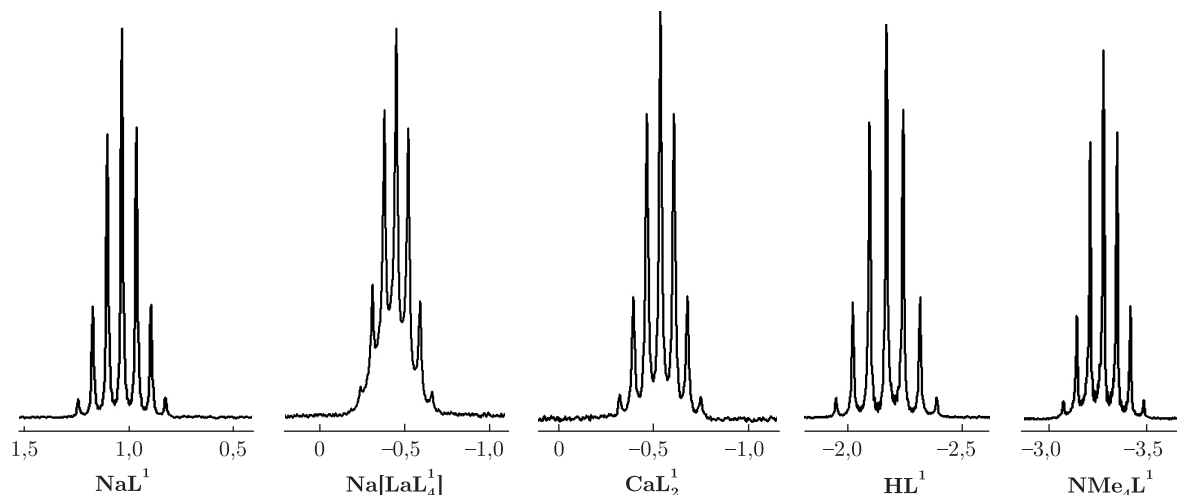


Рис. 1. Порівняння сигналів у спектрах ЯМР ^{31}P комплексів та солей ліганду естерного типу (HL^1)

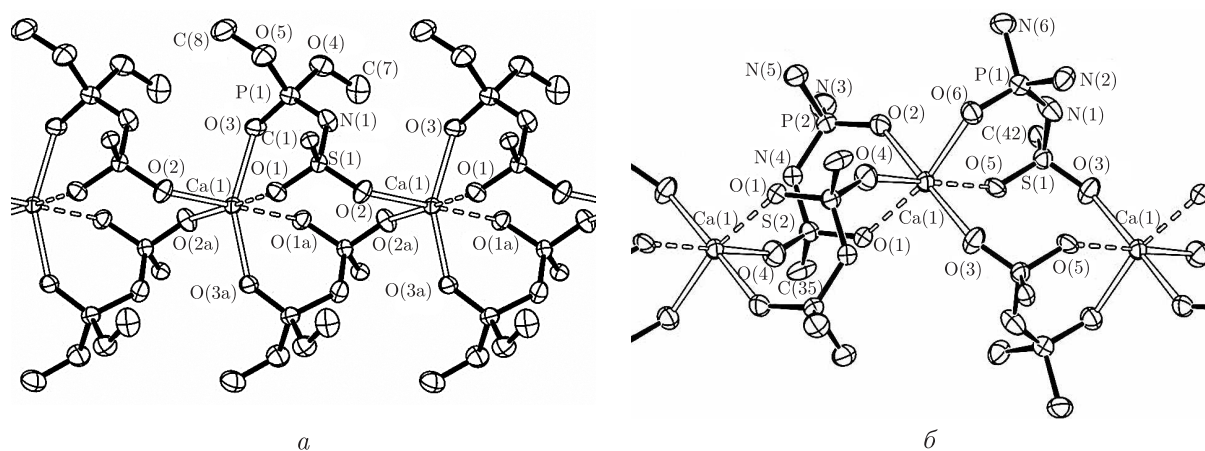


Рис. 2. Фрагмент полімерного ланцюга комплексу **1** (а); формування координаційного поліедра комплексу **2** (б)

$J_{\text{H-P}}^3 = 11,2$ Гц, $-2,17$ м. ч.) та його тетраметиламонієвої солі (гептет, $J_{\text{H-P}}^3 = 11,2$ Гц, $-3,27$ м. ч.) видно, що півширина сигналів має однаковий порядок. Отже, можна говорити про відсутність обмінних процесів і стверджувати, що в кожному випадку у розчині присутні частинки одного типу $[\text{NaL}^1]$, $[\text{CaL}_2^1]$, $[\text{LaL}_4^1]^-$ та $[\text{L}^1]^-$ (якщо припустити, що сіль NMe_4L^1 повністю дисоціює в розчині ДМСО). Таким чином, згідно з дослідженнями ЯМР, на ядрах ^{31}P можна спостерігати ковалентний внесок у взаємодію $\text{Ca}^{2+}/\text{L}^-$. Крім того, відзначимо, що хімічні зсуви ^{31}P корелюють з величиною негативного заряду комплексної частинки.

