

Академік НАН України В. В. Скопенко, О. О. Ліціс,
В. А. Овчинніков, Т. Ю. Слива, С. В. Шишкіна, В. М. Амірханов

Будова та властивості координаційних сполук 3d-металів з 2,2,2-трихлоро-N- (дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетамідом

Синтезовано димерні координаційні сполуки 3d-металів загальної формули $M_2^{II}Cl_4(HL)_4(i-PrOH)_2$ (де M^{II} — Ni, Cu, Co, Zn) та $Ni_2Br_4(HL)_4(i-PrOH)_2$; $HL = CCl_3C(O)N(H)P(O)[N(CH_2)_5]_2$ — 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетамід. Сполуки схарактеризовано методами ІЧ, 1H , ^{31}P ЯМР та електронної спектроскопії. Димерну будову комплексу $Ni_2Cl_4(HL)_4(i-PrOH)_2$ встановлено за допомогою РСтА.

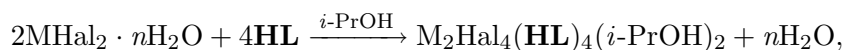
Дослідження координаційних сполук на основі гетероаналогів β -дикетонів є одним із найпоширеніших напрямів сучасної координаційної хімії. З широкого кола таких лігандів карбациламідфосфати (КАФ) — речовини, які мають у своєму складі структурний фрагмент $C(O)N(H)P(O)$, відрізняються своїми нетривіальними координаційно-хімічними властивостями. Крім того, деякі КАФ проявляють біологічну активність [1] та застосовуються в онкології як протиракові препарати [2].

Виступаючи в ролі лігандів, КАФ координуються переважно двома способами: в нейтральній формі монодентатно, подібно до гексаметилфосфортриаміду (Hmра) та його аналогів $OP(NR_2)_3$ [3]; у депротонованій формі — бідентатно циклічно, подібно до β -дикетонів та їх гетероаналогів [4, 5]. Метою даної роботи було вивчення 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (HL) як ліганду відносно до іонів деяких 3d-металів.

Синтез 2,2-трихлоро-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (HL) був проведений аналогічно описаній О. В. Кірсановим методиці (1965) з використанням піперидину замість діетиламіну.

Спектр 1H ЯМР HL (δ , м. ч.): 3,18 м. (α - CH_2); 1,53 м. (β - CH_2); 1,60 м. (γ - CH_2); 9,36 с. (NH). Спектр ^{31}P ЯМР HL (δ , м. ч.): 9,38 с. (P=O).

Синтез комплексів здійснювали за схемою



де $M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$, Hal — Cl^- ; $M = Ni^{2+}$, Hal — Br^- .

Наважку 1 ммоль гідратованого галогеніду металу розчиняли в 15 мл ізопропілового спирту і, перемішуючи, нагрівали до кипіння для повного розчинення солі. Потім як дегідратуючий агент додавали триетилортоформіат у кількості, що еквімолярна вмісту води у вихідному кристалогідраті. Отриманий розчин додавали до приготованого розчину 2 ммоль HL у 10 мл ізопропанолу та поміщали у вакуум-ексикатор над $CaCl_2$. Через три доби з розчину випадали кристали. Їх відфільтровували, промивали охолодженим ізопропанолом та висушували на повітрі. Вихід комплексів — 80–90%.

Сполуки є стабільними на повітрі кристалічними речовинами (крім $\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$, який з часом вивітряється, втрачаючи молекули розчинника) та ізоструктурними (за винятком $\text{Co}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$). Вони добре розчинні в ДМФА, ДМСО, ацетоні, спиртах, толуолі, гірше — у бензолі, практично не розчинні у гексані та воді. Синтезовані сполуки досліджували методами ІЧ, ЯМР, електронної спектроскопії, а також рентгенофазово. Структуру $\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$ розшифровано за допомогою РСТА.

