

Ю. О. Шатрава, В. А. Овчинніков, Т. Ю. Слива, В. М. Амірханов,
академік НАН України В. В. Скопенко

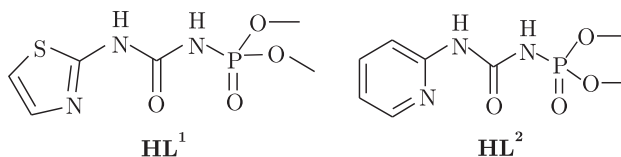
Фосфорильовані карбаміди, що містять 2-амінотіазол і 2-амінопіридин — потенційні полідентатні ліганди

Синтезовано сполуки на основі фосфорильованих карбамідів загальної формули $RC(O)N(H)P(O)(OCH_3)_2$, де R — 2-амінотіазол (HL^1) і 2-амінопіридин (HL^2) та їх натрієві солі (NaL), які потенційно можна використовувати як полідентатні ліганди. Отримані речовини досліджено методами ІЧ та полядерної ЯМР спектроскопії, для HL^1 й HL^2 за допомогою РСтА встановлено кристалічну будову.

Сучасні напрями дослідження в галузі координаційної хімії в основному пов'язані з пошуком нових полідентатних лігандних систем. Урахування геометрії донорних центрів, їх взаємне розташування в молекулі ліганду дозволяє прогнозувати можливість ціленаправленого синтезу нових комплексів, у тому числі гетерометальних бі- та полядерних сполук (так званий раціональний дизайн комплексів).

Гетероядерні комплекси, що містять 3d перехідні метали та іони лантаноїдів, привертають велику увагу дослідників у зв'язку з можливістю виникнення магнітних взаємодій між 3d й 4f іонами металів [1, 2], знаходять застосування як каталізатори [3] та основи для нових типів люмінесцентних матеріалів [4]. Тому направлений синтез полідентатних лігандів, придатних для створення гетероядерних комплексів, є, безумовно, актуальним.

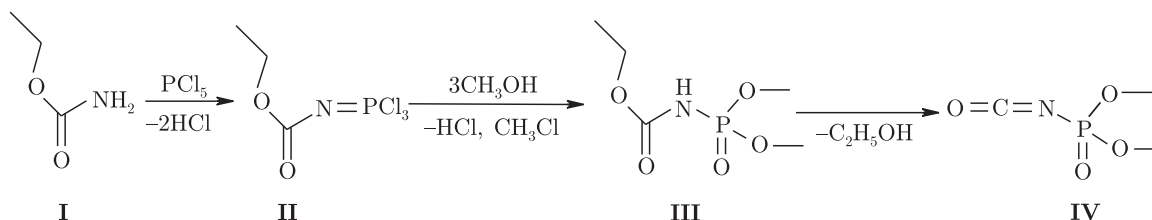
За об'єкти дослідження використовували ліганди на основі фосфорильованих карбамідів, що містять п'яти- й шестичленні нітрогеновмісні гетероцикли: 2-амінотіазол (HL^1 — диметил[(1,3-тіазол-2-іламіно)карбоніл]амідофосфат) та 2-амінопіридин (HL^2 — диметил[(піридин-3-іламіно)карбоніл]амідофосфат):



Ліганди такого типу, подібно до β -дикетонів та карбациламідофосфатів, здатні координуватися як в молекулярній, так і в депротонованій формах з утворенням шестичленних хелатних циклів [5, 6]. Наявність фосфорильної групи, яка має велику спорідненість до іонів рідкісноземельних елементів та присутність додаткового донорного центру координації атома нітрогену гетероциклу дає принципову змогу отримання в подальшому гетерометальних комплексів.

