

На правах рукописи

БАРАНОВ СЕРГЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**КОНКУРЕНТНАЯ КООРДИНАЦИЯ
N-(ТИО)ФОСФОРИРОВАННЫХ
ТИОМОЧЕВИН В КОМПЛЕКСАХ С
КАТИОНАМИ Ni(II) и Pd(II)**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2007

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, в. н. с. Бурилов Александр Романович
	кандидат химических наук, доцент Казымова Марина Александровна
Ведущая организация	Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится 20 сентября 2007 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 "___" августа 2007 года.

Учёный секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Л. Г. Шайдарова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Экспериментальное и теоретическое изучение полифункциональных лигандов, способных взаимодействовать с катионами металлов несколькими различными способами, является одной из интересных и актуальных задач современной координационной химии. Это явление носит название конкурентной координации [Гарновский А. Д. // Успехи химии. 1997. Т.66. №5. С.434]. Причины, позволяющие таким соединениям реализовывать различные типы координации, тесно связаны с такими фундаментальными проблемами химии, как природа химической связи, изомерия координационных соединений и влияние строения полифункциональных молекул на регио- и стереоселективность протекания химических процессов.

Особый интерес представляет изучение поведения амбидентатных фосфорорганических анионов, так как природа связей фосфор-элемент оказывает непосредственное влияние на строение хелатных комплексов этих соединений. Факторы, определяющие региоселективность образования координационной связи в таких структурах, не всегда удается однозначно предсказать *a priori*, используя концепцию "жестких" и "мягких" кислот и оснований (ЖМКО). Например, возможны случаи, когда при взаимодействии аниона лиганда с катионом металла реализуются различные варианты замыкания хелата: образование цикла, включающего атом фосфора, либо органического цикла, обеспечивающего более эффективную делокализацию отрицательного заряда по механизму *p*- π сопряжения.

Причины стабилизации тех или иных координационных изомеров в сопряженных элементоорганических системах могут быть весьма разнообразны и зачастую изучены совершенно недостаточно. Помимо очевидных факторов, связанных с природой донорных центров лиганда, строение таких комплексов может определяться: электронными эффектами заместителей, в том числе, и весьма удаленных от координационного узла; влиянием водородных связей и других внутримолекулярных взаимодействий в структуре лиганда; стерическими эффектами заместителей. Причем, в определенных случаях влияние этих «вторичных» факторов может иметь решающее значение.

Все это предопределило наш интерес к изучению хелатных комплексов N-фосфорилированных производных амидов и мочевины. Среди этих соединений подробно исследованы производные, содержащие донорные атомы серы либо донорные атомы кислорода общей формулы $RC(X)NHR(Y)R'_2$ ($X = Y = S$; $X = Y = O$). Для них характерна 1,5-*X, Y*-координация с образованием шестичленных хелатных циклов. Описаны многочисленные примеры хелатов такого типа с катионами Co(II), Ni(II), Pd(II), Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II).

Появление в координационной сфере центрального иона «жестких» донорных атомов кислорода карбонильной или фосфорильной групп может существенно повлиять на комплексообразующие и редокс свойства катионов переходных металлов. Благодаря этому от соединений ряда N-фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов и соединений, содержащих различные по природе донорные атомы $RC(X)NHR(Y)R'_2$ ($X \neq Y$), можно

ожидать значительных изменений координационных свойств по сравнению с C(S)NHP(S)-аналогами.

Применение методов ЯМР, ИК и УФ спектроскопии для исследования строения и динамических процессов в растворах таких координационных соединений позволит изучить тонкие особенности природы химической связи в сопряженных фосфорорганических анионах и откроет пути для создания новых типов селективных комплексообразующих агентов.

Цель работы. Задачей настоящего исследования было экспериментальное и теоретическое изучение региоселективности образования координационных связей в хелатных комплексах катионов Ni(II), Pd(II) с участием амбидентных анионов N-фосфорилированных тиомочевин общей формулы $RR'NC(S)NHP(X)(OPr-i)_2$ (X = O, S).

Целью проводимой работы являлось установление закономерностей, связывающих строение фосфорсодержащего лиганда со способом взаимодействия его с исследуемыми катионами, и поиск путей направленного синтеза новых фосфорорганических комплексообразователей, способных к конкурентному взаимодействию с катионами d-металлов.

Научная новизна работы. В ходе работы впервые было синтезировано и исследовано 23 комплекса Ni(II) и Pd(II) с N-фосфорилированными тиомочевинами общей формулы $RR'NC(S)NHP(X)(OPr-i)_2$ (X = O, S), содержащих разные по природе заместители у тиокарбонильного атома углерода: $RR'N = ArNH, AlkNH, Alk_2N$. Синтезирован ряд новых тиомочевинных лигандов, содержащих у тиокарбонильной группы фрагменты 2- и 3-аминопиридина, и исследованы их строение и поведение в реакциях комплексообразования.

Строение полученных соединений надежно доказано с использованием методов ИК, ЯМР ($^1H, ^{31}P, ^{13}C$) спектроскопии и масс-спектрометрии ЭУ и MALDI, для 12 комплексов проведен рентгеноструктурный анализ.

В рамках представленной работы нами впервые установлено, что координация через атом серы тиокарбонильной группы и атом X (тио)фосфорильной группы (1,5-S,X-хелатирование), типичная для N-фосфорилированных тиомочевин общей формулы $RR'NC(S)NHP(X)(OPr-i)_2$ (X = O, S), не является единственно возможным способом взаимодействия с катионами d-металлов.

В ходе работы обнаружено два неизвестных ранее способа координации N-фосфорилированных тиомочевин в хелатных комплексах с катионами Ni(II) и Pd(II). Впервые установлено, что в подобных соединениях способ координации может полностью определяться природой атома X и строением заместителей R и R' в составе фрагмента $RR'NC(S)-$.

Впервые обнаружено, что тиомочевины общей формулы $RNHC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$, где R = Ar, Alk, образуют с катионами Ni(II) и Pd(II) четырехчленные хелатные циклы с необычной 1,3-N,S-координацией анионов лигандов, проведен детальный анализ причин стабилизации данных изомеров.

Нами впервые показано, что для лигандов общей формулы $RR'NC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ необходимым условием стабилизации 1,3-N,S-хелатов

является образование внутримолекулярной водородной связи $P=O \cdots HNR$ типа ($R = Alk, Ar; R' = H$). Если водородное связывание в лиганде невозможно ($R = R' = Alk$), происходит дестабилизация комплексов $Ni(II)$ и смена координации на 1,5-*O,S*-тип для комплексов $Pd(II)$.

Несомненный интерес представляет тот факт, что внутримолекулярная водородная связь, образующаяся за пределами координационной сферы металла, влияет на такие важные параметры фосфорсодержащих лигандов, как сила кристаллического поля и расстояние между донорными центрами.

Впервые синтезированы гетеролигандные комплексы шестикоординированного катиона $Ni(II)$ общей формулы $[Ni(\mathbf{B})\{PhNHC(S)NP(O)(OPr-i)_2\}_2]$, где $\mathbf{B} = 1,10$ -фенантролин, 2,2'-бипиридил. Методом РСА показано, что в данном случае сохраняется 1,3-*N,S*-координация аниона лиганда.

Показано, что анион тиомочевинны $[2-PyNHC(S)NHP(S)(OPr-i)_2]$, содержащий фрагмент 2-аминопиридина, ведет себя в комплексе $Ni(II)$ как тридентатный лиганд, образуя координационные связи посредством донорных атомов азота пиридинового фрагмента и $NP(S)$ -группы, а также атома серы тиофосфорильной группы.

