

УДК 547.75+546.47

С.О. Нікітін, Т.А. Воловненко, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкін, Р.Д. Лампека

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ

З 1-(3-ТОЛУІЛ)-2-АМІНО-3-БЕНЗТІАЗОЛІЛ-4(5Н)-КЕТОПІРОЛОМ

Синтезовано ліганд 1-(3-толуіл)-2-аміно-3-бензтіазоліл-4(5Н)-кетопірол (HL) та 3 нові координаційні сполуки з йонами 3d-металів на його основі. На підставі ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії запропоновано бідентатну координацію ліганду через атом азоту бензтіазольного замісника та атом азоту депротонованої аміногрупи. За допомогою методу ЕПР-спектроскопії встановлено геометричне оточення центрального атома для координаційної сполуки міді. Координаційну сполуку $[\text{CoL}_2]$ було досліджено методом рентгеноструктурного аналізу.

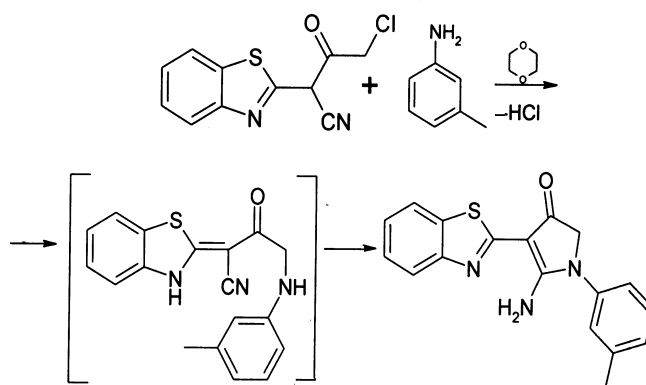
Актуальною проблемою сьогодення є синтез та дослідження сполук, що виявляють протипухлинну активність. На даний момент відомо, що сполуки, які містять у своєму складі 2-аміно-4-(5Н)-кетопірольний фрагмент, є потенційними препаратами для застосування у клінічній практиці в якості цитостатиків. Ряд сполук цього класу вже пройшов тестування на протиракову активність і показав позитивний результат [1]. Тому, на наш погляд, цікаво було б дослідити поведінку подібних 2-аміно-4(5Н)-кетопіролу по відношенню до йонів перехідних металів, зокрема тих, що відносяться до біоелементів. Такі дослідження можуть бути корисними для більш детального вивчення біопроектів, що відбуваються між молекулою цитостатика та враженою клітиною, оскільки більшість ферментів, а також молекули ДНК містять у своєму складі йони металів.

Кристали $[\text{CoL}_2]$ триклінні, $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CoN}_6\text{O}_2\text{S}_2$, при 293 К, $a=11.7666(7)$ Å, $b=12.2671(6)$ Å, $c=12.8026(8)$ Å, $\alpha=95.054(4)^\circ$, $\beta=107.429(5)^\circ$, $\gamma=115.441(5)^\circ$, $V=1540.92(15)$ Å³, $M_r=699.69$, $Z=2$, просторова група $P1$, $d=1.508$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.74$ мм⁻¹, $F(000)=722$. Параметри елементарної ґратки та інтенсивності 12639 рефлексів (5322 незалежних, $R_{\text{int}}=0.042$) виміряні на дифрактометрі Xcalibur-3 (MoK α -випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\theta_{\text{макс}}=50$). Структура розшифрована прямим методом за комплексом програм SHELXTL [2]. Положення атомів водню виявлені з різничного синтезу електронної густини і уточнені ізотропно, атоми водню розупорядкованого фрагменту уточнені за моделлю “вершичника” з $U_{130}=1.5U_{\text{екв}}$ неводневого атома, зв’язаного з цим воднем. Уточнення пов-

номатричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів проведено до $wR_2=0.074$ за 5283 рефlekсами ($R_1=0.039$ за 3479 рефlekсами з $F>4\sigma(F)$, $S=0.883$). Довжини зв’язків і значення валентних кутів приведені в табл. 1.

ІЧ-спектри синтезованих та вихідних сполук записували на спектрометрі UR-20 в області 400—4000 см⁻¹ із використанням таблеток з KBr. Віднесення частот поглинання виконувалося на підставі літературних даних [3, 4]. Зйомку спектрів ^1H ЯМР (внутрішній стандарт — ТМС) здійснювали на спектрометрі Varian 400 при кімнатній температурі у ДМСО- d_6 . Спектри ЕПР полікристалічних зразків були зняті на ЕПР-спектрометрі Bruker ESP 300E при кімнатній температурі та 77 К. Електронні спектри поглинання розчинів координаційних сполук записувались на приладі MDR-23 Ломо, адаптованому для IBM PC, при кімнатній температурі. Віднесення смуг поглинання виконувалося на підставі літературних даних [5].