Експериментальна частина. Як вихідну сполуку для синтезу лігандів HL^1 й HL^2 було використано диметиловий естер ізоціанатофосфатної кислоти (III), отримання якого проводили за модифікованою методикою А. В. Кірсанова (1959; Т. 29, № 7). Замість

метилуретану було взято етилуретан (I). Заміна вихідного реагенту призвела до збільшення $t_{\text{кип}}$ естерів уретанфосфатних кислот, внаслідок чого легше проходить розділення диметилового естеру ізоціанатофосфатної кислоти (IV) від естерів уретанфосфатних кислот (III):

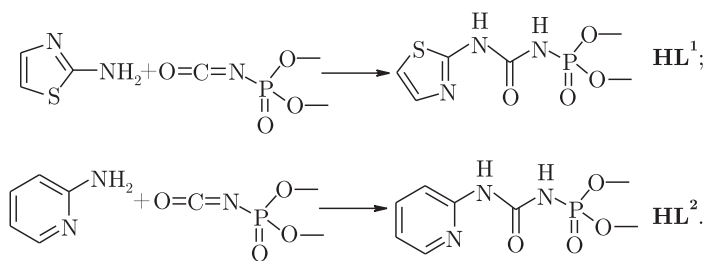


Етиловий естер трихлорофосфазокарбонатної кислоти (II). У двогорлу круглодонну колбу об'ємом 500 мл з термометром та холодильником з гідравлічним затвором з $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ поміщали 22,8 г (0,26 моль) етилуретану. При ретельному перемішуванні та охолодженні льодом (оптимальна температура суміші $+5^\circ\text{C}$, яка не повинна перевищувати $+10^\circ\text{C}$!) додавали 53,36 г (0,26 моль) PCl_5 , при цьому інтенсивно виділявся HCl . Реакція ендотермічна, температура розчину знижувалася через 5 хв після початку реакції до -25°C . Перемішування продовжували до утворення сироподібного розчину. При атмосферному тиску етиловий естер трихлорофосфазокарбонатної кислоти утримує значну кількість HCl (близько 15%), тому щоб позбутися залишків HCl розчин дегазували у вакуумі масляного насосу при кімнатній температурі.

Диметиловий естер етилуретанфосфатної кислоти (III) ($t_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}/1$ мм рт. ст.). У круглодонну колбу об'ємом 1000 мл при перемішуванні та охолодженні (температура не повинна перевищувати $+10^\circ\text{C}$!) вливали 156 мл (0,76 моль) метилового спирту. При перемішуванні додавали маленькими порціями етиловий естер трихлорофосфазокарбонатної кислоти (II). Перебіг реакції бурхливий, з сильним розігрівом. Після додавання всього розчину етилового естеру трихлорофосфазокарбонатної кислоти реакційну суміш нагрівали до $+20^\circ\text{C}$ і залишали при кімнатній температурі на 1 год, температура реакційної суміші не повинна перевищувати $+25^\circ\text{C}$. Через 1 год розчин упарювали у вакуумі водоструминного насосу з приймачем, охолодженим сумішшю льоду та солі. Після упарювання до розчину додавали 15%-й розчин амоніаку в метанолі до зникнення кислої реакції, далі метанол відганяли у вакуумі.

Диметиловий естер ізоціанатофосфатної кислоти (IV) ($t_{\text{кип}} = 36^\circ\text{C}/1$ мм рт. ст.). Після обробки розчину диметилового естеру етилуретанфосфатної кислоти (III) амоніаком та відгону метанолу залишок переганяли у вакуумі масляного насосу та збирали фракцію, що кипить при $50\text{--}90^\circ\text{C}/1$ мм рт. ст. Після першої перегонки отримали суміш диметилового естеру ізоціанатофосфатної кислоти (III) та вихідного естеру (IV). При повторній перегонці отримали дві фракції: перша — $t_{\text{кип}} = 36^\circ\text{C}$, друга — $t_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}$. Рідина, що кипить при $36^\circ\text{C}/1$ мм рт. ст., є чистим диметиловим естером ізоціанатофосфатної кислоти. Друга фракція — суміш чистого диметилового естеру ізоціанатофосфатної кислоти та диметилового естеру уретанфосфатної кислоти — фракціонувана повторно, після чого було виділено ще диметиловий естер ізоціанатофосфатної кислоти (IV). Трикратне фракціонування дає вихід реакції близько 80%.