В этом соединении впервые для внутрикомплексных хелатов N -тиофосфорилированных тиомочевин общей формулы $RNHC(S)NHP(S)(OR)_2$ атом серы тиокарбонильной группы не принимает участия в координации с катионом металла. Причиной такого неожиданного изменения региоселективности образования координационных связей является присутствие в составе лиганда нуклеофильного пиридинового фрагмента.

В данной работе нами впервые синтезированы координационные соединения, в которых фрагмент 1,3-*N,S*-хелата выступает в роли мостика между двумя краун-эфирными циклами. Важной особенностью таких соединений является способность к образованию межмолекулярных водородных связей, приводящая к сближению краун-эфирных циклов в кристалле. Данный эффект может быть в дальнейшем использован для создания кристаллов с заранее заданными свойствами (*crystal design*).

Практическая значимость работы Полученные в ходе работы N -(тио)фосфорилированные тиомочевинны могут быть использованы в качестве катализаторов, экстрагирующих и маскирующих агентов в аналитической химии, компонентов ион-селективных электродов, синтонов для получения фосфорилированных гетероциклов и элементоорганических макроциклов.

В последнее время все больший интерес вызывают супрамолекулярные соединения, в состав которых входят строительные блоки, содержащие катионы металлов. Катион в этом случае выполняет функцию связующего и ориентирующего звена и, кроме того, является сильным электрофильным центром, участвующим во вторичных взаимодействиях макромолекулы. В этой связи представляет интерес создание соединений, содержащих в молекуле N -(тио)фосфорил(тио)мочевинные группировки в сочетании с макроциклическими группами или их открытоцепными аналогами. Способность 1,3-*N,S*-хелатов к образованию межмолекулярных водородных

связей позволяет использовать их в качестве строительного материала для сборки более сложных молекул.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации изложены в 4 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 металлоорганической 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).

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и 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 Минобрнауки РФ "Теоретическое и экспериментальное исследование взаимосвязи структуры и реакционной способности органических соединений фосфора различной координации, а также производных других непереходных элементов, и разработка на их 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-г2003Татарстан_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).

Структура работы. Работа изложена на 156 страницах, содержит 10 таблиц, 42 рисунка, 32 схемы и 147 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы.

В первой главе рассмотрены литературные данные о методах синтеза, строении и свойствах комплексов N-фосфорилированных амидов, мочевины и их ближайших аналогов с катионами Ni(II) и Pd(II).

Вторая глава посвящена обсуждению собственных результатов исследования комплексообразующих свойств N-(тио)фосфорилтиомочевины с катионами Ni(II), Pd(II). Обсуждаются данные, полученные с помощью методов ИК, ЯМР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА), масс-спектрометрии электронного удара и MALDI. Особенности строения и свойств полученных комплексов сравниваются с имеющимися в литературе сведениями.

Третья глава содержит описание проведенных экспериментов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Опубликовано большое количество работ, посвященных комплексообразованию N-фосфорилированных амидов и мочевины общей формулы $RC(X)NHP(Y)R'_2$ с катионами d-металлов, в частности с катионами VIIIb группы Периодической системы. Однако, подавляющее большинство из них посвящено соединениям, содержащим одинаковые донорные атомы X и Y. Для комплексов катионов VIIIb группы X и Y - это чаще всего атомы серы.

Известно, что анионы тиофосфорилированных тиомочевины и тиоамидов всегда взаимодействуют с двухвалентными катионами d-металлов VIIIb-группы бидентатно, посредством атомов серы тиофосфорильной и тиокарбонильной групп.

Ранее в нашей научной группе на большом числе примеров было показано, что для соединений общей формулы $RC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ практически во всех случаях удается выделить в чистом виде устойчивые хелаты состава ML_2 ($M(II) = Co(II), Zn(II), Cd(II)$), содержащие тетраэдрический узел MO_2S_2 .

Данная диссертационная работа содержит данные о синтезе и строении ряда комплексов катионов Ni(II) и Pd(II) с производными тиомочевины общей формулы $RR'NC(S)NHP(Y)(OPr-i)_2$ ($Y = O, S$).

Комплексы N-диизопропоксифосфорил-N'-фенилтиомочевины $PhNHC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ (1) с катионами Ni(II) и Pd(II).

На примере тиомочевины **1** нами впервые была обнаружена координация катионов Ni(II) и Pd(II) через атомы серы тиокарбонильной группы и азота фосфориламидного фрагмента с образованием комплексов состава ML_2 (Схема 1). Полученные комплексы исследованы методами ИК, ЯМР ($^1H, ^{31}P$) спектроскопии, проведен рентгеноструктурный анализ. Состав комплексов **2** и **3** подтвержден элементным анализом.

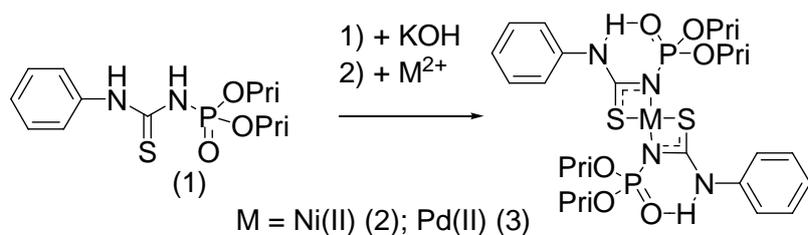


Схема 1

В соответствии с данными РСА катион металла в комплексах **2** и **3** имеет плоскоквадратное окружение с *транс*-расположением лигандов.

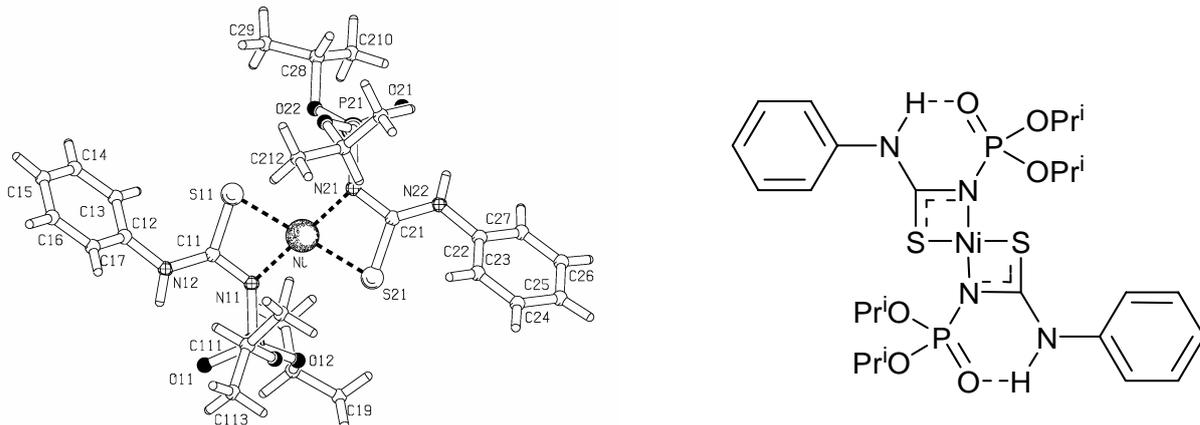


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса никеля (**2**) в кристалле.