Спектр ^1H ЯМР $\text{Zn}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$ (δ , м. ч.): 3,05 м. ($\alpha\text{-CH}_2$); 1,48 м. ($\beta\text{-CH}_2$); 1,55 м. ($\gamma\text{-CH}_2$); 1,03 м. (CH_3); 3,19 м. (OH); 9,57 с. (NH). Спектр ^{31}P ЯМР $\text{Zn}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$ (δ , м. ч.): 10,03 с. ($\text{P}=\text{O}$).

Жовті монокристали $\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$ для рентгеноструктурних досліджень отримували повільною кристалізацією з ізопропанольного розчину. При температурі 20 °С сингонія моноклінна: $a = 1,4553(9)$ нм, $b = 1,5432(15)$ нм, $c = 1,9277(3)$ нм; $\beta = 90,848(9)^\circ$; $V = 432,91(9)$ нм³; $M_r = 973,03$, $Z = 4$, просторова група $\text{P}2_1/n$, $\rho_{\text{обч.}} = 1,493$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1,060$ мм⁻¹, $F(000) = 2020$.

ІЧ-спектри в області 400–4000 см⁻¹ записували із пресованих з КВг таблеток на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR. ^1H (ТМС) та ^{31}P (H_3PO_4 у D_2O) ЯМР-спектри розчинів сполук у ацетоні- D_6 записували на імпульсному радіоспектрометрі Varian AMX 400 при кімнатній температурі. Рентгенофазовий аналіз сполук проводили на установці ДРОН-3 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання.

Електронні спектри поглинання толуольних розчинів комплексів в області 12000–30000 см⁻¹ записували на спектрофотометрі КСВУ-23 “ЛОМО”, адаптованому до IBM PC, при кімнатній температурі. Електронні спектри дифузного відбиття кристалічних зразків записували в такому самому діапазоні довжин хвиль на приладі Specord M-40.

Рентгеноструктурні дослідження нікелевого комплексу проводили при 20 °С на дифрактометрі “Халібур-3” ($\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування). Структуру розшифровано прямим методом з використанням комплексу програм SHELXL-97 [6], уточнено по F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів. Кристалографічні дані у повному обсязі задепоновані у Кембріджському кристалографічному центрі [7] (код депозиту CCDC).

Результати та їх обговорення. Положення характеристичних смуг поглинання в ІЧ-спектрах координаційних сполук були порівняні з відповідними для 2,2,2-трихлоро- N -(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (табл. 1). Зсуви смуг є дуже незначними, що зумовлено координацією ліганду в недепротонованому стані. Слід відзначити слабкий височастотний зсув смуги валентних коливань $\nu(\text{PO})$ ($\Delta\nu(\text{PO}) = 7\text{--}17$ см⁻¹). Значення $\nu(\text{CO})$ в ІЧ для комплексів (1727–1736 см⁻¹) майже не відрізняються від відповідного параметра для некоординованого ліганду (1729 см⁻¹).

Таблиця 1. Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих сполук

Сполука	Частота поглинання, см ⁻¹			
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\rho(\text{CNP})$
HL	3026	1729	1110	543
$\text{Co}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$	3038	1735	1125	538
$\text{Ni}_2\text{Br}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$	3029	1727	1117	546
$\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$	3030	1731	1118	548
$\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$	3118	1736	1127	545
$\text{Zn}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$	3041	1736	1128	546