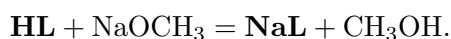
Ліганди синтезували за такими схемами:



Синтез ліганду HL¹. У двогорлий реактор об'ємом 250 мл вливали 4,3 г (0,04 моль) 2-амінотіазолу, який розчиняли в 40 мл діоксану, та охолоджували до +5 °С. Далі при інтенсивному перемішуванні та охолодженні розчину по краплях додавали 5,0 мл (0,04 моль) диметилового естеру ізоціанатофосфатної кислоти, розчиненого в 40 мл діетилового етеру, регулюючи швидкість додавання по краплях таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала +10 °С. Після додавання всього розчину, перемішування продовжували протягом 2 год і залишали суміш на 1 год. З розчину викристалізувався осад сполуки HL¹ у вигляді білого кристалічного порошку (вихід 85%), що був перекристалізований з етанолу. $t_{пл} = 140$ °С. Сполука є розчинною в спиртах, ацетоні, воді та бензолі.

Синтез ліганду HL² аналогічний синтезу ліганду HL¹: до суміші 1,72 г (0,018 моль) 2-амінопіридину, розчиненої в 40 мл діоксану, при інтенсивному перемішуванні та охолодженні по краплях додавали розчин 2 мл (0,018 моль) диметилового естеру ізоціанатофосфатної кислоти в 40 мл діетилового етеру. Вихід 80%; $t_{пл} = 155$ °С. Сполука є розчинною в спиртах, ацетоні, воді та бензолі.

Сполуки HL¹ й HL² є слабкими NH-кислотами, тому їх було використано для отримання натрієвих солей за реакцією:



0,23 г (1 ммоль) натрію розчиняли в 10 мл метанолу, до розчину додавали 3,0 г (1 ммоль) HL у 20 мл метанолу. Розчин NaL упарювали у вакуумі досуха. Обидві солі плавляться з розкладом: для NaL¹ $t_{пл} = 250$ °С, для NaL² $t_{пл} = 200$ °С. Натрієві солі розчиняються при нагріванні в ацетоні, спиртах і є зручними об'єктами для синтезу координаційних сполук за реакцією обміну в розчинах.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400–4000 см⁻¹ записували на приладі UR-20 (зразки у вигляді таблеток в КВг); зйомку ЯМР-спектрів ¹H (ТМС внутрішній стандарт; робоча частота 400 МГц) та ³¹P (H₃PO₄ зовнішній стандарт; робоча частота 162,1 МГц) здійснювали на імпульсному спектрометрі "Mercury 400" фірми Varian при кімнатній температурі для розчинів лігандів, їх натрієвих солей у ДМСО-D₆.

Рентгеноструктурний експеримент проводили на дифрактометрі "Xcalibur-3" (МоK_α-випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω-сканування). Всі розрахунки виконано з використанням комплексу програм SHELXTL (Sheldrick, 1998) [7].

Результати та їх обговорення. При віднесенні смуг поглинання в ІЧ-спектрах лігандів та їх натрієвих солей використано порівняльний аналіз спектрів з урахуванням літературних даних [8].

В ІЧ-спектрах сполук лігандів HL¹ й HL² та натрієвих солей (табл. 1) присутні широкі смуги поглинання ν(N–H). Смугу поглинання ν(CO) в ІЧ-спектрах вільних лігандів відзначено при 1635 см⁻¹ для ліганду з амінотіазольним замісником та при 1730 см⁻¹ для ліганду



Рис. 1. Таутомерні форми лігандів **HL¹** (а) та **HL²** (б)

з амінопіридиновим замісником. Суттєва різниця в значеннях положення смуг поглинання $\nu(\text{CO})$ лігандів обумовлюється існуванням лігандів **HL¹** й **HL²** у різних таутомерних формах (рис. 1). При депротонуванні відбувається зсув смуг поглинання СО-груп у більш низькочастотну область на 15–20 cm^{-1} . Положення смуг поглинання фосфорильної групи в ІЧ-спектрах виявились малоінформативними щодо депротонованих лігандів.