1-(3-толуіл)-2-аміно-3-бензтіазоліл-4(5Н)-кетопірол (HL) було синтезовано за схемою:



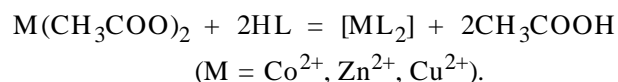
© С.О. Нікітін, Т.А. Воловненко, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкін, Р.Д. Лампека, 2009

Т а б л и ц я 1
Геометричні параметри структури [CoL₂]

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Валентний кут	θ, град.
Co(1)–N(2B)	1.942(3)	N(2B)–Co(1)–N(2A)	130.6(1)
Co(1)–N(2A)	1.949(3)	N(2B)–Co(1)–N(1A)	106.8(1)
Co(1)–N(1A)	1.995(2)	N(2A)–Co(1)–N(1A)	95.6(1)
Co(1)–N(1B)	2.002(2)	N(2B)–Co(1)–N(1B)	95.9(1)
S(1B)–C(13B)	1.752(3)	N(2A)–Co(1)–N(1B)	115.1(1)
S(1B)–C(12B)	1.755(3)	N(1A)–Co(1)–N(1B)	113.2(1)
S(1A)–C(13A)	1.742(3)	C(13B)–S(1B)–C(12B)	89.8(1)
S(1A)–C(12A)	1.760(3)	C(13A)–S(1A)–C(12A)	89.7(1)
O(1B)–C(9B)	1.244(3)	C(12B)–N(1B)–C(18B)	112.4(2)
O(1A)–C(9A)	1.243(3)	C(12B)–N(1B)–Co(1)	122.6(2)
N(1B)–C(12B)	1.329(4)	C(18B)–N(1B)–Co(1)	125.0(2)
N(1B)–C(18B)	1.393(4)	C(12A)–N(1A)–C(18A)	112.7(2)
N(1A)–C(12A)	1.321(4)	C(12A)–N(1A)–Co(1)	121.9(2)
N(1A)–C(18A)	1.387(4)	C(18A)–N(1A)–Co(1)	123.9(2)
N(2B)–C(11B)	1.289(4)	C(11B)–N(2B)–Co(1)	124.4(2)
N(2A)–C(11A)	1.304(4)	C(11A)–N(2A)–Co(1)	123.5(2)
N(3B)–C(11B)	1.368(4)	C(11B)–N(3B)–C(6B)	122.3(2)
N(3B)–C(6B)	1.438(4)	C(11B)–N(3B)–C(8B)	111.8(2)
N(3B)–C(8B)	1.464(4)	C(6B)–N(3B)–C(8B)	122.8(3)
N(3A)–C(11A)	1.385(4)	C(11A)–N(3A)–C(6A)	127.8(2)
N(3A)–C(6A)	1.420(4)	C(11A)–N(3A)–C(8A)	110.5(2)
N(3A)–C(8A)	1.464(4)	C(6A)–N(3A)–C(8A)	121.0(2)
C(8B)–C(9B)	1.522(4)		
C(8A)–C(9A)	1.514(4)		
C(9B)–C(10B)	1.412(4)		
C(9A)–C(10A)	1.402(4)		
C(10B)–C(12B)	1.408(4)		
C(10B)–C(11B)	1.450(4)		
C(10A)–C(12A)	1.429(4)		
C(10A)–C(11A)	1.430(4)		

До 5 ммоль 2-(бензтіазоліл)-3-кето-4-хлорбу-танітрилу у 15 мл діоксану додавали 10 ммоль аміну, реакційну суміш нагрівали при температурі 100–105 °С впродовж 3–4 год, після чого розчинник випаровували, отриману речовину висушували та перекристалізували із спирту. Вихід 70–80 %. Дані ІЧ- та ¹Н ЯМР-спектроскопії приведені в табл. 2 та 3.