Можно предположить три причины преимущественного образования 1,3-*N,S*-хелатов:

1) Делокализация отрицательного заряда в тиаомидном фрагменте происходит намного эффективнее чем в пентаде C(S)NP(O). В последнем случае сопряжение будет затруднено благодаря присутствию в цепи атома фосфора.

2) 1,3-*N,S* изомер является лигандом более сильного поля, чем 1,5-*O,S* изомер, что в случае плоскоквадратных комплексов катионов Ni и Pd дает дополнительный выигрыш в энергии.

3) Влияние внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей 1,3-*N,S* изомер.

Подтвердить выдвинутые предположения нам помогли квантовохимические расчеты, проведенные с использованием программы *Prigoda* методом DFT PBE/SBK (данная часть работы выполнена в сотрудничестве с асп. Гариповым Р.Р. и к.х.н. Штырлином В.Г.). Используемый метод позволил установить, что *транс*-1,3-*N,S*-изомеры комплексов никеля(II) и палладия(II) характеризуются минимумом энергии по сравнению с *транс*-1,5-*O,S*- и *цис*-1,5-*O,S*-изомерами. Расчетные длины связей и валентные углы находятся в хорошем соответствии с данными рентгеноструктурного анализа.

Используемый метод позволяет также приблизительно оценить вклад внутримолекулярных водородных связей в образование 1,3-*N,S*-хелата. Для исключения P=O...HN взаимодействия проведен расчет энергии конформера (B) (Схема 2), полученного путем принудительного поворота фосфорильной

группы на 60 градусов относительно P-N связи. Полученные данные свидетельствуют о том, что разрыв двух водородных связей приводит к повышению энергии системы более чем на 40 кДж/моль.

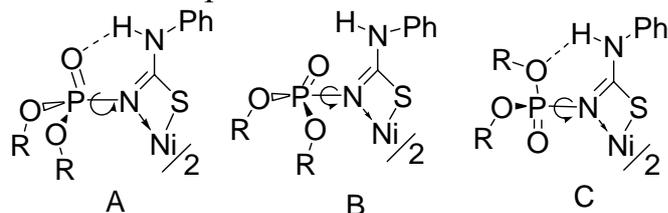


Схема 2

Комплексы N-диизопропоксифосфорил-N'-(R)-тиомочевин RC(S)NHP(O)(OPr-i)₂ (4 - 11) с катионами Ni(II) и Pd(II).

С целью экспериментальной проверки предположения о значительном вкладе внутримолекулярной водородной связи в стабилизацию 1,3-N,S хелатов нами было проведено сравнительное исследование строения комплексов Ni(II) и Pd(II) с N-фосфорилированными тиомочевинами (Схема 3), содержащими первичный (9) и вторичный (4 - 8) или третичный (10, 11) атомы азота у фрагмента C(X)NHP(O)(OPr-i)₂.

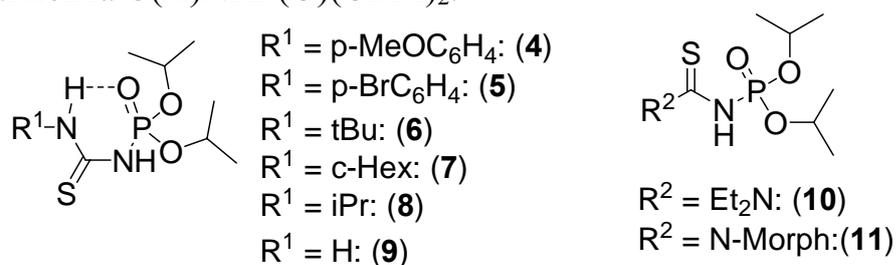


Схема 3

Реакцией калиевых солей тиомочевин 4 – 7, 9 с Ni(NO₃)₂ в среде водного этанола были получены комплексы состава NiL₂ (Схема 4). Состав комплексов установлен методом масс-спектрометрии электронного удара и подтвержден элементным анализом. На основании данных ИК и ЯМР ¹H, ³¹P спектроскопии установлено, что в хелатах 12 - 16 в кристаллической фазе и в растворе реализуется 1,3-N,S-координация с плоскоквадратным окружением атома никеля. Для тиомочевин 10, 11 в указанных условиях нам не удалось выделить индивидуальных продуктов комплексообразования. Уширение и смещение сигналов в спектрах ¹H ЯМР и невозможность зафиксировать при комнатной температуре сигналы ядер фосфора образовавшихся комплексов, свидетельствуют о присутствии в растворе смеси комплексных форм никеля, находящихся в состоянии химического обмена.

Комплексы палладия(II) были получены реакцией калиевых солей фосфорилированных тиомочевин 8 - 11 с хлоридом бис-бензонитрил палладия (II) в среде водный этанол - ацетонитрил. Полученные комплексы состава PdL₂ представляют собой оранжевые кристаллы, растворимые в большинстве органических растворителях, нерастворимые в гексане. Полученные

соединения охарактеризованы методами ИК и ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии, масс-спектрометрии электронного удара, состав подтвержден элементным анализом. Сравнительный анализ спектральных характеристик полученных комплексов позволил установить, что в хелатах **17**, **18** центральный ион находится в плоскоквадратном окружении PdN_2S_2 , тогда как в комплексах **19**, **20** реализуется 1,5-*O,S*-координация тиомочевинного лиганда (Схема 5).

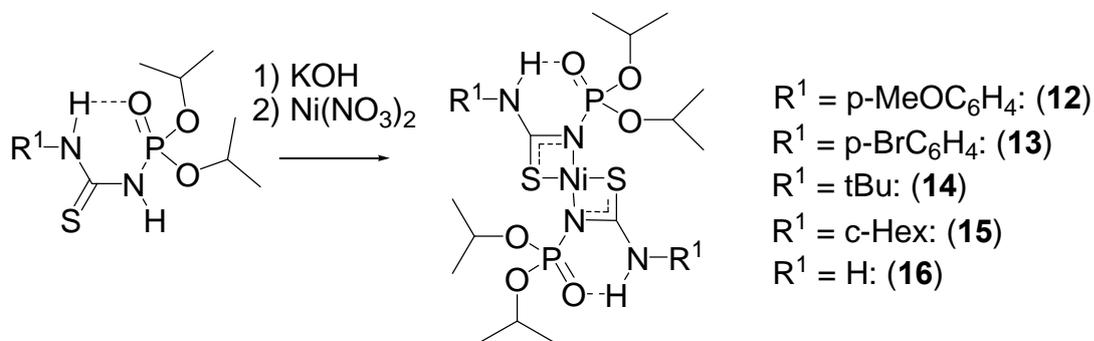


Схема 4

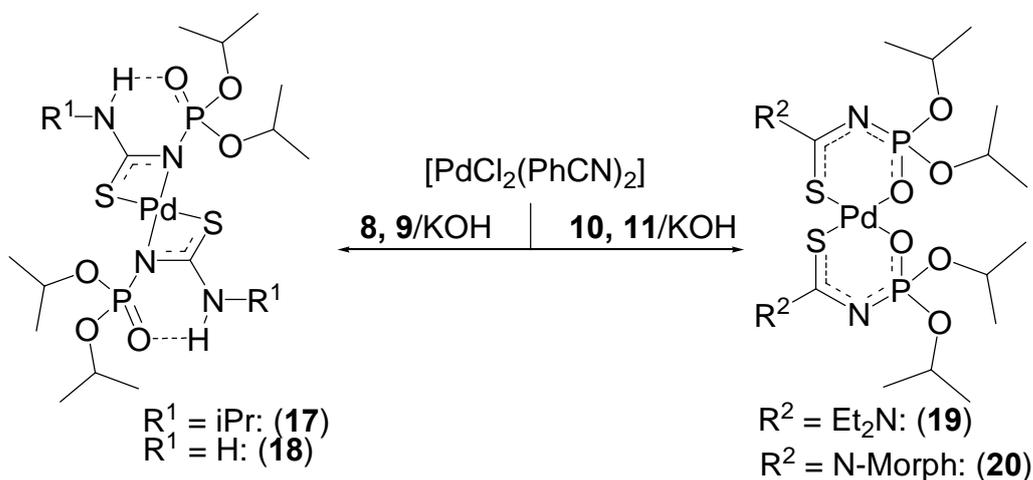


Схема 5

Строение четырех транс-1,3-*N,S*-хелатов **12**, **13**, **14**, **17** и одного цис-1,5-*O,S*-хелата **20** в кристалле подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