У ПМР-спектрах для сполук **HL¹**, **HL²** та **NaL¹**, **NaL²** (див. табл. 1) спостерігаються сигнали протонів метоксигруп в області 3,73, 3,72 та 3,54, 3,62 м. ч. відповідно: дублет від двох метоксигруп з константою спин-спінової взаємодії $J_{\text{P-H}} = 11,6$ Гц (6H) для лігандів та $J_{\text{P-H}} = 10$ Гц (6H), $J_{\text{P-H}} = 10,8$ Гц (6H) для **NaL¹** й **NaL²** відповідно. У ПМР-спектрі **HL¹** спостерігаються два дублети від двох протонів гетероциклу при 7,38 та 7,15 м. ч. з константою $J_{\text{H-H}} = 3,6$ Гц (2H) та уширені синглети від амідних протонів при 8,69 та 10,57 м. ч. У ПМР-спектрі **HL²** спостерігається уширений синглет при 7,51 м. ч. від α -протонів піридинового замісника, дублет дублетів при 7,75, 7,05 м. ч. від β -протонів, дублет від γ -протонів при 8,27 м. ч. та уширений сигнал від двох амідних протонів при 9,78 м. ч. При порівнянні ПМР-спектрів натрієвих солей з відповідними спектрами лігандів **HL¹** й **HL²** спостерігається зсув сигналів протонів метоксигруп у більш сильне поле ($\Delta\delta = 0,19$ м. ч. й $\Delta\delta = 0,12$ м. ч. відповідно). У спектрах ^{31}P натрієвих солей **NaL¹** й **NaL²** спостерігається

Таблиця 1. Положення деяких характеристичних смуг поглинання в ІЧ-спектрах та значення хімічних зсувів ^1H й ^{31}P у ЯМР-спектрах лігандів та їх солей

Сполука	Частота коливання, cm^{-1}				Хімічний зсув, δ , м. ч.	
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$		$\nu(\text{P=O})$	^1H	^{31}P
		амід I	амід II			
HL¹	3150	1635	1480	1220, 1240	CH ₃ : (6H) 3,73 ($J_{\text{P-H}} = 11,6$ Гц) C ₃ H ₂ SN: (2H) 7,38, 7,15 ($J_{\text{H-H}} = 3,6$ Гц) (1H) 8,69 (1H) 10,57	г 1,89; ($^3J_{\text{P-H}} = 11,6$ Гц)
NaL¹	3200, 3280	1620	1450	1200	CH ₃ : (6H) 3,54 ($J_{\text{P-H}} = 10$ Гц) C ₃ H ₂ SN: (2H) 7,17, 6,64 (1H) 10,48	м 14,08
HL²	3195	1730	1490	1210, 1190	CH ₃ : (6H) 3,72 ($J_{\text{P-H}} = 11,6$ Гц) C ₆ H ₄ N: (H _{α}) 7,51 (H _{β}) 7,05, 7,75 (H _{γ}) 8,27 ($J_{\text{H-H}} = 4$ Гц) (2H) 9,78	г 1,90; ($^3J_{\text{P-H}} = 11,6$ Гц)
NaL²	3210, 3250	1710	1480	1200, 1190	CH ₃ : (6H) 3,62 ($J_{\text{P-H}} = 10,8$ Гц) C ₆ H ₄ N: (H _{α}) 7,86 (H _{β}) 7,57, 7,83 (H _{γ}) 8,16 ($J_{\text{H-H}} = 4$ Гц) (1H) 9,04	Уширений сигнал 10,8

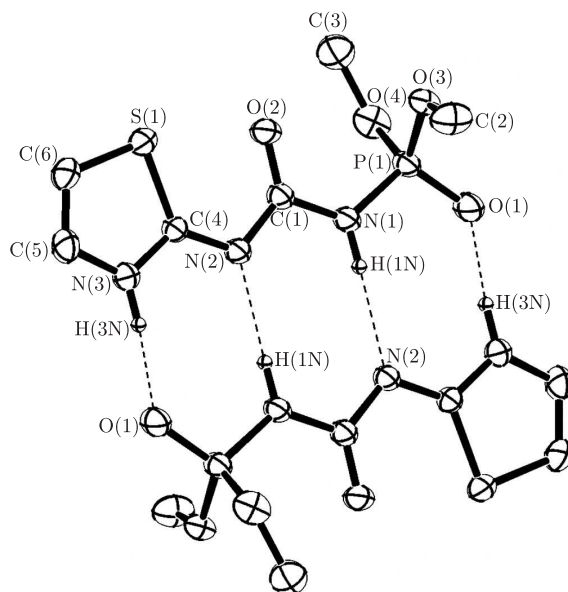


Рис. 2. Фрагмент структури **HL**¹

значний зсув сигналів у порівнянні з аналогічними в нейтральних лігандах у більш слабке поле ($\Delta\delta = 12,19$ м.ч. й $\Delta\delta = 8,20$ м.ч. відповідно).