Координаційні сполуки було отримано шляхом заміщення аніону солі металу на депротоновану молекулу ліганду у неводних розчинах:



До розчину солі металу (1.5 ммоль) у 5 мл метилового спирту додавали розчин HL (3 ммоль) у 10 мл хлороформу та поміщали у вакуум-ексикатор над CaCl₂. Через 10–12 год утворювались кристалічні речовини, які відфільтровували від маточного розчину, промивали холодним хлороформом і висушували на повітрі. Вихід комплексів становив 60–70 %. Всі синтезовані координаційні сполуки добре розчинні в ДМСО, ДМФА, гірше у хлороформі, нерозчинні у спиртах, ацетоні, ацетонітрилі та воді.

Т а б л и ц я 2

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих сполук (см⁻¹)

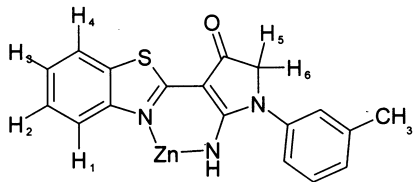
Сполука	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(N–H)
HL	1605	1600	3430, 3150
[CuL ₂]	1570	1520	3420
[ZnL ₂]	1565	1520	3435
[CoL ₂]	1545	1515	3440

Попередні дослідження показали, що 2-аміно-3-бензтіазоліл-4(5H)-кетопіролі у депротонованій формі координуються бідентатно-циклічно через азот бензтіазольного замісника та аміногрупу з утворенням шестичленних металоциклів [6]. Критерієм координації ліганду є зсув частоти поглинання валентного коливання ν(C=N) в область низьких частот у порівнянні зі смугами в ІЧ-спектрах некоординованого ліганду HL (табл. 2). Величина такого зсуву Δν(C=N) в спектрах для координаційних сполук становить 80–85 см⁻¹. Крім того, в області 3450–3420 см⁻¹ спостерігається одна смуга поглинання середньої інтенсивності, яку можна віднести до валентних коливань N–H зв'язку депротонованої аміногрупи.

Координаційну сполуку [ZnL₂] було детально охарактеризовано за допомогою ¹Н ЯМР-спектроскопії. Як видно з табл. 3, хімічні зсуви протонів у ¹Н ЯМР-спектрах ліганду та комплексу дещо відрізняються, що пов'язано з перерозподілом електронної густини в органічній молекулі

Т а б л и ц я 3

Значення хімічних зсувів (δ , м.ч.) протонів у ^1H ЯМР-спектрах синтезованих сполук, записаних у $\text{DMSO}-d^6$



Сполука	1-Н	2-Н	3-Н	4-Н	5-Н	6-Н	N-Н
HL	7.74	7.22	7.36	7.86	4.25	4.25	8.87; 8.17
$[\text{ZnL}_2]$	7.09	7.27	7.27	7.95	4.44	4.44	6.74

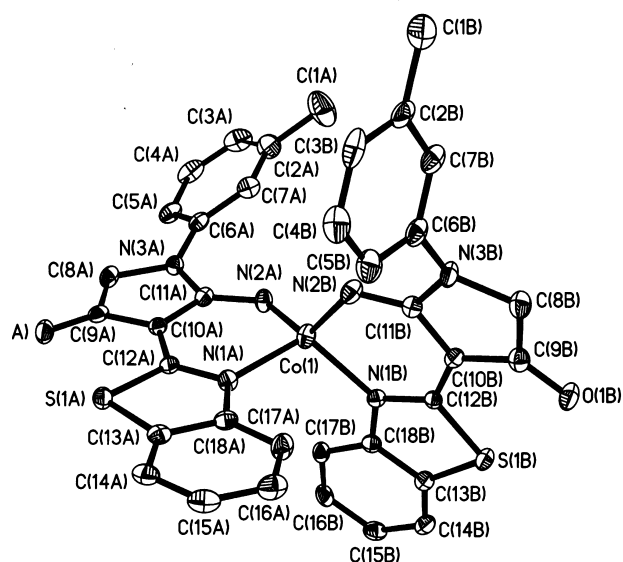
при координації йоном цинку. Існування координуваних молекул ліганду HL у депротонованому стані підтверджує той факт, що у спектрах комплексів зникає сигнал від одного з протонів аміногрупи. Крім того, сигнал від другого протону зсувається у сильне поле на 1.43 м.ч., що вказує на координацію ліганду йоном цинку через депротоновану аміногрупу. Варто зауважити, що внаслідок координації ліганду йоном металу найбільший сильнополюсний зсув (0.65 м.ч.) спостерігається для протону H(1). На наш погляд, це може бути пов'язано з тим, що протон H(1) знаходиться поблизу координаційного центру, внаслідок чого він сильно відчуває екрануючий ефект кільцевих струмів металоциклу, або ж причиною згаданого зсуву є вплив електричного поля йона цинку.