Аналіз спектрів ^1H та ^{31}P сполуки **2** з лігандом амідного типу, в порівнянні зі спектром вільного ліганду, свідчить про практично повну дисоціацію комплексу в розчині ДМСО.

Архітектурами координаційних сполук кальцію **1** й **2** є полімерні ланцюги. Кожен ліганд, виступаючи в ролі містка, пов'язує два атоми кальцію в такий спосіб: $\text{Ca}-\text{O}-\text{S}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{Ca}^*$ [12] (рис. 2).

Таблиця 1. Значення деяких довжин зв'язків (d) та валентних кутів (ω) у структурах комплексів кальцію

Сполука 1		Сполука 2	
d , нм	ω , град	d , нм	ω , град
Ca(1)–O(1) 0,2380(1)	O(3a)–Ca(1)–O(2a) 101,74(5)	Ca(1)–O(6) 0,2266(2)	S(1)–O(5)–Ca(1) 136,8(1)
Ca(1)–O(3) 0,2306(2)	P(1)–O(3)–Ca(1) 132,93(9)	Ca(1)–O(2) 0,2299(2)	S(1)–O(3)–Ca(1) 144,7(1)
Ca(1)–O(2) 0,2339(2)	O(3)–P(1)–N(1) 117,84(9)	Ca(1)–O(4) 0,2326(2)	O(5)–S(1)–N(1) 115,3(1)
P(1)–O(3) 0,1480(2)	S(1)–N(1)–P(1) 127,0(1)	Ca(1)–O(3) 0,2342(2)	S(1)–N(1)–P(1) 133,3(2)
P(1)–N(1) 0,1604(2)	O(1)–S(1)–N(1) 115,20(9)	Ca(1)–O(5) 0,2355(2)	O(6)–P(1)–N(1) 116,47(1)
S(1)–O(2) 0,1455(2)	S(1)–O(1)–Ca(1) 133,51(9)	Ca(1)–O(1) 0,2375(2)	P(1)–O(6)–Ca(1) 135,8(1)
S(1)–O(1) 0,1460(1)		S(2)–O(4) 0,1439(2)	
S(1)–N(1) 0,1537(2)		S(2)–O(1) 0,1452(2)	
N(1)–P(1) 0,1604(2)		S(2)–N(4) 0,1533(3)	
		S(1)–O(3) 0,1453(2)	
		S(1)–O(5) 0,1458(2)	
		S(1)–N(1) 0,1527(3)	
		P(2)–O(2) 0,1490(2)	
		P(2)–N(4) 0,1617(2)	
		P(1)–O(6) 0,1491(2)	
		P(1)–N(1) 0,1609(3)	

З іншого боку, SO₂-група також виступає у ролі містка, що поєднує два атоми кальцію. Відстань Ca–O(S), що входить до металхелату, дещо більша, ніж така, що не входить до нього. Значення деяких довжин зв'язків та валентних кутів наведено в табл. 1. Відстані Ca–O(P) для обох структур зафіксовано в межах 0,227–0,231 нм, що збігається з літературними даними [13].

Координаційне оточення центрального атома Ca складають шість атомів кисню: по два — від фосфорильної й сульфонільної груп двох хелатних циклів та два додаткові атоми кисню сульфонільних груп з містковими функціями. Координаційний поліедр центрального атома [CaO₆] має форму викривленого октаедра, в якому атоми кисню фосфорильних груп займають аксіальні позиції, а атоми кисню сульфонільних груп розташовані в екваторіальній площині.

Хелатний фрагмент O–S–N–P–O має практично площинну будову: середнє відхилення всіх його атомів від СКП не перевищує 0,011 нм для комплексу **1**; з максимальним значенням відхилення для атома фосфору — 0,021 нм. Кут нахилу між хелатом та площиною O(1)–Ca(1)–O(3) у металоциклах комплексу **1** становить 158,5°.

Ліганди, що входять до складу комплексу **2**, не є еквівалентними, тому в табл. 1 наведено дані для кожного ліганду окремо. Зокрема, відхилення атомів від СКП у кожній з молекул лігандів при даному атомі Ca дорівнюють $6 \cdot 10^{-3}$ нм й $3 \cdot 10^{-3}$ нм.