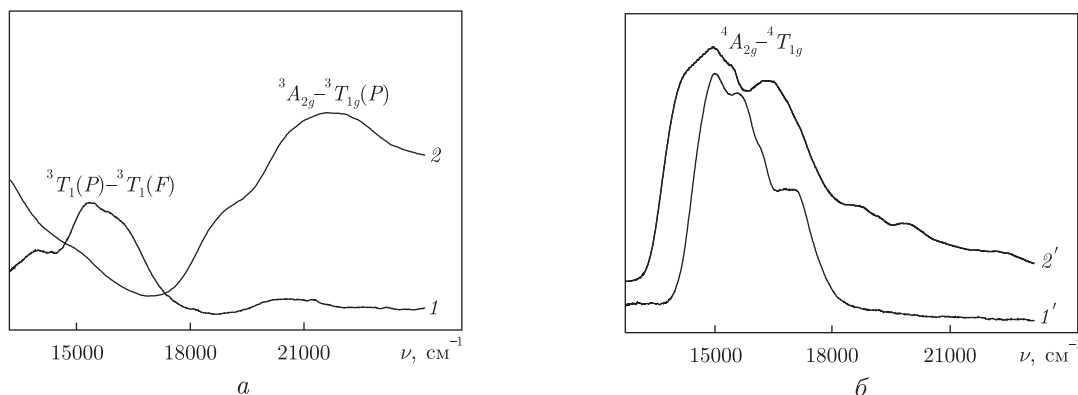


Рис. 1. Електронні спектри: *a* — $\text{Ni}_2\text{Br}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$; *b* — $\text{Co}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$:
1, 1' — розчин у толуолі; 2, 2' — кристали

Уширена абсорбційна смуга в ІЧ-спектрі вільного **HL** при 3026 cm^{-1} зумовлена коливаннями N–H-груп, які зв'язані міжмолекулярними водневими зв'язками з оксигеном фосфорильної групи.

Порівняння електронних спектрів поглинання (ЕСП) (рис. 1: *a*, 1) та дифузного відбиття (ЕСДВ) (*a*, 2) сполуки $\text{Ni}_2\text{Br}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$ вказує на зміну будови координаційної сфери цього комплексу при його розчиненні в толуолі. Спектр поглинання розчину $\text{Ni}_2\text{Br}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$ містить уширену асиметричну смугу в області ${}^3T_1(P) - {}^3T_1(F)$ переходу (15380 cm^{-1}) [8], яка є характерною для псевдотетраедричних комплексів Ni^{II} . У спектрі дифузного відбиття присутня смуга при 21700 cm^{-1} , що відповідає переходу ${}^3A_{2g} - {}^3T_{1g}(P)$, характерному для викривленого октаедричного оточення іона нікелю в кристалічному стані, що добре узгоджується зі структурними даними.

Дані ЕСДВ та ЕСП сполуки $\text{Co}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$ (див. рис. 1, *b*) вказують на те, що кобальт (II) зберігає октаедричне оточення і в розчині, і в твердому стані [8].

2,2,2-Трихлоро-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетамід та діамантний комплекс $\text{Zn}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$ були досліджені за допомогою ${}^1\text{H}$ та ${}^{31}\text{P}$ ЯМР спектроскопії. Слід відзначити невеликий “координаційний” зсув у спектрах ${}^{31}\text{P}$ ЯМР ($\Delta = 0,65$ м. ч.).

Вибрані геометричні параметри $\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$ наведені у табл. 2; рис. 2 ілюструє молекулярну будову сполуки.

Комплекс $\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\mathbf{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$ має димерну будову (див. рис. 2) внаслідок “місткової функції” двох атомів хлору. Фосфорильні ліганди координовані монодентатно через оксиген фосфорильної групи. 2,2,2-Трихлоро-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетамід є першим представником КАФ-лігандів, для якого зафіксовано такий спосіб координації до іонів 3d-металів.

Карбонільна та фосфорильна групи знаходяться у *анти*-положенні відносно одна до одної (див. рис. 2), як і у випадку вільного **HL**.

Координаційний поліедр нікелю реалізується у вигляді викривленого октаедра і представляє собою *fac*-ізомер.

Значення довжин зв'язків $\text{Ni}-(\mu\text{-Cl})$ наближені до $\text{Ni}-\text{Cl}_{\text{кінц.}}$ (див. табл. 2). Кути $\text{Cl}-\text{Ni}-\text{Cl}$ та $\text{Ni}-\text{Cl}-\text{Ni}$ у циклі $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ мають величину $89,16(3)^\circ$ та $90,84(3)^\circ$ відповідно, величини інших кутів також наближені до октаедричних. Величини кутів та міжатомних відстаней добре узгоджуються з аналогічними геометричними параметрами для подібних структур, описаних раніше [9–11].