За допомогою ЕПР-спектроскопії було встановлено, що мідний комплекс має плоскочватратну будову. Параметри g_{\perp} та g_{\parallel} для нього складають 2.067 та 2.232 відповідно.

Будову сполуки $[\text{CoL}_2]$ було встановлено за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Даний комплекс має молекулярну структуру. Координаційна сфера центрального атома утворена чотирма атомами азоту від двох молекул ліганду, координуваних бідентатно-хелатно через депротоновану аміногрупу та азот бензотіазольного фрагменту (рис. 1). Довжини зв'язків $\text{Co}-\text{N}_{\text{NH}}$ лежать в межах 1.942—1.949(3) Å. Відстані $\text{Co}-\text{N}$ для координуваного бензотіазольного замісника дещо більші (1.995—2.002(2) Å), що характерно для комплексів кобальту з азотовмісними гетероциклічними лігандами. Координаційний поліедр атома кобальту можна інтерпретувати як викривлений тет-

раедр. Найбільш близькими до тетраедричних (109.47°) є кути $\text{N}(2\text{A})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{B}) = 115.1(1)^\circ$; $\text{N}(2\text{B})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{A}) = 106.8(1)^\circ$; $\text{N}(1\text{B})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{A}) = 113.2(1)^\circ$, тоді як $\text{N}(2\text{A})-\text{Co}(1)-\text{N}(2\text{B}) = 30.6(1)^\circ$; $\text{N}(2\text{B})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{B}) = 95.9(1)^\circ$ та $\text{N}(2\text{A})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{A}) = 95.6(1)^\circ$ значно від них відрізняються. Відхилення значень кутів $\text{N}(2\text{B})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{B})$ та $\text{N}(2\text{A})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{A})$ від величини кутів у ідеальному тетраедрі є наслідком утворення шестичленних хелатних циклів конформаційно жорстким лігандом, що приводить до загального викривлення координаційного поліедру.

Геометричні параметри лігандів А та В, а також конформації відповідних металоциклів $\text{Co}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(11)-\text{C}(10)-\text{C}(12)-\text{N}(2)$ дещо відрізняються. Так, у випадку молекули В усі шість атомів лежать в одній площині (з точністю 0.01 Å), а у випадку молекули А атом кобальту $\text{Co}(1)$ відхиляється від середньоквадратичної площини інших атомів циклу на $-0.28(1)$ Å. Спостерігаються також відмінності у довжинах зв'язків у фрагментах $\text{N}(2)-\text{C}(11)-\text{C}(10)-\text{C}(12)$ (зв'язки $\text{N}(2)-\text{C}(11)$, $\text{C}(11)-\text{C}(10)$ та $\text{C}(10)-\text{C}(12)$, довжини яких у молекулі В складають 1.289(4), 1.450(4) та 1.408(4) Å відповідно, у молекулі А приймають значення 1.304(4), 1.430(4) та 1.429(4) Å відповідно) та деяке послаблення водневого зв'язку $\text{N}(2\text{A})-$

Рис. 1. Молекулярна будова комплексу $[\text{CoL}_2]$.