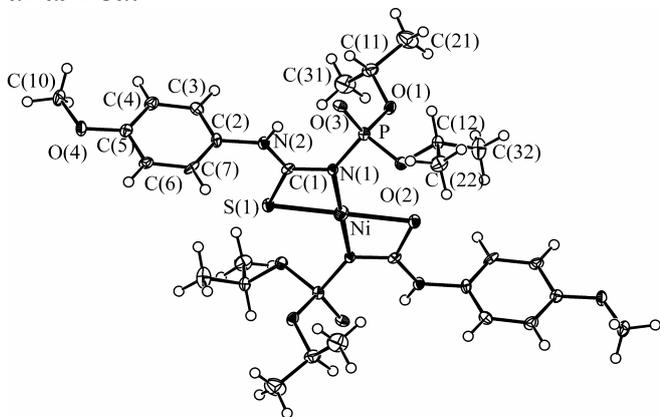


Рис. 2. Кристаллическая структура комплекса **12**

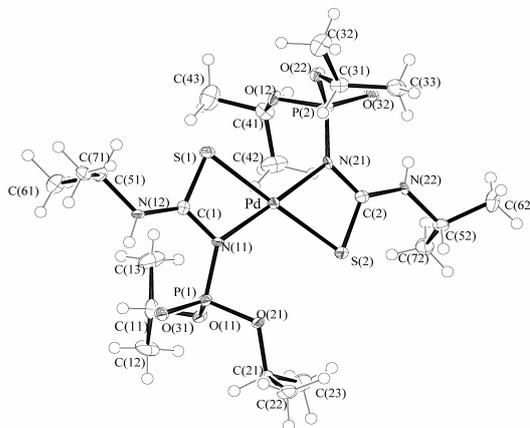


Рис. 3. Кристаллическая структура комплекса **17**

Нами установлено, что 1,3-*N,S*-хелаты имеют ряд отличительных спектральных характеристик, позволяющих отличить их от 1,5-*O,S*-комплексов. Проведено сравнение спектральных данных для комплексов Ni(II) и Pd(II) с 1,5-*O,S*-хелатами тех же лигандов с катионами Zn(II) [Соколов Ф. Д., Сафин Д. А., Забиров Н. Г., Зотов П. В., Черкасов Р. А // Журн. общ. химии. - 2005.- Т. 75, Вып.12. - С. 2009-2017.].

1) Надежным критерием можно считать величину смещения полосы поглощения группы PO в ИК-спектрах. В 1,5-*O,S*-хелатах это значение лежит в интервале 100-110 см⁻¹, тогда как у 1,3-*N,S*-аналогов значение не превышает 4-20 см⁻¹.

2) Благодаря образованию внутримолекулярных водородных связей NH...O=P полоса валентных колебаний NH группы в ИК-спектрах у 1,3-*N,S*-соединений находится в области меньших частот по сравнению с 1,5-*O,S*-хелатами.

3) Сигналы ядер фосфора в ³¹P ЯМР спектрах 1,5-*O,S*-хелатов испытывают большой слабопольный сдвиг при комплексообразовании по сравнению с 1,3-*N,S*-комплексами относительно сигналов исходных лигандов.

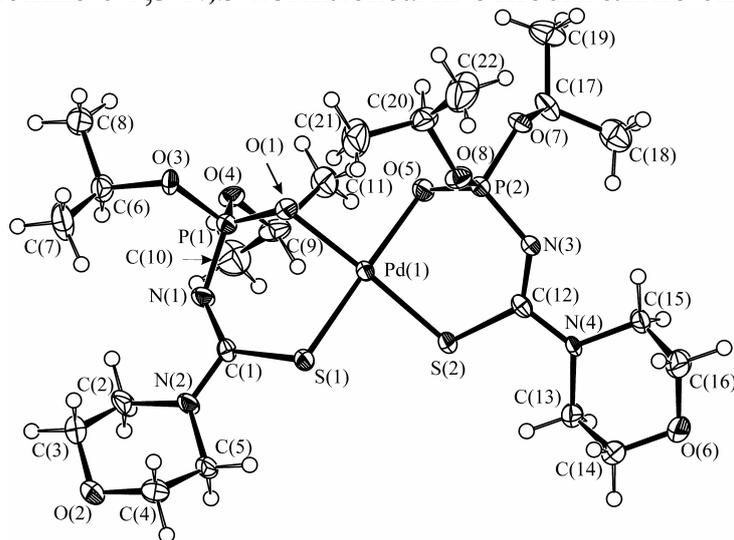


Рис. 4. Кристаллическая структура комплекса 20

Комплекс никеля с тиомочевинной *i*-PrNHC(S)NHP(O)(OPr-*i*)₂ (8).

Синтез комплекса Ni(II) с тиомочевинной **8** привел к интересным результатам. Из реакционной смеси были выделены кристаллы светло-фиолетового цвета, которые по данным элементного анализа и ЯМР-спектроскопии имеют состав NiL₂*2HL (**21**) (Схема 6). Необходимо отметить, что данный комплекс был получен после многочисленных перекристаллизаций из бензола и хлористого метилена. Исследование комплекса методом рентгеноструктурного анализа (рис. 5) показало, что анионные формы лигандов связаны с катионом Ni(II) посредством атомов серы тиокарбонильной группы и атомом фосфориламидного азота (1,3-*N,S*-тип). Необычным является то, что нейтральные лиганды в соединении **21** не связаны с анионом металла, а удерживаются во внешней сфере посредством водородных связей.