Зсуви ¹H й ³¹P, що спостерігаються в спектрах, обумовлюються перерозподілом електронної густини у фрагменті C(O)NP(O) при депротонуванні: зменшенням на атомах фосфору (сигнал зміщується в слабке поле) і підвищенням на атомах гідрогена метоксигруп, що призводить до зсуву даних сигналів у більш сильне поле.

Методом повного рентгеноструктурного аналізу нами було встановлено будову **HL**¹ й **HL**². У випадку **HL**¹ молекули ліганду зв'язуються у центросиметричний димер. Молекула зв'язана водневим зв'язком через атом оксигена фосфорильної групи та атом нітрогена гетероциклу. Другий водневий зв'язок утворюється через атом нітрогена амідогрупи та атом гідрогена фрагмента – C(O)N(H)P(O) < (рис. 2).

За даними РСТА, для ліганду **HL**¹ атом гідрогена локалізується (з різницевого синтезу Фур'є) біля атома нітрогена гетероциклу. Така дислокація атома гідрогена відповідає будові ліганду (див. рис. 1, а), що підтверджується аналізом довжин зв'язків у структурі (значення довжини зв'язку C(4)–N(2) 0,1332 нм ближче до подвійного (стандартне значення C=N 0,127 нм), ніж довжина зв'язку C(4)–N(3) 0,1342 нм).

Молекула **HL**² зв'язується в нескінченний ланцюг міжмолекулярними водневими зв'язками через оксиген фосфорильної групи та гідроген карбамідної групи 2-амінопіридинового фрагмента. Також у молекулі присутній внутрішньомолекулярний водневий зв'язок типу N(1)H(1N)–N(3) (рис. 3). В обох структурах фосфорильна та карбонільна групи знаходяться в антиположенні одна до одної, що характерно і для карбаціламідфосфатів [9]. Торсіонні кути дорівнюють O₁PN₁C 178,8° та N₃C₄N₂C₁ 179,5° для **HL**¹, O₁PN₁C 177,5° та N₃C₄N₂C₁ 7,5° для **HL**². У молекулі **HL**² зменшення значення $\angle N_3C_4N_2C_1$ до 7,5° пов'язано з тим, що частина молекули (нітрогеовмісний гетероцикл) повернена приблизно на 180° відносно іншої частини молекули по зв'язку C(1)–N(2).

Таким чином, нами синтезовано вперше два нових представника сполук типу RC(O)N(H)P(O)(OCH₃)₂, де R – 2-амінотіазол і 2-амінопіридин та їх натрієві солі. Дослід-