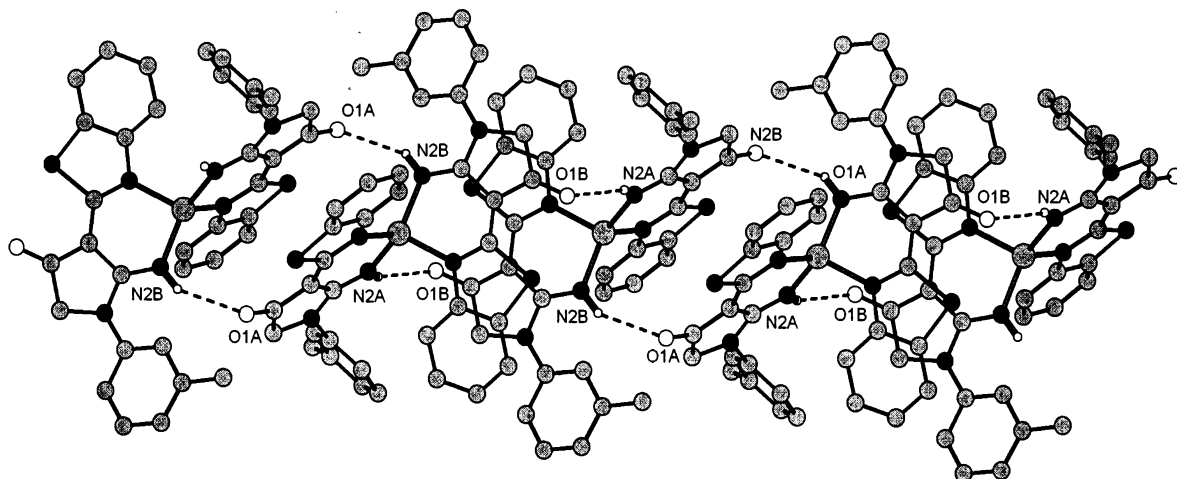


Рис. 2. Фрагмент нескінченного ланцюга, утвореного за допомогою міжмолекулярних водневих зв'язків.

$\text{H}(2\text{A})\cdots\text{O}(1\text{B})'$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.40 Å, $\text{N}\cdots\text{O}$ 3.04 Å, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 144°, $(1-x, -y, -z)$) у порівнянні з водневим зв'язком $\text{N}(2\text{B})-\text{H}(2\text{B})\cdots\text{O}(1\text{A})'$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.25 Å, $\text{N}\cdots\text{O}$ 3.17 Å, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 145°, $(2-x, 1-y, 1-z)$). За допомогою цих двох водневих зв'язків молекули комплексу утворюють у кристалі нескінченні ланцюги (рис. 2). Такі невідповідності у геометричних параметрах двох лігандів можуть бути пов'язані з особливостями будови кристалічної упаковки.

Окрім цього, дві молекули ліганду відрізняються орієнтацією бензольного кільця $\text{C}(2)\cdots\text{C}(7)$ щодо пірольного фрагменту молекули. Так, у молекулі А розворот цих фрагментів значно менший, ніж у молекулі В (торсійний кут $\text{C}(11)-\text{N}(3)-\text{C}(6)-\text{C}(7)$ -24.0(4)° в А, -119.5(3)° у В). У випадку молекули А неможливість бензольного кільця мати *ac*-орієнтацію відносно пірольного фрагмента пояснюється присутністю стекінг-взаємодії між бензольним кільцем $\text{C}(2\text{A})\cdots\text{C}(7\text{A})$ та бензольними кільцями молекул із сусідніх нескінченних ланцюжків (найкоротші відстані між атомами сусідніх кілець: $\text{C}(5\text{A})\cdots\text{C}(6\text{A})'$ $(1-x, 1-y, -z)$ 3.40 Å та $\text{C}(6\text{A})\cdots\text{C}(14\text{A})'$ $(1-x, -y, -z)$ 3.35 Å). Подібні стекінг-взаємодії існують також між бензольним кільцем $\text{C}(13)\cdots\text{C}(18)$ молекули А та бензольними кільцями молекул із сусідніх нескінченних ланцюжків (найкоротші відстані між атомами сусідніх кілець: $\text{C}(14\text{A})\cdots\text{C}(14\text{A})'$ $(2-x, -y, -z)$ 3.16 Å (3.42), $\text{C}(14\text{A})\cdots\text{C}(15\text{A})'$ $(2-x, -y, -z)$ 3.27 Å та $\text{C}(14\text{A})\cdots\text{C}(6\text{A})'$ $(1-x, -y, -z)$ 3.35 Å). Атоми сірки $\text{S}(1\text{A})$ та $\text{S}(1\text{B})$ утворюють міжмолекулярні скорочені контакти з метильною групою при атомі $\text{C}(2)$ молекули В ($\text{S}(1\text{A})\cdots\text{H}(1\text{AC})'$ $(x, y,$

$z-1)$ 2.87 Å (3.00 Å), $\text{S}(1\text{B})\cdots\text{C}(1\text{B})'$ $(1+x, 1+y, z)$ 3.48 Å (3.55 Å)).

В електронному спектрі поглинання сполуки $[\text{CoL}_2]$, записаному у ДМФА, спостерігається одна смуга поглинання при 19000 cm^{-1} з коефіцієнтом екстинкції $\epsilon \sim 25$, що відповідає переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, який є характерним для октаедричних комплексів кобальту. Очевидно, така зміна геометрії комплексу зумовлена тим, що при розчиненні сполуки у ДМФА п'яте та шосте положення в координаційній сфері центрального атома займають молекули розчинника.