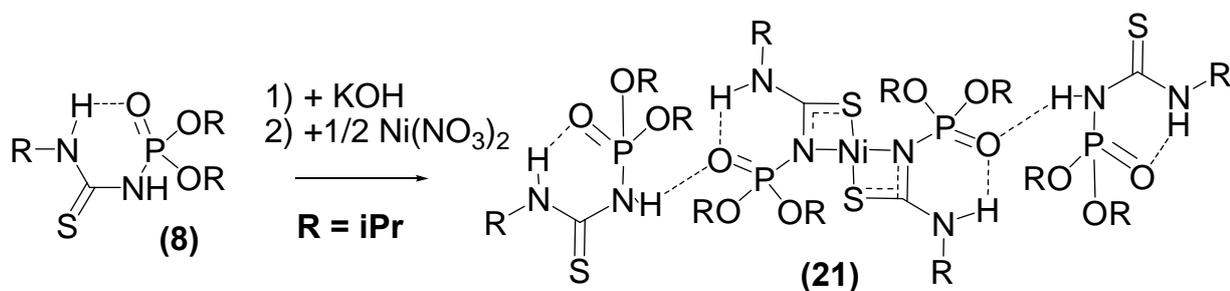


Схема 6

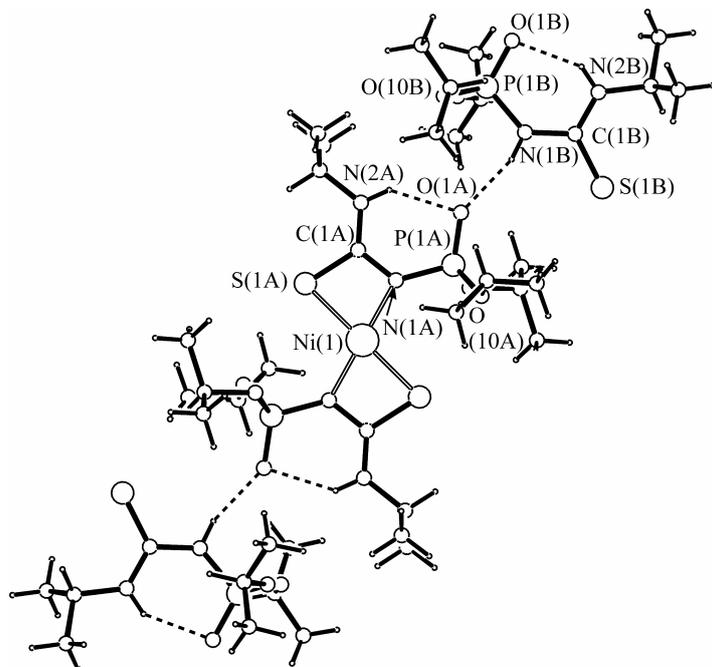


Рис. 5. Молекулярная структура и водородные связи в комплексе 21

Комплексы Ni(II) и Pd(II) с фосфорилированной тиомочевинной 22, содержащей фрагмент бензо-15-краун-5.

Сочетание в одной молекуле краун-эфирного и N-(тио)фосфорилтиомочевинного фрагмента RR'NC(S)NHP(Y)R''₂ открывает большие возможности для синтеза супрамолекулярных соединений, содержащих металлокомплексные фрагменты. Катион металла в составе таких соединений выступает в роли связующего фрагмента, влияющего на взаимное расположение краун-эфирных заместителей, и, кроме того, является дополнительным электрофильным центром связывания.

В рамках данной работы нами впервые синтезированы координационные соединения Ni(II) и Pd(II) с мочевиной 22, содержащей фрагмент бензо-15-краун-5, в которых фрагмент 1,3-N,S-хелата выступает в роли соединительного мостика между двумя краун-эфирными циклами (Схема 7). Важной особенностью таких комплексов является способность к образованию межмолекулярных водородных связей в кристалле (Рис.7, А), приводящая к сближению краун-эфирных циклов. Расстояние между противоположными атомами эфирного кислорода не превышает 4.1-4.5 Å (Рис.7,

Б). Данный эффект может быть в дальнейшем использован для создания кристаллов с заранее заданными свойствами (crystal design).

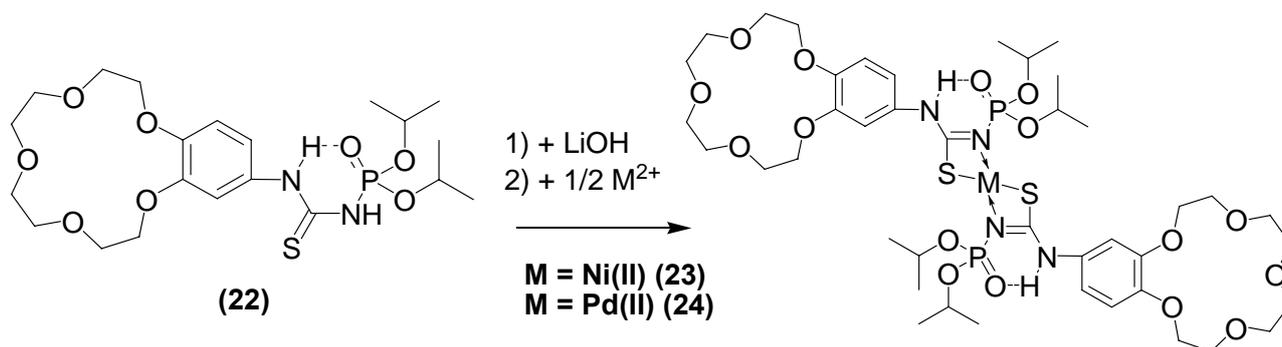


Схема 7

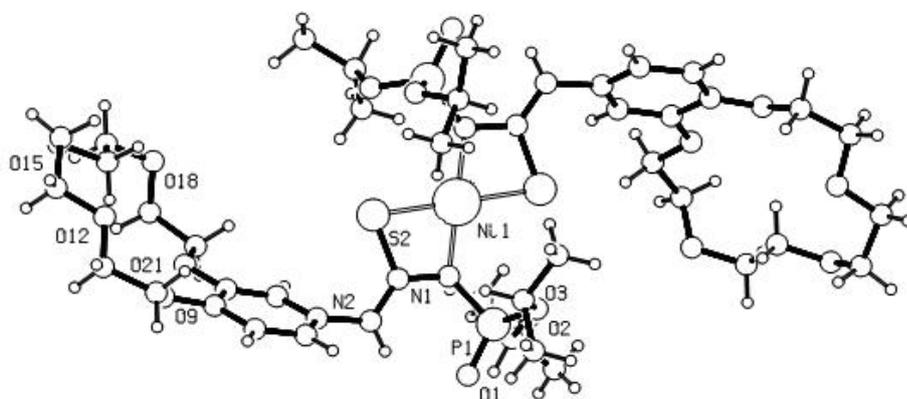


Рис. 6. Кристаллическая структура комплекса 23

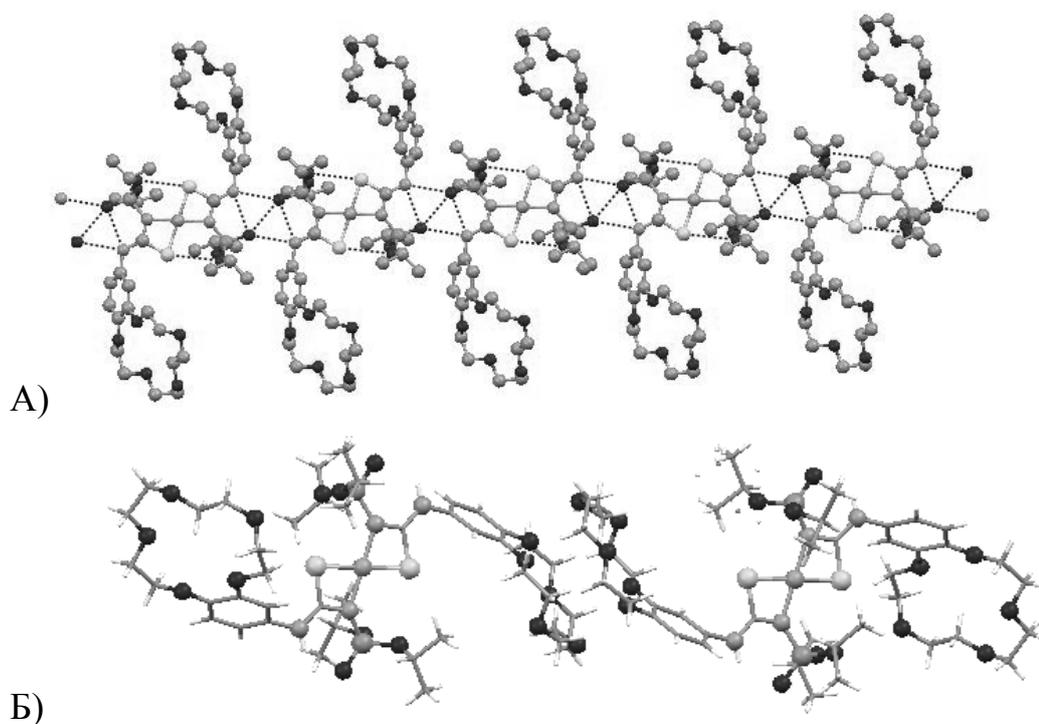


Рис. 7. Водородные связи (А) и взаимная ориентация краун-эфирных молекул (Б) в кристалле комплекса 23

Комплекс Ni(II) с тиофосфорилированной тиомочевинной 25, содержащей фрагмент пиридина.