Таким чином, вперше синтезовано два комплекси кальцію на основі лігандів сульфоніл-амідного типу. Аналізуючи інтегральні інтенсивності та хімічні зсуви сигналів від відповідних резонуючих ядер, методом поліядерної ЯМР спектроскопії доведено, що комплекси у розчинах DMSO знаходяться в молекулярній формі [CaL₂]. Висновки щодо способу координації лігандів, їх розташування в координаційному поліедрі атома кальцію підтверджено методом РСТА. Наявність ароматичного замісника при атомі фосфору в структурі ліганду (**HL**²) призводить до відмінностей і будови його кальцієвого комплексу в кристалічному стані та в розчинах.

Роботу виконано за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень МОН України.

1. Sievers R. E., Turnipseed S. B., Huang L., Lagalante A. F. Volatile barium β -diketonates for use as MOCVD precursors // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – **128**. No 2. – P. 285–291.
2. Кузьміна Н. П., Чечерникова М. В., Мартыненко Л. И. Ацетилацетонат кальція // *Журн. неорган. химии.* – 1990. – **35**, № 11. – С. 2776–2780.
3. Anand N. Sulfonamides and Sulfones // *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery* / Ed. by M. E. Wolff. – New York: Wiley, 1996. – P. 527–544. – (Therapeutic Agents; Vol. 2).
4. Slawin A. M. Z., Wainwright M., Woollins D. Phosphino-urea chemistry: preparation and structure of chelate and P–N bond cleavage complexes // *New J. Chem.* – 2000. – **24**. – P. 69–71.
5. Moroz O. V., Shishkina S. V., Trush V. A. et al. Catena-poly[neodymate(III)bis[l-dimethyl-(phenylsulfonyl)amidophosphato]sodium(I)-bis[l-dimethyl-(phenylsulfonyl)amidophosphato]] // *Acta Cryst. Sect E.* – 2007. – **63m**. – P. 3175–3176.
6. Moroz O. V., Trush V. A., Konovalova I. S. New Copper (II) 1D Polymer Containing Dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphate: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties // *Polyhedron.* – 2000. – **25**. – P. 1331–1335.
7. Курсанов А. В. Фосфазосульфонила. Разд. 2: Фосфазосоединения. – Киев: Наук. думка, 1965. – С. 16–78.
8. Скопенко В. В., Мороз О. В., Труш В. О. та ін. Синтез та встановлення будови нового класу лігандів фосфорильованих арилсульфоніламідів // *Доп. НАН України.* – 2008. – № 10. – С. 160–165.
9. Sheldrick G. M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. Rev. 5.1. – Univ. of Göttingen, Germany, 1998.
10. Boudjabi S., Dewynter G., Montero J.-L. Synthesis of N-Phosphorylsulfamates (as Pyrophosphate and Carbamylphosphate Analogues) through an Imidate-Amidate Rearrangement // *Synlett.* – 2000. – No 5. – P. 716–718.
11. Мороз О. В. Моно- та поліядерні координаційні сполуки РЗЕ та міді на основі фосфорильованих сульфамідів: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2009. – 220 с.
12. Trush E. A., Trush V. A., Sliva T. Y. et al. Catena-Poly[calcium-bis[μ -N-(dimethyl-phosphinoyl)benzene-sulfonamidato]] // *Acta Cryst. Sect E.* – 2009. – **65m**. – P. 1231–1232.
13. Ткачев В. В., Раевский О. А., Лукьянов Н. В. и др. Макроциклические амидофосфорильные полиэферы – биологическая активность, молекулярная структура и строение комплекса с тиоцианатом кальция // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1992. – № 12. – С. 2784–2790.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 04.03.2010

E. A. Trush, O. V. Moroz, I. S. Konovalova, V. A. Trush, V. M. Amirkhanov,
Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Skopenko**

Calcium complexes with phosphorylated sulfonylamides

*Complexes of calcium on the base of sulfonylamide type-ligands-dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphate (**HL**¹) and N,N'-dibenzil-N,N'-dimethyl-N''-(phenylsulfonyl)phosphortriamide (**HL**²) have been synthesized. By mean of NMR-spectroscopy, the molecular form of the complexes [CaL₂] in a DMSO solution has been established. According to X-ray analysis, the polyhedron CaO₆ adopts a slightly distorted octahedral geometry with c. n. = 6. Two oxygen atoms from phosphorylic groups occupy the axial positions, and four sulfonyl oxygens lie in the equatorial plane. Ligands are coordinated in a bidentate-chelate manner, and each ligand additionally acts like a bridge binding two calcium atoms of neighboring molecules.*