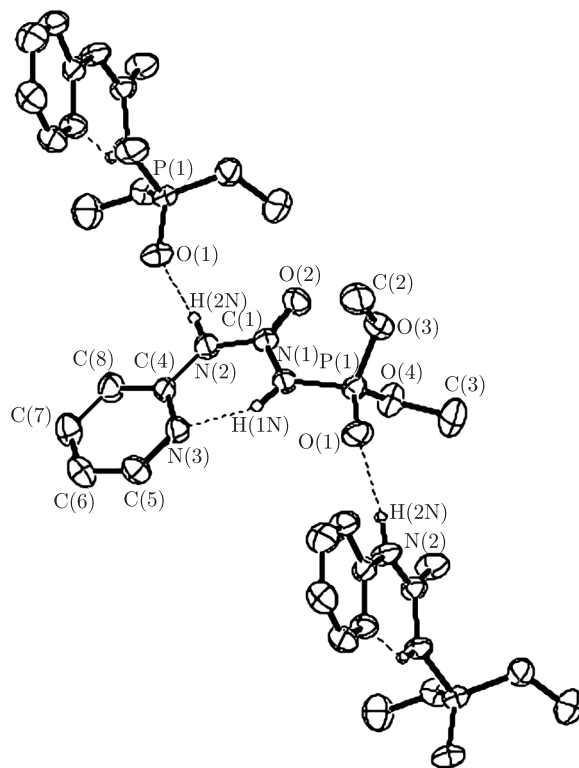


Рис. 3. Фрагмент структури HL^2

ження будови синтезованих сполук та аналіз донорних груп показали принципову можливість їх координації до двох металоцентрів, що може бути використано для синтезу нових координаційних сполук, в тому числі гетерометальних.

Роботу виконано за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень МОН України (проект Ф25/193-2008).

1. Yamaguchi T., Sunatsuki Yu. et al. Ferromagnetic Ni(II) – Gd(III) interactions in complexes with NiGd, NiGdNi and NiGdGdNi cores supported by tripodal ligands // Chem. Com. – 2000. – **9**. – P. 1048–1049.
2. Kido T., Nagasato Sh., Sunatsuki Yu. et al. A cyclic tetranuclear Cu_2Gd_2 complex with an $S = 8$ ground state derived from ferromagnetic spin-coupling between copper (II) and gadolinium (III) ions arrayed alternately // Ibid. – 2000. – **21**. – P. 2113–2114.
3. Zazybin A., Osipova O., Sokolov F. et al. Addition of tetrachloromethane to alkenes catalyzed by copper (I) complexes with N-thioacylamidothiophosphate Ligands // J. Mol. Catal. A: Chemical. – 2006. – **253**. – P. 234–238.
4. Zhu W., Jiang Q., Lu Zh. et al. Novel binuclear europium β -diketone chelate used as red emitter in organic electroluminescent device // Thin Solid Films. – 2000. – **363**. – P. 167–169.
5. Скопенко В. В., Амирханов В. М., Слива Т. Ю. и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонных и их структурных аналогов // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 8. – С. 797–814.
6. Знов'як К. О., Овчинников В. А., Шшикіна С. В. та ін. Новый способ координації карбадиламідофосфатів з донорними замісниками: синтез та будова $[Ni(HL)_2(H_2O)_2]Cl_2$ // Доп. НАН України. – 2006. – № 9. – С. 151–155.
7. Sheldrick G. M. SHELXL98. A System of Computer programs for X-ray structure determination. – Guttigen; Univ. of Guttingen, 1998.

8. Амирханов В. М., Скопенко В. В., Слива Т. Ю. Синтез и исследование анионных комплексов лантанидов с диизопропиловым эфиром бензоиламидофосфорной кислоты // Журн. неорганической химии. – 2000. – **45**, № 2. – С. 341–345.
9. Amirkhanov V. M., Ovchynnikov V. A., Glowiak T., Kozlowski H. Crystal and molecular structures of N,N'-diphenyl-N''-trichloroacetyl-phosphorictriamide and N,N'-tetraethyl-N''-benzoylphosphorictriamide. The effect of various substituents on the structural parameters of the [C(O)N(H)P(O)] moiety // Z. Naturforsch. – 1997. – 52 b. – P. 1331–1336.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 05.11.2008

Yu. O. Shatrava, V. A. Ovchynnikov, T. Yu. Sliva, V. M. Amirkhanov,
Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Skopenko**

Phosphorylated carbamides containing 2-aminothiazole and 2-aminopyridine — potential polydentate ligands

The new ligands based on phosphorylated carbamides: **HL¹** = $C_3H_2SNN(H)C(O)N(H)P(O)(OCH_3)_2$ — dimethyl [(1,3-thiazol-2-ylamino)carbonyl]amidophosphate and **HL²** = $C_6H_4NN(H)C(O)N(H)P(O)(OCH_3)_2$ — dimethyl[(pyridin-3-ylamino)carbonyl]amidophosphate and their sodium salts (NaL) have been synthesized. Compounds were investigated by IR-, NMR (¹H, ³¹P)-spectroscopy and X-ray analysis.