Производные пиридина находят широкое использование в качестве лигандов, способных эффективно связывать катионы d-металлов. Представлялось интересным объединить α -аминопиридиновый и N-(тио)фосфорилтиомочевинный фрагменты в одной молекуле. В случае успеха мы ожидали получить лиганды, способные связывать катионы d-металлов несколькими различными способами, что, в свою очередь, открывает новые пути синтеза гетероядерных комплексов разных по природе металлов или гетероядерных комплексов катионов одного металла в разных степенях окисления. Кроме того, введение к N-тиоациламидо(тио)фосфатному фрагменту групп, способных к координации с катионами металлов, может заметно изменить координационное поведение N-(тио)фосфорилированных тиомочевин.

При взаимодействии калиевой соли тиомочевинной 2- $\text{PyNHC(S)NHP(S)(OPr-i)}_2$ **25** с нитратом никеля в водно-спиртовой среде получен комплекс **26** состава ML_2 .

Рентгеноструктурный анализ кристаллов, выпавших в осадок при образовании комплекса в реакционной смеси, показал, что катион никеля в комплексе **26** находится в необычном NiN_4S_2 окружении. В этом соединении, впервые для хелатных комплексов N-тиофосфорилированных тиомочевин общей формулы $\text{RNHC(S)NHP(S)(OR)}_2$, атом серы тиокарбонильной группы не принимает участие в координации с катионом металла. Причиной такого неожиданного изменения региоселективности образования координационных связей является присутствие в составе лиганда нуклеофильного пиридинового фрагмента. Можно предположить, что стабилизации данного изомера способствует удаление хелата из реакционной смеси из-за его низкой растворимости.

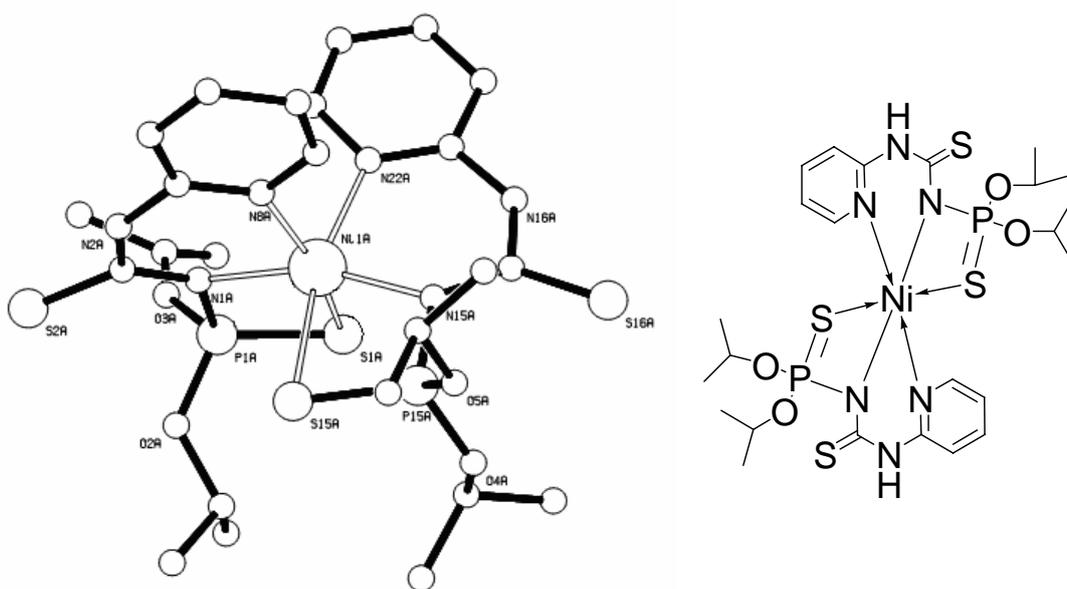


Рис. 8. Кристаллическая структура комплекса **26**

Взаимодействие 1,3-*N,S*-хелатов никеля с донорными лигандами.

Ненасыщенность координационного окружения MN_2S_2 открывает возможности для синтеза широкого ряда гетеролигандных комплексов. Это может быть достигнуто путем взаимодействия таких комплексов с различными донорными агентами. Разнообразие вариантов структуры доноров открывает широкие перспективы для синтеза супрамолекулярных агрегатов с заранее заданными свойствами. Нам представлялось интересным исследовать поведение бидентатных 1,4-доноров, таких как 1,10-фенантролин (**Phen**) и 2,2'-бипиридил (**Bip**) в реакциях с 1,3-*N,S*-хелатами Ni(II).

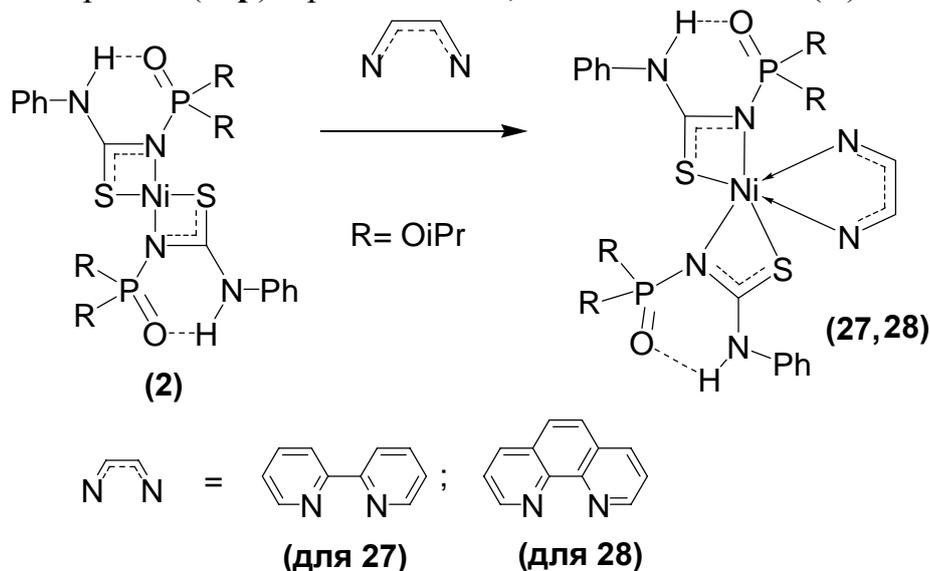


Схема 8

Взаимодействие комплекса $Ni[PhNHC(S)NP(O)(OPr-i)_2]_2$ **2** с бипиридилом и фенантролином проводилось в среде абсолютного хлористого метилена. Были выделены кристаллы зеленого цвета. Данные элементного анализа свидетельствуют об образовании аддуктов состава $[NiL_2 \cdot Bip]$ **27** и $[NiL_2 \cdot Phen]$ **28**.