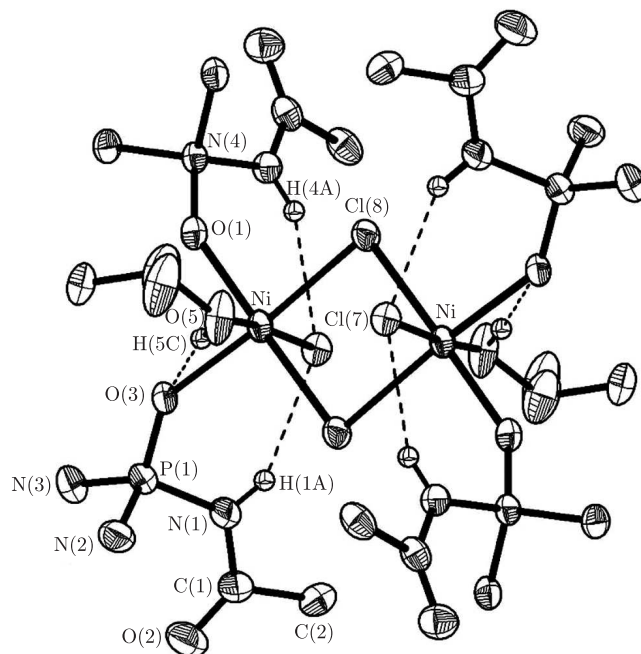


Рис. 2. Молекулярна будова $\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$

Середнє значення довжини Р=О зв'язку в комплексі дорівнює 0,1479 нм, що є довшим за відповідний параметр для вільного **HL** (див. табл. 2). Це пояснюється зміщенням електронної густини з фосфорильної групи на іон Ni^{2+} .

Координація також спричинює зміну значень деяких валентних кутів: кути $\text{N}_{\text{піперидин}}-\text{P}(1)-\text{N}_{\text{амідн.}}$, $\text{C}-\text{N}-\text{P}$ та $\text{O}-\text{C}-\text{N}$ збільшуються, в той час як кути $\text{O}=\text{P}-\text{N}_{\text{піперидин}}$ дещо зменшуються (див. табл. 3).

Атоми гідрогена $\text{H}(1\text{A})$ та $\text{H}(4\text{A})$ амідних груп координованих молекул **HL** беруть участь у формуванні водневих зв'язків з аксіальним атомом хлору $\text{Cl}(7)$. Також у структурі комплексу присутні водневі зв'язки, утворені між атомом $\text{H}(5\text{C})$ гідроксогрупи ізопропанолу та фосфорильним атомом оксигена $\text{O}(1)$.

Таблиця 2. Деякі довжини зв'язків та величини кутів

Зв'язок	HL	$\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$	Кут	HL	$\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$
	<i>d</i> , нм	<i>d</i> _{усеред.} , нм		ω , град	ω _{усеред.} , град
$\text{P}(1)-\text{O}(1)$	0,147(15)	0,148	$\text{N}(3)-\text{P}(1)-\text{N}(2)$	105,34(9)	105,80
$\text{P}(1)-\text{N}(1)$	0,170(17)	0,169	$\text{N}(2)-\text{P}(1)-\text{N}(1)$	103,92(9)	105,13
$\text{C}(1)-\text{O}(2)$	0,120(2)	0,120	$\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{P}(1)$	125,09(14)	126,20
$\text{P}(1)-\text{N}(2)$	0,164(2)	0,164	$\text{O}(2)-\text{C}(1)-\text{N}(1)$	125,89(18)	126,15

Таблиця 3. Довжини зв'язків та величини кутів у координаційному поліедри $\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{HL})_4(i\text{-PrOH})_2$