Таким чином, розроблено методики синтезу, виділено в індивідуальному стані та ідентифіковано 3 нові моноядерні координаційні сполуки кобальту (II), цинку (II) та міді (II) з бідентатними лігандом хелатного типу. Досліджено спектральні властивості отриманих сполук, встановлено їх склад. На основі аналізу ІЧ-, електронних та ${}^1\text{H}$ ЯМР-спектрів зроблено висновки про способи координації лігандів та будову координаційної сфери. Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено будову координаційної сполуки кобальту.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані ліганд 1-(3-толуіл)-2-аміно-3-бензтіазоліл-4(5Н)-кетопиррол (HL) і 3 нові координаційні сполуки з іонами 3d-металів на его основі. На основі ІК- і ${}^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопії проведена бідентатна координація ліганда через атом азота бензтіазольного замісителя і атом азота депротонированной аміногрупи. При допомозі методу ЕПР-спектроскопії було определено геометрическое окружение центрального атома для ко-

ординационного соединения меди. Строение соединения $[\text{CoL}_2]$ исследовано методом рентгеноструктурного анализа.

SUMMARY. The new ligand and three 3d-metal complexes on the basis of 1-(3-toluyle)-2-amino-3-(2-benziazolyl)-4(5H)-ketopyrrole (HL) have been synthesized and characterized by spectroscopic methods. Bidentate coordination of ligand through the nitrogen of heterocyclic substitute and deprotonated aminogroup was proposed, based on the IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra of complexes. The geometrical surrounding of central atom for coordination compound of Cu^{2+} was determined by means of EPR-spectroscopy. The X-ray diffraction study was carried out for the compound $[\text{CoL}_2]$.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ
НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків

Надійшла 14.04.2009

1. Пат. 22204, Україна. -Опубл. 25.04.2007.
2. *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. 1998.
3. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
4. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Иностран. лит., 1963.
5. *Ливер Э.* Электронные спектры координационных соединений. -М.: Мир, 1987.
6. *Нікітін С.О., Лампека Р.Д., Шишкіна С.В. та ін.* // Докл. АН України. -2008. -№ 8. -С. 139—143.

УДК 535.372:541.49:546.65

Н.В. Русакова, О.В. Снурникова, Н.Н. Семенишин, Ю.В. Коровин

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ АССОЦИАТОВ НА ОСНОВЕ МЕЗО-ТЕТРА-(N-МЕТИЛ-3-ПИРИДИЛ)-ПОРФИРИНАТА ИТТЕРБИЯ И ТЕТРАСУЛЬФОНАТОТИАКАЛИКС[4]-АРЕНА

Получены ионные ассоциаты на основе натриевой соли 5,11,17,23-тетрасульфonato-25,26,27,28-тетрагидроксиакаликс[4]арена с мезо-тетра(N-метил-3-пиридил)порфирином и его комплексом с иттербием. Определены оптимальные условия образования ассоциатов, состав соединений, изучены их спектрально-люминесцентные характеристики. Установлено, что в ионном ассоциате с порфирином иттербия реализуется 4f-люминесценция ионов этого элемента.

Комплексообразованию лантанидов с макроциклическими лигандами, в частности, с каликс[n]аренами, уделяется все большее внимание в значительной степени вследствие расширения областей применения соответствующих соединений [1—3]. Поскольку данные лиганды обладают специфической структурой с неограниченной возможностью функционализации, взаимодействие этих молекул с другими макроциклическими соединениями открывает новые возможности их применения в качестве рецепторов для нейтральных, катионных и анионных частиц. Большой интерес вызывает комбинирование каликс[n]аренов и порфиринов, характеризующихся уникальными фото- и электроактивными свойствами, функции которых можно контролировать с помощью люминесцентной спектроскопии.

Отдельным направлением таких исследований является создание водорастворимых нековалентно-связанных супрамолекулярных ансамблей на основе тиакаликс[4]аренов и порфиринов [4—6]. В таких ансамблях каликасареновая составляющая принимает частицу-"гостя", порфириновая — фиксирует изменение определяемого спектроскопического сигнала. В работах, посвященных исследованию ионных каликасарен-порфириновых ассоциатов, главным образом, обсуждаются вопросы о специфике водородных [5] или электростатических взаимодействий [6—9], обнаруженных в данных соединениях. Установлено также, что изменения фотофизических свойств порфиринов, а также константы ассоциации в подобных системах зависят в основном от размеров "гостя" (каликс[n]арена) [10].

© Н.В. Русакова, О.В. Снурникова, Н.Н. Семенишин, Ю.В. Коровин, 2009