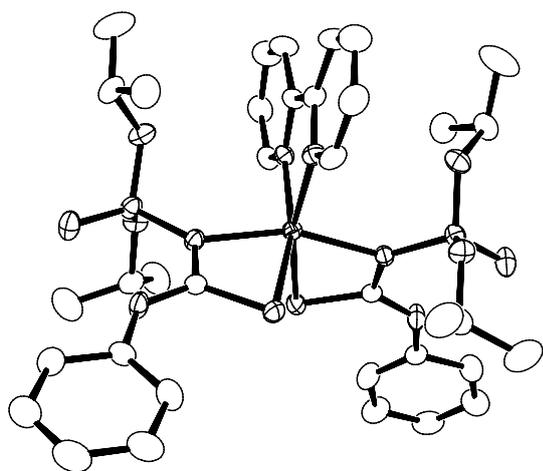


Рис. 9. Кристаллическая структура комплекса 27 (атомы водорода не указаны) ядро NiN_4S_2 .

Сравнительный анализ ИК-спектров исходного лиганда **1**, комплекса никеля **2** и образовавшихся аддуктов **27** и **28** подтверждает сохранение хелатного ядра NiL_2 с сохранением способа координации лиганда (1,3-*N,S*-хелат).

Для комплекса **27** проведен рентгеноструктурный анализ. По данным PCA комплекс **27** имеет

Координационный полиэдр катиона никеля в комплексах **26** и **27** имеет близкую геометрию и может быть приближенно описан как искаженная тетрагональная бипирамида, характеризующаяся цис-расположением атомов серы в экваториальной плоскости MN_2S_2 .

Примечательно, что факторы, стабилизирующие 1,3-*N,S*-изомер в плоскоквадратных комплексах никеля (II), сохраняют свое влияние и в этом случае.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что тиомочевины общей формулы $RNHC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$, где $R = Ar, Alk$, образуют с катионами Ni(II) и Pd(II) четырехчленные хелатные циклы с необычной 1,3-*N,S*-координацией анионов лигандов.
2. Анализ УФ спектров полученных соединений в сочетании с квантово-химическими расчетами методом DFT показал, что одной из причин реализации 1,3-*N,S*- вместо 1,5-*O,S*-координации является сильное поле сопряженных 1,3-*N,S*-лигандов, приводящее к выигрышу в энергии образования плоскоквадратных комплексов Ni(II) и Pd(II) по сравнению с 1,5-*O,S*-изомерами.
3. Впервые показано, что для лигандов общей формулы $RR'NC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ необходимым условием стабилизации 1,3-*N,S*-хелатов является образование внутримолекулярной водородной связи $P=O \cdots HNR$ типа ($R = Alk, Ar; R' = H$). Если водородное связывание в лиганде невозможно ($R = R' = Alk$), происходит дестабилизация комплексов Ni(II) и смена координации на 1,5-*O,S*-тип для комплексов Pd(II).
4. Установлено, что в гетеролигандных комплексах шестикординированного катиона Ni(II) общей формулы $[Ni(\mathbf{B})\{PhNHC(S)NP(O)(OPr-i)_2\}_2]$, где $\mathbf{B} = 1,10$ -фенантролин, 2,2'-бипиридил, сохраняется 1,3-*N,S*-координация аниона лиганда.
5. Сравнительный анализ ЯМР спектров тиомочевин, содержащих 2-аминопиридиновый фрагмент $RNHC(S)NHP(X)(OPr-i)_2$ ($R =$ пиридин-2-ил), показал, что независимо от природы фосфорного заместителя ($X = O, S$), в растворе $CDCl_3$ реализуется внутримолекулярная водородная связь $(Py)N \cdots H-N(P)$.
6. Показано, что анион тиомочевины 2- $PyNHC(S)NHP(S)(OPr-i)_2$, содержащий фрагмент 2-аминопиридина, ведет себя в комплексе Ni(II) как тридентатный лиганд, образуя координационные связи посредством донорных атомов азота пиридинового фрагмента и $NP(S)$ -группы, а также атома серы тиофосфорильной группы. В этом соединении впервые для внутрикомплексных хелатов *N*-тиофосфорилированных тиомочевин общей формулы $RNHC(S)NHP(S)(OR')_2$ не зафиксировано участие в координации с катионом металла атома серы. Причиной такого неожиданного изменения региоселективности образования координационных связей является присутствие в составе лиганда нуклеофильного пиридинового фрагмента.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Sokolov F. D. Coordination diversity of *N*-phosphoryl-*N'*-phenylthiourea (LH) towards Co^{II}, Ni^{II} and Pd^{II} cations: Crystal structure of ML₂-*N,S* and ML₂-*O,S* chelates / F. D. Sokolov, N. G. Zabirov, L. N. Yamalieva, V. G. Shtyrlin, R. R. Garipov, V. V. Brusko, A. Yu. Verat, S. V. Baranov, P. Mlynarz, T. Glowiak, H. Kozlowski // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – V. 359, N. 7. - P. 2087-2096.
2. Баранов С. В. Синтез и строение *N*-тиофосфорилтиомочевины, содержащей фрагмент 2,6-диаминопиридина / С. В. Баранов, Ф. Д. Соколов, Б. И. Хайрутдинов, Н. Г. Забиров, Р. А. Черкасов // *Ж. общ. химии.* – 2007. – Т. 77, № 3. – С. 521-522.
3. Sokolov F. D. The influence of the intramolecular hydrogen bond on the 1,3-*N,S*- and 1,5-*O,S*-coordination of *N*-phosphoryl-*N'*-(*R*)-thioureas with Ni(II) and Pd(II) / F. D. Sokolov, S. V. Baranov, D. A. Safin, F. E. Hahn, M. Kubiak, T. Pape, M. G. Babashkina, N. G. Zabirov, J. Galezowska, H. Kozlowski, and R. A. Cherkasov // *New J. Chem.* – 2007. in press DOI: 10.1039/b702896b
4. Sokolov F. D. Unusual structure of *N*-phosphoryl-*N'*-isopropylthiourea chelate with the nickel(II) cation / F. D. Sokolov, S. V. Baranov, N. G. Zabirov, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, B. I. Khairutdinov, R. A. Cherkasov // *Mendeleev Commun.* – 2007. – V. 17. N. 4. P. 222 – 223.
5. Баранов С. В. Синтез и комплексообразующие свойства *N*-тиоацетиламидофосфатов RC(S)NHP(O)(OPr-*i*)₂ / С. В. Баранов, Ф. Д. Соколов, А. Ю. Вэрат, Д. А. Сафин, Д. Б. Криволапов // в сб. тез. докл. IV Всероссийской конференции молодых учёных «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Саратов, 2003. - С. 56-56.
6. Сафин Д. А. Синтез и редокс свойства комплексов *N*-тиоацетиламидофосфатов RC(S)NHP(O)(OPr-*i*)₂ с катионом Co(II) / Д. А. Сафин, Ф. Д. Соколов, С. В. Баранов, А. Ю. Вэрат, М. П. Кутырева, Д. Б. Криволапов // В сб. тез докл. IV Всероссийской конференции молодых учёных «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Саратов, 2003. – С. 107.
7. Соколов Ф. Д. Конкурентная координация в комплексах *N*-тиоацетиламидофосфатов / Ф. Д. Соколов, Н. Г. Забиров, Л. Н. Ямалиева А. Ю. Вэрат, В. В. Брусско, С. В. Баранов, Д. А. Сафин, Д. Б. Криволапов, И. А. Литвинов, Р. А. Черкасов // В Сб. тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 21 -26 сентября 2003 г. - Казань, 2003. – Т. 2. - С. 271.
8. Sokolov F. D. Competing Coordination of Ambidental *N*-Thioacylamidophosphates RC(S)NHP(O)(OPr-*i*)₂ in Complexes with VIIIb Group Cations / F. D. Sokolov, N. G. Zabirov, L. N. Yamalieva, A. Yu. Verat, V.V. Brusko, S.V. Baranov, D. A. Safin, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov // В Сб. тез. докл. XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Киев, 10 - 13 июня 2003 г. - Киев, 2003. – С. 176-177.
9. Sokolov F. D. Ambidental prorerties of *N*-thioacylamidophosphates