Зв'язок	<i>d</i> , нм	Кут	ω , град
$\text{Ni}(1)-\text{O}(1)$	0,2049(2)	$\text{O}(3)-\text{Ni}-\text{Cl}(8)$	175,22(6)
$\text{Ni}(1)-\text{O}(3)$	0,2016(2)	$\text{O}(3)-\text{Ni}-\text{Cl}(8.1)$	89,34(6)
$\text{Ni}(1)-\text{Cl}(7)$	0,2421(8)	$\text{Cl}(8)-\text{Ni}-\text{Cl}(8.1)$	89,16(3)
$\text{Ni}(1)-\text{Cl}(8)$	0,2386(8)	$\text{Ni}-\text{Cl}(8)-\text{Ni}(1.1)$	175,70(6)

Роботу виконано за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень МОН України (проект Ф 25/193-2008).

1. Реброва О. Н., Блюшкин В. Н., Малиновский Т. И. Некоторые итоги работы по синтезу и изучению веществ с потенциальной противоопухолевой активностью // Докл. АН СССР. – 1982. – **266**, вып. 6. – С. 1391–1395.
2. Шокол В. А., Кожушко Б. Н. Изоцианаты фосфора. – Киев: Наук. думка, 1992. – 240 с.
3. Скопенко В. В., Амирханов В. М., Слива Т. Ю. и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонов и их структурных аналогов // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 8. – С. 797–814.
4. Trush E. A., Ovchinnikov V. A., Domasevitch K. V. et al. Octahedral Complexes of Fe(III) with Phosphorylic Ligands // Z. Naturforsch. – 2002. – **57b**. – P. 746–750.
5. Ліцис О., Овчинніков В., Слива Т., Амірханов В. Синтез та дослідження координаційних сполук лантаноїдів з N,N'-ди(піперидин)-N-трихлорацетилфосфортриамідом // Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. – 2006. – **43**. – С. 44–46.
6. Sheldrick G. M. SHELXL-97, A system of computer programs for X-ray structure determination. – Göttingen: Inst. Anorg. Chemie, 1997.
7. CCDC. The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK, +441223336408. E-mai: deposit@ccdc. cam. ac. uk.
8. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. – Москва: Мир, 1987. – 254 с.
9. Landee C. P., Willett R. D. Structure and magnetic properties of the ferromagnetically coupled nickel dimer // Inorg. Chem. – 1981. – **20**. – С. 2521–2526.
10. Fanchon E., Halouani F., Daoud A. Preparation and crystal structure catena – (Trimethylammonium diaqua-bis(μ -chloro)-cobalt(II) chloride) // Acta crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1987. – **43**. – 829 p.
11. Armanasco N. L., Baker M. V., Brown D. H. Solvent roles in metal ion coordination: the NiCl₂ O-solvates, NiCl₂2MeOH-0.5dioxan and NiCl₂2H₂O-2dioxan // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – **357**. – P. 4562–4567.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 28.11.2008

Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Skopenko, O. O. Litsis,**
V. A. Ovchinnikov, T. Yu. Sliva, S. V. Shyshkina, V. M. Amirkhanov

Molecular structure and properties of 3D-metal complexes with 2,2,2-trichloro-N-(dipiperidin-1-yl-phosphoryl)acetamide

A new row of dimeric 3d-metal complexes of the formula $M_2^{II}Cl_4(HL)_4(i-PrOH)_2$ (where M^{II} – Ni, Cu, Co, Zn) and $Ni_2Br_4(HL)_4(i-PrOH)_2$; $HL = CCl_3C(O)N(H)P(O)[N(CH_2)_5]_2$ – 2,2,2-trichloro-N-(dipiperidin-1-yl-phosphoryl)acetamide is synthesized and characterized by means of IR, NMR, and UV-VIS spectroscopies. For $Ni_2Cl_4(HL)_4(i-PrOH)_2$, the dimeric structure is established using the X-ray diffraction.