- RC(S)NHP(O)(OPr-i)₂ in complexes with VIIIb group cations / F. D. Sokolov, N. G. Zabirov, L. N. Yamalieva, A. Yu. Verat, V.V. Brusko, S.V. Baranov, D. A. Safin, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov // Abstr. Pap. Internat. Symposium "Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry", Moscow, May 18-23, 2003. - Moscow, 2003. – P. 177.
10. Сафин Д.А. Синтез и редокс свойства N-тиоациламинофосфатов RC(S)NHP(O)(OPr-i)₂ с катионом Co(II) / Д.А.Сафин, М.Г.Бабашкина, С.В.Баранов // Республиканский конкурс научных работ среди студентов на соискание премии имени Н. И. Лобачевского: Тезисы докладов, 2004. – Казань, 2004. – Т. 1. – С. 39–40.
 11. Баранов С.В. Новый пример амбидентатной 1,3-S,N- vs. 1,5-S,O-координации N-тиоациламинофосфатов с катионом Ni(II) / С.В.Баранов, Д.А.Сафин, Ф.Д.Соколов, В.Г.Штырлин, Л.Н.Ямалиева, Б.И.Хайрутдинов, А.Ю.Вэрат, В.В.Брусско, Д.Б.Криволапов, Ю.К.Синяшина, И.А.Литвинов, Р.А.Черкасов, Н.Г.Забиров // Тез. докл. VII Молод. научн. школы-конф. по орг. химии. Екатеринбург, 2004. – С. 21.
 12. Sokolov F.D. A New Example of the Competitive 1,3-S,N- vs. 1,5-S,O-coordination of N-thioacylamidophosphate Ligands with Ni(II) Cation / F.D.Sokolov, N.G.Zabirov, S.V.Baranov, D.A.Safin, V.G.Shtyrlin, L.N.Yamaliev, B.I.Khairutdinov, A.Y.Verat, V.V.Brusko, Y.K.Sinyashina, D.B.Krivolapov, I.A.Litvinov // Abstr. of 16th International conference on Phosphorus Chemistry. Birmingham, UK, 4–9 July, 2004. – P. 147.
 13. Бабашкина М.Г. Амбидентатная 1,5-S,S'- vs. 1,5-S,N-координация N-тиофосфорил-N'-6-аминопиридин-2-ил-тиомочевины с катионом меди(I) / М.Г.Бабашкина, С.В.Баранов, А.А.Костин, Ф.Д.Соколов, Б.И.Хайрутдинов, Л.Н.Ямалиева, Р.А.Черкасов, Н.Г.Забиров // Тез. докл. VII Молод. научн. школы-конф. по орг. химии. Екатеринбург, 2004. – С. 20.
 14. Sokolov F. D. Competing 1,5-S,S'- vs. 1,5-S,N- coordination of N-thiophosphoryl-N'-6-aminopyridine-2-yl-thiourea / F.D.Sokolov, S.V.Baranov, M.G.Babashkina, A.A.Kostin, B.I.Khairutdinov, L.N.Yamaliev, N.G.Zabirov, R.A.Cherkasov // Abstr. of Int. Conf. Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS), Russian Academy of Sciences "Modern trends in organoelement and polymer chemistry". Moscow, Russia, May 30 - June 4, 2004. – P. 139.
 15. Sokolov F. D., New N-thioacylamidothiophosphate Complexes with Cu(I) Cation / N.G.Zabirov, M.G.Babashkina, S.V.Baranov, L.N.Yamaliev, B.I.Khairutdinov, V.V.Brusko, D.B.Krivolapov, Y.K.Sinyashina, I.A.Litvinov // Abstr. of 16th International conference on Phosphorus Chemistry. Birmingham, UK, 4–9 July, 2004. – P. 148.
 16. Бабашкина М. Г. Амбидентатная 1,5-S,S'- vs. 1,5-S,N-координация N-тиофосфорил-N'-6-аминопиридин-2-ил-тиомочевины с катионом меди(I) / М.Г.Бабашкина, С.В.Баранов, А.А.Костин, Ф.Д.Соколов, Б.И.Хайрутдинов, Л.Н.Ямалиева, Р.А.Черкасов, Н.Г.Забиров // Тез. докл.

- IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». , Казань, Россия, 16–17 марта, 2004. - С. 14.
17. Баранов С. В. Новый тип координации N-тиофосфорилтиомочевин с катионом Ni(II) / С.В.Баранов, А.А.Костин, Ф.Д.Соколов, Б.И.Хайрутдинов, Л.Н.Ямалиева, Р.А.Черкасов, Н.Г.Забиров // Тез. докл. IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». , Казань, Россия, 16–17 марта, 2004. - С. 16.
18. Баранов С. В. Взаимодействие N-Фосфорил-N'-изопропилтиомочевин с катионом Ni(II) / С.В. Баранов, Ф.Д. Соколов, Д.А. Сафин, Л.Н. Ямалиева, Б.И. Хайрутдинов, Д.Б. Криволапов, Ю.К. Синяшина, И.А. Литвинов, Р.А. Черкасов, Н.Г. Забиров // Тез. докл. IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». , Казань, Россия, 16–17 марта, 2004. – С. 15.
19. Баранов С. В. N-тиофосфорилтиомочевина, содержащая 2,6-диаминопиридиновый фрагмент / С.В.Баранов, А.А.Костин, Ф.Д.Соколов, Б.И.Хайрутдинов, Л.Н.Ямалиева, Р.А.Черкасов, Н.Г.Забиров // Тез. докл. VII Молод. научн. школы-конф. по орг. химии. Екатеринбург, 2004. – С. 276.
20. Baranov. S. V. A competitive 1,3-S,N- vs. 1,5-S,O-coordination of N-thioacylamidophosphate ligands with Ni(II) and Pd(II) cations / Baranov. S.V., Sokolov F.D., Zabirov N.G., Verat A.Yu., Brusko V.V., Khairutdinov B.I. Krivolapov D.B., Litvinov I.A. // Abstracts of the First International Symposium "Advances in Science for Drug Discovery". - Moscow-Kiji-Valaam-St. Petersburg, 2005. - P. 47.
21. Baranov S. V. N-Thioacylamidophosphate complexes with Ni(II) and Pd(II) cations / Baranov S.V., Babshkina M.G., Sokolov F.D., Zabirov N.G., Kostin A.A., Yamaliev L.N., Cherkasov R.A. // Abstracts of the 17th International Conference on Phosphorus Chemistry. - Kazan (Russia), 2005.